

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Л. В. ПИСАРЖЕВСКОГО

Ю. И. БРАТУШКО

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ



ПЕРЕХОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ
С МОЛЕКУЛЯРНЫМ
КИСЛОРОДОМ

КИЕВ НАУКОВА ДУМКА 1987

Координационные соединения $3d$ -переходных металлов с молекулярным кислородом / Братушко Ю. И.— Киев : Наук. думка, 1987.— 168 с.

Обобщены и обсуждены результаты исследований в области химии синтетических переносчиков и активаторов молекулы кислорода — координационных соединений $3d$ -переходных металлов. Соединения рассматриваются как модели природных переносчиков молекулярного кислорода. Приведены современные представления о физико-химических свойствах, электронной и геометрической структурах и реакционной способности комплексов $3d$ -переходных металлов, содержащих молекулу кислорода. Предлагается классификация реакций оксигенированных комплексов переходных металлов и охарактеризованы аспекты их практической значимости.

Для научных работников, преподавателей вузов, аспирантов, студентов старших курсов химических и биологических специальностей.

Ил. 21. Табл. 31. Библиогр.: с. 149—166 (360 назв.).

Ответственный редактор
К. Б. ЯЦИМИРСКИЙ

Рецензенты
С. В. ВОЛКОВ, Л. П. ТИХОНОВА

Редакция химической литературы

Некоторые координационные соединения переходных металлов в низких степенях окисления способны обратимо связывать молекулу кислорода. Эти соединения, называемые синтетическими переносчиками кислорода, могут служить моделями активных центров в сложных биологических соединениях (гемоглобине, миоглобине, гемеритрине, гемоцианине, хлорокруорине, гемованадине). Активные центры связывания кислорода указанных природных соединений содержат ионы железа, меди, ванадия. Ближайшее окружение центрального иона металла природных переносчиков O_2 представляет собой гем, как в миоглобине или гемоглобине, или аминокислотные остатки, как в гемеритрине.

Окисление молекулярным кислородом, который транспортируют природные переносчики кислорода, различных субстратов в живых организмах служит основным источником энергии в процессах жизнедеятельности. Почти 90 % кислорода, поступающего в организм, используется в дыхательной цепи в качестве акцептора электронов. Выделяющаяся в результате окислительных процессов энергия эффективно расходуется на синтез аденозинтрифосфата. Можно считать [1], что при транспорте двух электронов вдоль дыхательной цепи изменение свободной энергии составляет 221,7 кДж, из которых более 213,4 кДж требуется для получения АТФ из АДФ. Остальные 10 % кислорода используются в окислительно-восстановительных реакциях, катализируемых оксидазами.

Восстановление O_2 в живых организмах в реакциях с различными субстратами катализируется оксидазами, восстанавливающими кислород до H_2O и H_2O_2 . По классификации Беннета [1], в число металлоферментов (оксидаз) входят диоксигеназы, включающие оба атома молекулярного кислорода в субстрат, и монооксигеназы, при действии которых один восстановленный атом кислорода присоединяется к субстрату, а второй — к ионам водорода и образует воду.

Известны металлоферменты, способные катализировать дальнейшие окислительно-восстановительные процессы с участием пероксид- и супероксид-ионов — продуктов частичного восстановления O_2 . Действие такого типа ферментов — каталаз — приводит к быстрому диспропорционированию пероксида водорода, а пероксидаз — к окончательному восстановлению пероксид-иона до воды. Открыта дисмутаза-

ная активность — способность катализировать диспропорционирование супероксид-иона [2—5].

Выяснение закономерностей, определяющих механизмы поглощения молекулярного кислорода его природными переносчиками и его утилизации, весьма затруднено из-за высокой молекулярной массы белковой части многих природных молекул. Решение проблем геометрического и электронного строения этих соединений и механизма их действия значительно облегчается при использовании простых модельных систем — комплексов переходных металлов с O_2 . В настоящее время исследовано большое количество таких комплексов, способных моделировать функции, а в некоторых случаях — и строение активного центра природных носителей O_2 . Изучение этих моделей с привлечением современных физических методов позволило в ряде случаев установить природу взаимодействия металлактивного центра с молекулой кислорода [6—29].

Близкими к природным переносчикам O_2 оказались комплексы металлов первого переходного ряда в низких степенях окисления (Mn (II), Fe (II), Co (II), Ni (II), Cu (I)). Они (особенно соединения Co (II)) способны обратимо оксигенироваться в водных растворах и имеют состав внутренней координационной сферы, аналогичный природным активным центрам. Так, смешанные аминокислотноимидазольные [29, 32, 35] и гистидинатные [30, 31, 33, 34] комплексы Co (II) моделируют функции и состав активного центра гемеритрина [36]. Оксигенированные комплексы металлов второго и третьего переходных рядов менее интересные модели природных переносчиков молекулярного кислорода. Они образуются в неводных средах и, как правило, содержат металл в степени окисления 0 или +1, что не находит аналогии в живой природе.

Весьма незначительна информация о реакционной способности координированного молекулярного кислорода в комплексах переходных металлов. Вместе с тем имеющиеся данные позволяют считать [15, 23, 157—161], что координированный молекулярный кислород во многих соединениях находится в активированном состоянии. Такие оксигенированные комплексы можно рассматривать в качестве моделей не только природных носителей O_2 , но и металлоферментов, катализирующих реакции окисления.

Интерес к активации координированного молекулярного кислорода вызван также возможностью образования короткоживущих интермедиатов в гомогенно-каталитических реакциях автоокисления. Особое значение для выяснения механизмов реакций представляют исследования реакционной способности O_2 в оксигенированном комплексе. Изучение реакций интермедиата позволяет представить сложный механизм гомогенно-каталитической реакции в виде отдельных стадий. Следовательно, соединения переходных металлов с O_2 играют важнейшую роль для моделирования биологических процессов, а также для выяснения механизма и поиска катализаторов окислительно-восстановительных процессов.

Однако роль комплексов переходных металлов с O_2 не ограничена чисто химическими, биологическими и медицинскими аспектами.

Они могут служить источниками чистого кислорода для различных технологических целей. Разработан способ получения запасов кислорода на основе бис-салицилидениминкобальта (II) [6, 8, 162, 356]. Основной его недостаток — необратимое окисление части переносчика кислорода в каждом цикле поглощения O_2 . Координационные соединения, способные связывать O_2 , могут служить индикаторами кислорода. Описан метод определения концентрации растворенного в воде кислорода с использованием такого типа комплексов Co (II) [163]. Соединения, способные присоединять и активировать O_2 , могут служить катализаторами реакций для получения промышленно важных продуктов [157, 161], катализаторами электровосстановления кислорода [306, 357], биологически активными препаратами [241, 358, 359], а также использоваться в системах очистки газов от примесей кислорода.

Современные знания о синтетических переносчиках молекулярного кислорода — координационных соединениях переходных металлов с O_2 — сформировались в результате многостороннего подхода к изучению свойств и строения этих комплексов. Разработаны методы синтеза соединений, изучались кинетика и термодинамика процессов оксигенации, электронная и геометрическая структуры соединений, что потребовало применения разнообразных физических методов исследования и в первую очередь электронной, рентгеноэлектронной, ИК- и резонансной рамановской спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, масс-спектрометрии. Наиболее широко перечисленные методы использовались для исследования свойств и строения комплексов кобальта с O_2 .

В задачи монографии входит оценка основных современных достижений в области химии координационных соединений $3d$ -переходных металлов с молекулярным кислородом — простых соединений, моделей природных переносчиков и активаторов кислорода, основанная на литературных данных и исследованиях автора. Описаны химические, физико-химические и биологические свойства простых частиц (молекулы кислорода, супероксид- и пероксид-ионов) и комплексов ионов металлов $3d$ -переходного ряда с O_2 . Основное внимание уделяется современным физическим методам изучения строения этих соединений, обсуждению электронной структуры комплексов и природы связи металл — молекула кислорода, а также эффектов взаимного влияния лигандов во внутренней координационной сфере.

В монографии подведены первые итоги в новой области химии синтетических переносчиков кислорода — химии координационных соединений, закрепленных на поверхности аэросила. Отдельно рассматривается новое развивающееся направление — реакции оксигенированных комплексов переходных металлов, предлагается способ их классификации, позволяющий найти аналогии с процессами превращения O_2 в живых организмах.

МОЛЕКУЛА КИСЛОРОДА, СУПЕРОКСИД- И ПЕРОКСИД-ИОНЫ, ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1.1. СТРОЕНИЕ И ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЫ КИСЛОРОДА, СУПЕРОКСИД- И ПЕРОКСИД-ИОНОВ

Молекула кислорода в газообразном, твердом и жидком состояниях парамагнитна и имеет довольно высокую энергию диссоциации (5,08 эВ). Из изменения энергетических характеристик частиц O_2 , O_2^- , O_2^{2-} [164] видно, что сродство к протону в ряду O_2 , O_2^- , O_2^{2-} возрастает в соотношении 1 : 4 : 6 (табл. 1.1).

В настоящее время известны [165] карты электростатических потенциалов молекулы кислорода, полученные методом *ab initio*. Выполнен достаточно полный квантовохимический расчет с использованием модели SESMO различных дикислородных частиц [166]. Если выбрать систему координат так, чтобы молекула кислорода располагалась вдоль оси z , то атомные орбитали $2s$ и $2p_z$ участвуют в образовании молекулярных орбиталей (МО) σ -типа: связывающих орбиталей $2\sigma_g$ и $3\sigma_g$ и разрыхляющих орбиталей $2\sigma_u$ и $3\sigma_u$. Атомные орбитали кислорода $2p_x$ и $2p_y$ участвуют в дважды вырожденных МО π -типа: связывающей $1\pi_u$ и разрыхляющей $1\pi_g$. В табл. 1.2 приведены характеристики трех возможных состояний молекулы кислорода, а для O_2^- и O_2^+ — только основного состояния. Молекула кислорода в основном состоянии (${}^3\Sigma_g^-$) парамагнитна, так как два электрона с параллельными спинами размещаются на дважды вырожденной молекулярной орбитали $1\pi_g$. В состоянии ${}^1\Sigma_g^+$ ее $1\pi_{g,x}$ и $1\pi_{g,y}$ -орбитали заселены двумя электронами с антипараллельными спинами. В состоянии ${}^1\Delta_g$ молекула кислорода диамагнитна и содержит два спаренных электрона на одной из молекулярных орбиталей $1\pi_{g,x}$ или $1\pi_{g,y}$. Основное состояние O_2 (${}^3\Sigma_g^-$) имеет наименьшую энергию по сравнению с остальными состояниями (см. табл. 1.2). На связывающих орбиталях на четыре электрона больше, чем на разрыхляющих орбиталях. Удаление одного электрона с разрыхляющей орбитали $1\pi_g$ увеличивает эту разницу до пяти электронов, что приводит к упрочнению связи кислород — кислород. Такая грубая корреляция подтверждается сравнением энергии диссоциации O_2 (5,08 эВ) и O_2^+ (6,48 эВ) [167], а также соответствующих длин связей (табл. 1.3).
Интересно отметить, что прибавление одного электрона при переходе $O_2^+ \rightarrow O_2 \rightarrow O_2^-$ значительно изменяет заселенность p -орбиталей кислорода, участвующих в образовании π -связи (см. табл. 1.2).

Проведены квантовохимические расчеты молекулы кислорода по методу МО ССП [37, 38], а также с использованием полуэмпирических методов CNDO и INDO [39]. Неэмпирические и полуэмпирические методы приводят к одинаковому порядку распределения молекулярных орбиталей в соответствии с их энергиями. По данным Котани с соавторами [37], одноэлектронные энергии орбиталей $3\sigma_g$, $1\pi_u$ и $1\pi_g$ равны соответственно $-15,13$, $-14,96$ и $-10,73$ эВ. Но расчет Котани с наиболее полным учетом энергии конфигурационного взаимодействия дает величину полной энергии молекулы в основном состоянии, равную $-4059,3$ эВ. Экспериментальное значение энергии основного состояния молекулы составляет $-4092,7$ эВ [40].

Рассчитанные в работе [39] (см. табл. 1.3) энергии диссоциации ($17,44$ эВ, CNDO и $15,37$ эВ, INDO) примерно в три раза больше экспериментальной ($5,08$ эВ [37]). Мэтью и Элисон [166] получили энергии валентных электронов в O_2 , O_2^+ и O_2^- , очень близкие к экспериментальным (см. табл. 1.2). Поэтому в дальнейшем при обсуждении связывания молекулярного кислорода координационными соединениями переходных металлов мы использовали энергии орбиталей $3\sigma_g$, $1\pi_u$, $1\pi_g$, равные соответственно $-25,12$, $-21,20$ и $-8,63$ эВ [166].

Взаимодействие O_2 с другими молекулами может приводить к тому, что вырождение $1\pi_g$ -орбитали снимается, а расщепление уровней становится настолько большим, что оба электрона помещаются на $1\pi_{g,x}^*$ или $1\pi_{g,y}^*$ -орбиталь в зависимости от геометрии образующейся молекулы. Электронная структура молекулярного кислорода в синглетном состоянии в поле лигандов напоминает электронную структуру этилена [8] и может быть представлена с помощью модели Чатта — Дьюара — Дункансона [41]. В соответствии с ней σ -донорные орбитали молекулы кислорода ($1\pi_u$ и $3\sigma_g$) взаимодействуют с вакантной орбиталью металла σ -симметрии, что приводит к понижению энергии σ -связывающей молекулярной орбитали, на которой локализована донорная пара электронов. Происходит перенос заряда от O_2 к металлу. Однако наличие у O_2 вакантной разрыхляющей низколежащей ($-8,6$ эВ) $1\pi_g$ -орбитали создает возможность переноса электронной плотности от металла к кислороду через π -молекулярную орбиталь, т. е. образуется π -дативная связь, приводящая к увеличению заселенности $1\pi_{g,x}^*$ -разрыхляющей орбитали O_2 . В результате наблюдаются разрыхление и удлинение связи кислород — кислород при координации молекулярного кислорода, как в случае комплексов $[Ir(X)CO(PPh_3)_2O_2]$ (X — Cl или I) [42, 43].

Т а б л и ц а 1.1. Некоторые энергетические характеристики частиц O_2 , O_2^- , O_2^{2-}

Частица	Теплота образования газобразных частиц, кДж/моль	Сродство к протону, кДж/моль
O_2	0	364
O_2^-	-71	1469
O_2^{2-}	502	2213
O_2H^+	1172	—
O_2H	-4,2	—
O_2H^-	176	—

Т а б л и ц а 1.2. Энергетические и электронные хара

Частица	Состояние	Заселенность верхних МО	R _{O-O} , пм	Энергия валентных электронов, эВ	
				расчетная	экспериментальная
O ₂ ⁻	² Π _g	(3σ _g) ² (1π _u) ⁴ (1π _g) ³	128	872,407	871,700
O ₂	³ Σ _g ⁻	(3σ _g) ² (1π _u) ⁴ (1π _g) ²	121	871,264	871,264
O ₂	¹ Δ _g	(3σ _g) ² (1π _u) ⁴ (1π _g) ²	122	869,795	870,285
O ₂	¹ Σ _g ⁺	(3σ _g) ² (1π _u) ⁴ (1π _g) ²	123	868,734	869,604
O ₂ ⁺	² Π _g	(1π _u) ⁴ (3σ _g) ² (1π _g) ¹	112	859,646	859,074

¹ Заселенность 2p_x = 2p_y = 2p_z.

Т а б л и ц а 1.3. Энергетические и гео

Частица	Равновесная длина связи, пм			Силовая постоянная		
	CNDO	INDO	Эксперимент	CNDO	INDO	Эксперимент
O ₂ ⁺	113,2	114,0	120,7	56,8	54,5	11,8
O ₂ ⁻	109,5	110,0	112,3	66,3	64,8	16,6

Интересна попытка сравнения координированного молекулярного кислорода с возбужденным состоянием газообразного кислорода [44]. Если взаимодействие O₂ с переходным металлом сопровождается перетеканием 1π_u- или 3σ_g-электронной плотности молекулярного кислорода на 1π_g^{*}-разрыхляющую орбиталь, которая заполнена d-электронами металла вследствие π-дативного взаимодействия, то такой переход может приблизительно соответствовать возбуждению (1π_u)⁴ (1π_g)² → (1π_u)³ (1π_g)³ или (3σ_g)² (1π_u)⁴ (1π_g)² → (3σ_g)¹ (1π_u)⁴ (1π_g)³. Два идентично возбужденных триплетных состояния, соответствующих конфигурации (1π_u)³ (1π_g)³, описываются как ³Σ_u⁺ и ³Σ_u⁻ с расстоянием кислород — кислород, равным 142 и 160 пм [44]. Из сопоставлений расстояний кислород — кислород (табл. 1.4) в координационных соединениях и в молекуле кислорода в различных состояниях (см. табл. 1.2 и 1.3) видно, что для комплекса № 3 (табл. 1.4) R_{O-O} соответствует расстоянию кислород — кислород для возбужденного состояния O₂ (³Σ_u⁻) [44]. Ограниченность такой модели состоит в том, что из возможных возбужденных состояний рассматриваются только состояния ³Σ_u⁺ и ³Σ_u⁻ и не учитываются состояния ¹Σ_u⁺, ¹Σ_u⁻, ³Δ_u.

Следует отметить, что длина связи кислород — кислород в координационных соединениях, где молекулярный кислород связан необ-

ктеристики O_2 , O_2^- , O_2^+ в различных состояниях [166]

Энергия МО, эВ						Заселенность атомных орбиталей		
$2\sigma_g$	$2\sigma_u^*$	$3\sigma_g$	$1\pi_u$	$1\pi_g^*$	$3\sigma_u$	2s	2p _σ	2p _π ¹
-37,495	-17,768	-12,136	-7,782	-1,469	54,801	1,68	1,32	1,75
-54,202	-31,945	-25,115	-21,197	-8,626	38,284	1,72	1,28	1,50
-54,849	-32,000	-24,822	-21,033	-8,653	36,461	1,73	1,27	1,50
-53,332	-32,053	-24,870	-20,680	-8,734	34,094	1,74	1,26	1,25
-73,576	-44,298	-37,278	-35,010	-16,380	38,638	1,70	1,30	1,25

метрические характеристики O_2 и O_2^+ [39]

Энергия связи, эВ			Потенциал ионизации, эВ		
CNDO	INDO	Эксперимент	CNDO	INDO	Эксперимент
17,44	15,37	5,21	14,85	14,98	12,85
2,32	4,72	6,76	31,91	31,22	38,00

ратимо (151 пм), значительно больше, чем в соединениях — переносчиках O_2 (130 пм) (см. табл. 1.4).

Из электронного строения молекулы кислорода вытекает, что донорно-акцепторные свойства определяются ее верхними вакантными и нижними заполненными молекулярными орбиталями, т. е. близкими по энергии орбиталями $1\pi_u$ и $3\sigma_g$ (-25,115 и -21,197 эВ) [166] и дважды вырожденной наполовину вакантной орбиталью $1\pi_g^*$.

Т а б л и ц а 1.4. Длина связи O—O (R_{O-O}) изоструктурных комплексов некоторых благородных металлов с атомами и молекулами (L) [44]

№ п/п	M	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅	R_{O-O} , пм
1	Ir (I)	P	Cl	CO	P	O_2	130
2	Ir (I)	P	I	CO	P	O_2	151
3	Ir (I)	P	P	P	P	O_2	165
4	Rh (I)	P	P	P	P	O_2	146
5	Pt (I)	P	P	P	P	O_2	145

Примечание. Длина связи O—O в O_2 (в KO_2) и O_2^{2-} (в Na_2O_2) составляет 128 и 149 пм соответственно.

($-8,626$ эВ) [166]. Донорное σ - и π -связывание осуществляется посредством орбиталей $1\pi_u$ и $3\sigma_g$. Наличие вакантной $1\pi_g^*$ -орбитали создает условия для образования π -дативной связи. Если энергия валентных орбиталей металла, реагирующего с O_2 , значительно выше энергии указанных орбиталей молекулы кислорода, то происходит полный перенос электронной плотности с металла на вакантную разрыхляющую $1\pi_g$ -орбиталь O_2 . Образуются соединения с ионной связью, что характерно для щелочных металлов. Когда энергия валентных орбиталей металла значительно ниже энергии $3\sigma_g$ -молекулярной орбитали O_2 , то возможен перенос электронной плотности на металл с образованием солей диоксигенил-иона O_2^+ , как в реакции O_2 с гексафтороплатиной [45]. Если величина энергии валентных орбиталей металла находится в интервале между величинами энергии $3\sigma_g$ - и $1\pi_g^*$ -орбиталей O_2 , то создаются условия для реализации донорно-акцепторных связей с молекулой кислорода. Возможно образование σ - и π -донорной связи при взаимодействии заполненных молекулярных $1\pi_u$ - и $3\sigma_g$ -орбиталей O_2 с вакантными валентными орбиталями металла и π -дативной связи за счет взаимодействия заполненных орбиталей металла с вакантной

Т а б л и ц а 1.5. Одноэлектронные энергии (ϵ_i) молекулярных орбиталей H_2O [46] и NH_3 [40]

H_2O, C_{2v}		NH_3, C_{3v}	
МО	$\epsilon_i, \text{эВ}$	МО	$\epsilon_i, \text{эВ}$
$1a_1^2$	$-557,53$	$1\sigma^2$	$-425,54$
$2a_1^2$	$-38,23$	$2\sigma^2$	$-32,60$
$1b_2^2$	$-18,64$	$1\pi^4$	$-19,31$
$3a_1^2$	$-13,20$	$3\sigma^2$	$-13,99$
$1b_1^2$	$-11,84$	4σ	$9,62$
		2π	$19,15$

$1\pi_g^*$ -орбиталью O_2 . Благоприятные условия для такого взаимодействия, по-видимому, должны наблюдаться у $3d$ -переходных металлов.

Свойства O_2 и пероксид-иона O_2^{2-} как лигандов существенно отличаются (супероксид-ион O_2^- занимает промежуточное положение). Заполнение разрыхляющей $1\pi_g^*$ -орбитали в пероксид-ионе делает невозможным образование π -дативных связей с металлами в отличие от молекулярного азота и кислорода, а также этилена [41]. Такое же отличие O_2 как лиганда наблюдается при сравнении с молекулами воды и аммиака, в которых отсутствуют (расположены слишком высоко) вакантные разрыхляющие π -орбитали [40] (табл. 1.5). Поэтому такие лиганды не образуют π -дативных связей с металлом. Донорное взаимодействие с металлом у них осуществляется преимущественно за счет заполненных орбиталей $1b_2$, $3a_1$ и $1b_1$ у H_2O и 1π , 3σ у NH_3 . Две последние орбитали в H_2O являются несвязывающими и заполнены электронами, локализованными на $2s$ - и $2p$ -орбиталях кислорода [46]. В молекуле аммиака 3σ -орбиталь состоит в основном из $2s$ - и $2p$ -орбиталей атомов азота. Таким образом, орбитали $3a_1$, $1b_1$ (H_2O) и 3σ (NH_3) содержат неподеленную пару электронов [40] и определяют донорные свойства молекул воды и аммиака.

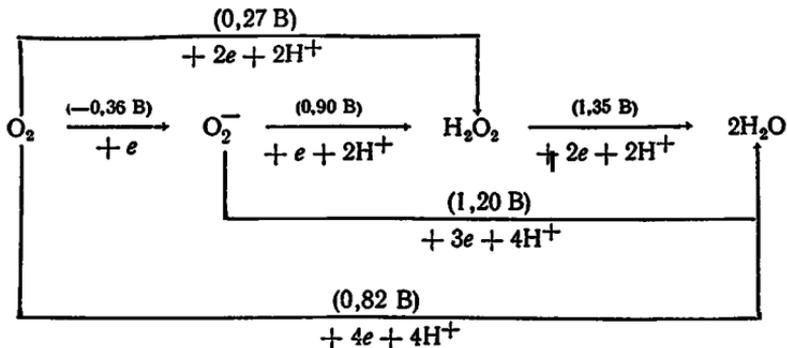
1.2. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА, СУПЕРОКСИД- И ПЕРОКСИД-ИОНОВ

Окислительно-восстановительные реакции, в которые вступают молекулярный кислород, супероксид- и пероксид-ионы, многочисленны и разнообразны. Например, насыщенная кислородом вода — хороший окислитель. Известно, что хром (II) быстро окисляется, если в воде растворен кислород. Двухвалентное железо быстро окисляется до трехвалентного в щелочном водном растворе и медленно — в кислом ($\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$, $E^0 = 0,77 \text{ В}$).

В качестве восстановителя молекулярный кислород реагирует с гексафтороплатиной (PtF_6) и фтором на губчатой платине при 450°C . Образующиеся соединения представляют собой соли диоксигенил-иона O_2^+ [45]. Такое поведение молекулярного кислорода соответствует результатам экспериментального определения и квантовохимического расчета с использованием модели SESMO [166] энергетических и электронных характеристик O_2 , O_2^- , O_2^+ (см. табл. 1.2). В результате процесса $\text{O}_2 (^3\Sigma_g^-) + e \rightarrow \text{O}_2^- (^2\Pi_g)$ выделяется 0,43 эВ (эксперимент) или 1,14 эВ (расчет). Для протекания процесса $\text{O}_2 (^3\Sigma_g^-) - e \rightarrow \text{O}_2^+ (^2\Pi_g)$ требуется 12,19 эВ (эксперимент) или 11,62 эВ (расчет) (см. табл. 1.2).

Для наших целей представляют интерес данные о реакциях окисления субстратов молекулярным кислородом в химических и биологических системах с участием соединений металлов [47]. В работе [47] предпринята попытка логически классифицировать эти процессы на реакции «включения» (insertion) и «невключения» (non-insertion). К первому типу относятся превращения, при которых молекула кислорода связывается, а затем входит в состав субстрата, ко второму — процессы, при которых кислород представляет собой окислитель и восстанавливается до пероксида водорода или воды и не входит в состав субстрата. Реакции оксигенации, приводящие к частичному восстановлению координированного молекулярного кислорода, относятся к реакциям «невключения» [47]. Однако последующее глубокое восстановление молекулярного кислорода, вероятно, может проходить по механизмам «включения» и «невключения» в зависимости от свойств восстановителя.

Молекулярный кислород может реагировать как одно-, двух- и четырехэлектронный восстановитель с образованием соответственно ионов O_2^- , O_2^{2-} и O^{2-} . Суммарная диаграмма окислительно-восстановительных потенциалов молекулярного кислорода, супероксид-, пероксид- и оксид-ионов для рН 7 при 25°C [1] приведена на схеме (см. стр. 12), из которой следует, что процесс восстановления O_2 до O_2^- энергетически менее выгоден, чем до O_2^{2-} или O^{2-} . Супероксид-ион далее легко восстанавливается до пероксид- и оксид-ионов. Молекулярный кислород значительно более слабый окислитель, чем супероксид- и пероксид-ион.



На рис. 1.1 приведен удобный способ представления окислительно-восстановительных и стандартных электродных потенциалов при температуре 25 °С (относительно нормального водородного электрода) [273]. Наклон прямой, соединяющей две точки, равен окислительно-восстановительному потенциалу элемента, образованному частицами, соответствующими этим точкам. Из рис. 1.1 видно, что O_2 , O_2^- , HO_2 ,

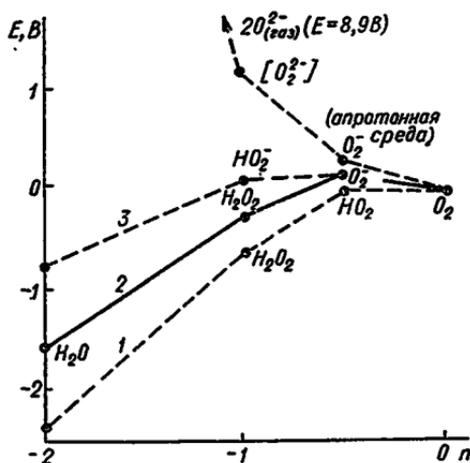


Рис. 1.1. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала (E) от степени окисления (n):

1 — рН 0; 2 — рН 7; 3 — рН 14.

с большинством других соединений, находящихся в синглетном состоянии, запрещены по спину. Для таких реакций необходимо изменение спинового состояния O_2 , что требует затраты энергии (94,7 кДж/моль) и значительно больше времени (10^{-8} с), чем для образования активированного состояния [273]. Поэтому вероятность протекания реакций с изменением спина небольшая. Вместе с тем подобного рода кинетические запреты не касаются продуктов одно- и двухэлектронного восстановления O_2 .

Известно, что молекулярный кислород в основном состоянии имеет наполовину заселенную разрыхляющую $1\pi_g^*$ -орбиталь, а три верхние молекулярные орбитали заселены следующим образом: $(3\sigma_g)^2$, $(1\pi_u)^4$,

H_2O_2 и HO_2^- являются окислителями по отношению к воде. Наиболее сильный окислитель — гидроксильный радикал. Точка, расположенная над прямой, представляет собой термодинамически неустойчивую частицу, способную диспропорционировать на две частицы, лежащие на прямой. При всех рН пероксид водорода нестабилен по отношению к O_2 и H_2O ; ион O_2^- нестабилен относительно O_2 и H_2O . Тенденция к диспропорционированию лучше выражена при высоких рН. В апротонных растворителях O_2^{2-} может вступать в реакцию с O_2 с образованием O_2^- [273].

Реакции молекулярного кислорода в основном состоянии ($^3\Sigma_g$)

$(1\pi_g^*)^2$. По мере восстановления O_2 повышается заселенность разрыхляющей $1\pi_g^*$ -орбитали (табл. 1.6), что приводит к удлинению и ослаблению связи O—O и понижению энергии ее диссоциации. Молекула кислорода при одно- и двухэлектронном восстановлении активируется. При дальнейшем восстановлении связь кислород — кислород разрывается и образуются два оксид-иона.

Энергетически более выгодный путь реакций восстановления с разрывом связи O—O включает разрыхление этой связи в интермедиатах с координационными соединениями переходных металлов или активными центрами металлоэнзимов в биопроцессах.

Т а б л и ц а 1.6. Изменение длины связи O—O, ее энергии диссоциации и частоты валентных колебаний в зависимости от заселенности $1\pi_g^*$ -орбитали

Частица	R_{O-O} , пм	D , кДж/моль [164]	ν_{O-O} [28]	Заселенность $1\pi_g^*$
O_2^+	112,3	642,16	1858	1
O_2	120,7	493,59	1555	2
O_2^-	128	407,81	1145	3
O_2^{2-}	149	226,77	842	4

Восстановление молекулярного кислорода возможно путем реализации механизмов, приводящих к разрыву связи O—O, которые подробно рассматриваются в работе [61]. Приведенные в ней механизмы отнесены к процессам, протекающим с участием металлоэнзимов различного типа (табл. 1.7). Окислительно-восстановительные реакции в организме с участием частиц O—O требуют предварительной координации частицы в металлоферментах [272]. Одно- или двухэлектронное восстановление O_2 в живых организмах приводит к супероксид- и пероксид-ионам повышенной реакционной способности, способным повреждать элементы клетки [48].

Т а б л и ц а 1.7. Реакции молекулярного кислорода в живых организмах

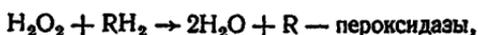
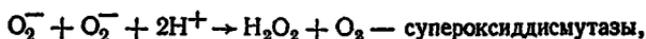
Схема окислительно-восстановительной реакции	Пример реакции	Пример металлофермента
$O_2 \xrightleftharpoons{e} O_2^-$	$Fe^{II} + O_2 \rightleftharpoons Fe^{III} \dots O_2^-$ $Fe^{II} + O_2 \rightleftharpoons Fe^{III} - O_2^-$	Гемоглобин, миоглобин Диоксигеназа
$O_2 \xrightleftharpoons{2e} O_2^{2-}$	$(Fe^{II})_2 + O_2 \rightleftharpoons (Fe^{III})_2 O_2^{2-}$ $(Cu^I)_2 + O_2 \rightleftharpoons (Cu^{II})_2 O_2^{2-}$ $Fe^{III} - O_2^- + e \rightarrow Fe^{III} - O_2^{2-}$	Гемеритрин Гемоцианин, тирозиназа Цитохром P-450

Схема окислительно-восстановительной реакции	Пример реакции	Пример металлофермента
$2\dot{O}_2^- \rightarrow O_2 + O_2^{2-}$	$Cu^{II}O_2^- \rightarrow Cu^I + O_2$	Супероксиддисмутаза
	$Cu^I O_2^- \rightarrow Cu^{II} + O_2^{2-}$	
$O_2^- \rightarrow O + O^{2-} (H_2O)$	$Fe^{III} - O_2^{2-} + SH \rightarrow Fe^{III} - O^{2-} + SOH$	Цитохром P-450-зависимые гидроксилазы Тирозиназа
	$(Cu^{II})_2 O_2^{2-} + SH \rightarrow (Cu^{II})_2 O^{2-} + SOH$	
$O_2^- + e \rightarrow O^{\cdot-} + O^{2-} (H_2O)$	$Fe^{III} - OOR \rightarrow [Fe^{IV} \leftarrow O^{2-}] + \cdot OR$	Пероксидаза
$O_2^- + 2e \rightarrow 2O^{2-} (2H_2O)$	$Cu^{II} O_2^{2-} - Cu^{II} + 2e \rightarrow Cu^I + 2O^{2-}$	Тирозиназа
	$Cu^{II} O_2^{2-} - Fe^{III} + 2e \rightarrow Cu^I \dots Fe^{III} + 2O^{2-}$	Цитохром с оксидаза
$2Mn^{III} + H_2O \rightarrow 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2Mn^{II}$	—	Марганецсодержащий фермент, выделяющий O_2 в фотосинтезе

Получающиеся в результате энзиматических реакций супероксид-радикалы способны инактивировать вирусы, вызывать окисление липидов, разрушать мембраны [48], причем активность их выше в присутствии пероксидных частиц. Высказано предположение, что высокую реакционную способность, приводящую к разрушению ДНК, окислению мембранных липидов и других элементов клеток, проявляют продукты взаимодействия супероксид-иона с пероксидом водорода или органическими пероксидами, в частности гидроксильный радикал [48].

Примером потребления кислорода и образования O_2^- в биологических системах служит акт фагоцитоза. Около 70 % потребляемого при этом кислорода восстанавливается до O_2^- и небольшое количество — до пероксида водорода. Взаимодействие этих частиц между собой может быть источником гидроксильных радикалов и, вероятно, синглетного кислорода. Реакция между пероксидом водорода и ионами хлора в присутствии миелопероксидазы дает гипохлорит [272].

Первичная защита организма от указанных вредных для него продуктов неполного восстановления O_2 осуществляется путем их каталитического разложения с помощью металлоферментов [48]:



Супероксид-радикал удаляется с помощью супероксиддисмутаза, а пероксид водорода — с помощью каталазы и пероксидазы. Эти энзимы катализируют процессы разложения супероксидных и пероксидных ионов до кислорода и воды. Пероксидазы катализируют восстановление пероксида водорода до воды различными субстратами, содержащимися в клетке.

Таким образом, взаимосвязь электронной структурой частицы O_2 и ее электронодонорных, окислительно-восстановительных и других физико-химических свойств очевидна. Наполовину вакантная $1\pi_g^*$ -орбиталь в молекуле кислорода делает его эффективным лигандом-акцептором. Полное заселение данной орбитали в пероксид-ионе превращает его в лиганд-донор. Супероксид-ион занимает промежуточное положение. По мере заселения $1\pi_g^*$ -орбитали увеличивается длина связи кислород — кислород и уменьшается энергия ее диссоциации. Молекулярный кислород значительно менее активный окислитель, чем супероксид- и пероксид-ионы, что определяет специфику их биологической и химической окислительно-восстановительной активности.

СВЯЗЫВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА КООРДИНАЦИОННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ 3d-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В настоящее время координационные соединения с молекулярным кислородом известны для всех 3d-переходных металлов в низких степенях окисления. Низкие степени окисления этих элементов предпочтительнее для связывания молекулы кислорода, обладающей как лиганд хорошо выраженными акцепторными свойствами. Некоторые 3d-переходные металлы присоединяют O₂ обратимо:



где $n = 1$ или 2 . В результате реакции (2.1) необратимое окисление металла или лиганда не наблюдается. Процесс (2.1) считается равновесным, так как разрушение оксигенированного комплекса¹ можно наблюдать при нагревании, понижении парциального давления кислорода, введении дополнительного лиганда, способного изменить состав внутренней координационной сферы.

Координация молекулы кислорода во внутренней сфере иона металла сопровождается переносом электронной плотности с центрального иона на O₂, что в некоторых случаях приводит к внутримолекулярной окислительно-восстановительной реакции, в результате чего координированная частица O₂ приобретает свойства супероксид- или пероксид-иона. Поэтому представляют интерес окислительно-восстановительные потенциалы в ряду ионов 3d-переходных металлов.

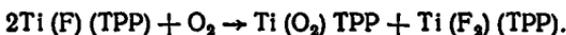
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал $M^{3+/2+} \times \times (M^{3+} + e \rightarrow M^{2+})$ изменяется в ряду от титана до меди (данные для никеля отсутствуют) следующим образом: $-0,37$ В (Ti), $-0,256$ (V), $-0,41$ (Cr), $1,51$ (Mn), $0,771$ (Fe), $1,808$ (Co), $0,337$ В (Cu). Соединения ионов металлов в степени окисления два начала ряда имеют более низкие окислительно-восстановительные потенциалы и, как известно, очень легко окисляются молекулярным кислородом. В то же время металлы (II) второй половины ряда плохо или совершенно не окисляются кислородом. Так, комплексы Cu (II) и Ni (II), за исключением некоторых соединений с тетраазамакроциклическими лигандами [274], представляют собой наиболее устойчивые к окислению соединения. На протекание окислительно-восстановительных процессов между O₂ и ионами металлов (II) середины 3d-переходного ряда влияет природа

¹ Оксигенированными комплексами мы будем называть координационные соединения металлов, содержащие молекулу кислорода.

лигандов внутренней координационной сферы, в первую очередь азотсодержащих. Восстановление координированной молекулы кислорода до пероксид- или супероксид-иона часто обеспечивает ее обратимое связывание комплексом металла. Действительно, в настоящее время наибольшее количество координационных соединений с молекулярным кислородом получено для ионов Co (II), Fe (II) и Mn (II).

2.1. СОЕДИНЕНИЯ ТИТАНА

Соединения Ti (III) с O₂ известны только в качестве интермедиатов при окислении комплексов Ti (III) в водном растворе. Лигандами в них были этилендиаминтетраацетат [196], тетрафенилпорфирин [197], тартрат [199], поливинилпиридин [198]. Образующиеся интермедиаты идентифицировались методом ЭПР как соединения, содержащие супероксид-ион. Соединения Ti (III) с тетрафенилпорфирином (TPP) склонны к обратимой реакции с O₂. Интермедиат далее переходит в диамагнитный пероксид-комплекс Ti (IV):



Такого типа соединения можно получить путем реакции комплексов титана в высших степенях окисления с пероксидом водорода [196, 197]. Следовательно, соединения титана и, как будет видно дальше, ванадия образуют одноядерные продукты с O₂. После координации частица O₂ превращается в пероксид- или супероксид-ион.

2.2. СОЕДИНЕНИЯ ВАНАДИЯ

Ванадий обнаружен в кровяных клетках асцидий [275]. Соединений V (III), синтетических обратимых переносчиков кислорода, еще не удалось выделить, но имеются доказательства [203], основанные на результатах кинетических исследований, существования обратимо образующегося промежуточного координационного соединения V (сален) O₂⁺. Вычислена константа равновесия реакции образования интермедиата ($K = 100\text{--}250 \text{ моль}^{-1}$ при 13—37 °C).

Спектрофотометрическим методом показано обратимое связывание O₂ комплексом V (IV) с 3,5-ди-*трет*-бутилкатехолом в метаноле. Голубая окраска бескислородного комплекса переходит в фиолетовую после реакции с O₂ и вновь появляется после пропускания аргона через раствор в течение 20 мин [201]. В процессе необратимого окисления комплексов V (II) с порфиринами VCl₂ · Q получают в твердом состоянии промежуточные супероксидные комплексы (H₂Q — октаэтилпорфирин, *мезо*-тетрафенилпорфирин, *мезо*-тетра-*м*-толилпорфирин) [202].

2.3. СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА

Впервые комплекс Cr (II) с O₂ синтезирован путем окисления кислородом больших кристаллов комплекса CrTTP (py). Необратимое поглощение кислорода определено манометрически. Обнаружена полоса валентных колебаний кислород — кислород при 1142 см⁻¹ [204].

Частица CrO_2^{2+} идентифицирована в водном растворе спектрофотометрически: 245 ($\epsilon = 7800 \text{ л}/(\text{см} \cdot \text{моль})$), 290 нм ($\epsilon = 3200 \text{ л}/(\text{см} \cdot \text{моль})$). Она образуется в результате импульсного радиолитического окисления водно-спиртового раствора соли Cr (III) и последующего окисления восстановленного образца молекулярным кислородом. Она обнаружена через 50 мкс и существовала в растворе 4 мс. Возникновение такого сравнительно долгоживущего интермедиата объясняют [205] избытком молекулярного кислорода ($[\text{Cr}^{2+}] \ll [\text{O}_2]$).

2.4. СОЕДИНЕНИЯ МАРГАНЦА

Марганец играет важную роль в биологических процессах, протекающих в живых организмах. Наиболее важная его функция — участие в некоторых супероксиддисмутазах, например выделенных из *Escherichia coli* [25], и в процессах фотосинтеза. Эти ферменты катализируют диспропорционирование супероксид-радикалов, образующихся при одноэлектронном восстановлении O_2 в живых организмах. Большую роль играет ион марганца в процессах выделения растениями кислорода. В хлоропластах высших растений на 1 атом марганца приходится 50—100 молекул хлорофилла. В настоящее время обсуждаются механизмы действия марганца в системах, окисляющих воду до кислорода. Высказано предположение, что фотосинтетические системы, разлагающие воду, и марганецсодержащие супероксиддисмутазы имеют похожие активные центры [25].

Марганец влияет на кислородное сродство гемоглобина и гемоцианина (каждый тетрамер гемоглобина связан с 2 атомами марганца, а оксигемоглобина — с 6 ионами марганца). Вместе с тем введение в гемоглобин марганца вместо железа приводит к потере его способности обратимо связывать O_2 .

Представляет интерес получение синтетических комплексов марганца, присоединяющих и активирующих O_2 . Обнаружены оксигенированные координационные соединения марганца с фталоцианином, некоторыми порфиринами, алкилфосфинами. В то же время комплексы с нейтральными азотсодержащими лигандами не чувствительны к кислороду.

Координационные соединения марганца с тетрасульфотфалоцианином, фталоцианином и порфиринами необратимо реагируют с O_2 с образованием одноподъядерных аддуктов. Молекула кислорода во внутренней координационной сфере принимает от марганца электрон и превращается в супероксид-ион, что установлено методами ЭПР и ИК-спектроскопии [25, 206—208]. В некоторых комплексах она координирована бидентатным способом, и геометрия активного центра Mn—O_2 соответствует модели Гриффитса [209]. Попытка получить переносчики O_2 путем включения тетрасульфотфалоцианината марганца в апоглобин оказалась безуспешной [210]. При низких температурах в растворе толуола порфириновые комплексы марганца обратимо связывают O_2 . Продукты этой реакции имеют активные центры $\text{Mn}^{\text{IV}}—\text{O}_2^{\cdot-}$.

Новые тетраазамакроциклические комплексы Mn (II), содержащие стабильные пустоты на месте координации аксиального лиганда, не-

обратимо реагируют с O_2 , в результате чего получается комплекс $Mn(III)$ с восстановленной до супероксид-иона молекулой кислорода, которая способна депротонировать макроциклический лиганд [214]. Синтезирован оксигенированный комплекс марганца с основанием Шиффа, которое получается из замещенных салицилового альдегида и триамина. При нагревании примерно до $150^\circ C$ в вакууме он выделяет O_2 [215]. Комплекс $Mn(IV)$ с 3,5-ди-*трет*-бутилкateхолом $[Mn(DTBC)_3]^{2-}$ обратимо связывает O_2 в ацетонитриле и других апротонных растворителях [216]. Это утверждение оспаривается [217], однако новые данные [218] подтверждают протекание обратимой реакции указанного соединения с молекулой кислорода в слабощелочном ацетонитриле.

Синтезированы координационные соединения $Mn(II)$ с третичными фосфинами (диметилфенил-, триметил-, триэтил-, трибутил-, трипропилфосфинами) [219—221]. Многие из них в растворах тетрагидрофурана, толуола и 1,2-дихлорэтана в результате повторения циклов связывание — выделение кислорода при температуре $-20^\circ C$ более 400 раз практически полностью сохраняют способность оксигенироваться. Особенно интересно, что они связывают и выделяют кислород в твердом состоянии [219, 221]. Такое свойство позволяет использовать их в качестве поглотителей следов кислорода, для извлечения кислорода из воздуха и других газовых смесей [219]. Они резко изменяют окраску при оксигенации, что делает их хорошими индикаторами кислорода.

Вместе с тем в работе [222] ставится под сомнение возможность получения координационных соединений марганца с алифатическими и смешанными фосфинами. Как следует из [222], соединения $Mn(II)$ с фосфинами при взаимодействии с кислородом дают интенсивно окрашенные соединения $Mn(III)$ или двуядерные комплексы, содержащие ионы металла в различных степенях окисления, которые неустойчивы при комнатной температуре и распадаются на соединения $Mn(II)$ и фосфиноксиды.

Следует отметить, что существование оксигенированных комплексов с ионами металлов в различных степенях окисления экспериментально не подтверждено. В связи с этим нами изучена способность к обратимой оксигенации комплекса $Mn(II)$ с трипропилфосфином в безводных толуоле и тетрагидрофуране [224]. Выбор трипропилфосфина в качестве лиганда обусловлен его относительной устойчивостью к окислению кислородом по сравнению с более легкими фосфинами.

Показано, что раствор комплекса хлорида марганца с трипропилфосфином в тетрагидрофуране и толуоле способен обратимо изменять окраску в инертной и кислородной атмосфере вследствие образования комплекса марганца с кислородом. Анализ спектров поглощения оксигенированного и бескислородного комплексов (рис. 2.1) позволяет считать, что степень окисления марганца в оксигенированном комплексе равна трем [224]. Действительно, спектр поглощения оксигенированного комплекса марганца в толуоле и тетрагидрофуране в видимой и ближней УФ-областях содержит интенсивные полосы поглощения при 398 ($\epsilon > 90$ л/(см \times моль)) и 534 нм ($\epsilon > 200$ л/(см \times

× моль)). Положение и достаточно высокая интенсивность полос указывают на то, что это соединение $Mn(III)$. Соединения $Mn(II)$ имеют малоинтенсивные полосы $d-d$ -переходов в указанной области спектров, так как в соответствии с правилами отбора $d-d$ -переходы запрещены по спине и по Лапорту. Интенсивность полос поглощения $d-d$ -переходов в комплексах $Mn(III)$ значительно выше, чем в комплексах $Mn(II)$, и коэффициент молярного погашения близок 20—100 л/(см · моль), что объясняется большой степенью ковалентности связи металл — лиганд, низкой симметрией поля лигандов (частичным снятием запрета по правилу Лапорта) и низколежащими полосами переноса заряда. Совокупность полученных данных позволила нам отнести полосы в видимой области к $d-d$ -переходам в комплексах $Mn(III)$ [224].

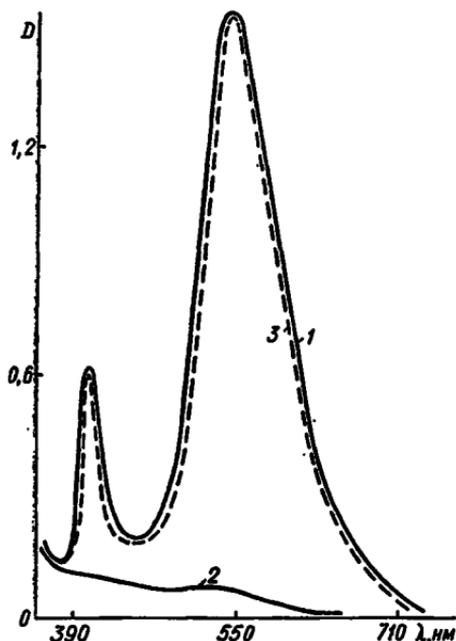


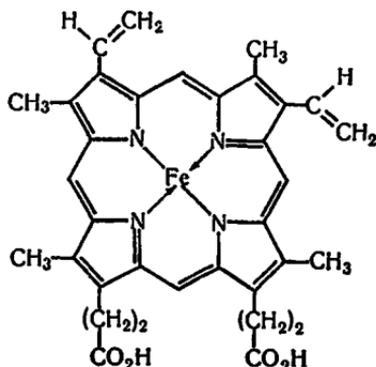
Рис. 2.1. Спектры поглощения растворов в толуоле систем $MnCl_2 + n-PPR_3 + O_2$ (1) и $MnCl_2 + n-PPR_3$ до (2) и после 10 циклов оксигенации — деоксигенации (3).

Обратимость связывания молекулы кислорода комплексом $Mn(II)$ с n -трипропилфосфином подтверждена смещением равновесия процесса путем проведения циклов оксигенации — деоксигенации. Деоксигенация осуществлялась нагреванием образующегося в растворе толуола комплекса до температуры 100 °С; через раствор пропускался сухой аргон. Оксигенация легко достигалась барботированием сухого кислорода через раствор, охлаждаемый до —20 °С. После десяти циклов оксигенации — деоксигенации спектр оксигенированного раствора не изменялся (см. рис. 2.1, кривые 1, 3). Фиолетовый оксигенированный комплекс марганца с трипропилфосфином в тетрагидрофуране необратимо теряет окраску через несколько секунд после введения в раствор следов воды в результате разложения. В спектре поглощения такого раствора отсутствовали интенсивные полосы поглощения при 398 и 534 нм. Атмосферная влага действовала аналогично на тетрагидрофурановые и толуольные растворы оксигенированного фиолетового комплекса марганца с трипропилфосфином. По-видимому, наличие воды в растворе способствует реакции окисления фосфина до фосфиноксида, особенно быстро протекающей при нагревании. Все это дает основание считать, что в работе [222] не соблюдались условия полной изоляции системы, содержащей соль $Mn(II)$ и алкил- или фенилдиалкилфосфины, от следов воды, что привело к окислению фосфинов. Сделанные нами выводы о влиянии следов влаги были впоследствии подтверждены [223].

Таким образом, из всех известных в настоящее время координационных соединений марганца с молекулярным кислородом наиболее эффективными синтетическими переносчиками кислорода являются комплексы марганца с триалкил- и фенилдиалкилфосфинами.

2.5. СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

Железо — один из наиболее интересных металлов в качестве центрального иона для получения моделей природных переносчиков и активаторов O_2 . Оно входит в активный центр природных переносчиков кислорода — гемоглобина, миоглобина, гемеритрина и многих металлоферментов, катализирующих окислительно-восстановительные процессы с участием кислорода в организме [1]. В течение длительного времени предпринимались безуспешные попытки синтезировать координационные соединения железа, подобно гемоглобину обратимо связывающие молекулярный кислород. Активный центр гемоглобина и миоглобина представляет собой комплекс Fe (II) с протопорфирином IX, который соединен с глобином 80 гидрофобными и 1 координационной связью железо — имидазол «проксимального» гистидина [24]:



Миоглобин является мономером, а гемоглобин — тетрамером, состоящим из двух идентичных пар субъединиц (α и β) [24]. Гемоглобину свойствен эффект кооперативности, в результате которого сродство к кислороду этого тетрамера повышается по мере роста насыщения гемоглобина кислородом [225].

Определенные успехи в синтезе координационных соединений железа, обратимо связывающих O_2 , достигнуты только в области координационных соединений железа с порфиринами и другими макроциклическими лигандами [25, 26, 28]. Координационные соединения железа с простыми порфиринами так же, как и гем, изъятый из белкового окружения, быстро и необратимо окисляются, особенно в кислых водных растворах. Способность к быстрому и обратимому связыванию кислорода природными переносчиками объясняется влиянием белкового окружения активного центра молекулы и образованием гидрофобной ячейки вокруг гема. Однако примерно 3 % гемоглобина ежедневно окисляется до метгемоглобина. Поскольку существует система восстановления метгемоглобина, то стационарный уровень его

составляет около 1 % общего содержания гемоглобина [26]. Анализ механизма реакций необратимого окисления комплексов железа молекулярным кислородом, приводящих к μ -оксодимерам (более подробно о реакциях необратимого окисления см. гл. 6), позволил установить необходимые условия для получения моделей переносчиков кислорода: ингибирование реакций необратимого окисления созданием стерических препятствий на пути образования димерных соединений с O_2 ; понижение температуры для замедления реакции димеризации, приводящей к необратимому окислению.

Действительно, комплексы Fe (II) с относительно простыми порфинами (*m*-тетрафенилпорфирином, пиррогем-N-[3-(1-имидазол)пропиламидом]) обратимо связывают O_2 при низких температурах (-79 и -45 °С соответственно) в растворе хлористого метилена [28]. При нагревании растворов до комнатной температуры наблюдается необратимое окисление этих соединений. Сродство к кислороду у комплекса железа с производным пиррогема, имеющего в качестве пятого аксиального лиганда замещенный имидазол или пиридин, существенно изменяется. Имидазолсодержащего оксигенированного комплекса образуется в пять раз больше, чем пиридинсодержащего в аналогичных условиях. Такое отличие можно объяснить большими электронодонорными свойствами N-алкилимидазола по сравнению с алкилпиридином, что приводит к более прочной связи ион железа — молекула кислорода в случае N-алкилимидазола [28].

Весьма плодотворным для получения соединений железа с молекулярным кислородом оказалось синтетическое конструирование сложных производных порфиринов и других тетраазмакроциклических лигандов. Указанные лиганды создают стерические препятствия на пути димеризации и последующего необратимого окисления комплексов, а также позволяют создать возможность аксиального комплексообразования с малыми молекулами, к которым относится O_2 . Примеры таких комплексов приведены в приложении (см. табл. П.1, № 21—26).

Синтезирован комплекс Fe (trivPP)(MeIm) (O_2) (trivPP — мезо-тетра($\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -пивалоиламидофенил)порфирин), который связывает O_2 обратимо при комнатной температуре в растворе и твердом состоянии [24]. В этом так называемом «частотольном» порфирине все четыре пивалоиламидные группы расположены по одну сторону порфиринового кольца. Термодинамические характеристики связывания молекулярного кислорода комплексом ($p_{1/2}O_2 = 41,3$ Па, $\Delta H = -65,3$ кДж, $\Delta S = 159$ Дж/(К · моль)) близки к соответствующим величинам для миоглобина ($p_{1/2}O_2 = 73,3$ Па, $\Delta H = 62,8$ кДж, $\Delta S = 55$ Дж/(К · моль)) [24]. Стерически разветвленные пивалоильные группы не мешают координации двух аксиальных лигандов — молекул метилимидазола (MeIm). Однако вторая молекула метилимидазола, расположенная со стороны пивалоильных групп, связана слабее первой и замещается O_2 .

Рентгеноструктурным методом установлена структура оксигенированного комплекса железа с этим стерически затрудненным порфирином и показано, что молекула кислорода координирована угловым

способом. Угол железо — кислород — кислород составляет 129° , среднее расстояние кислород — кислород — 122 , расстояние железо — кислород — $189,8$ пм. Приведенные геометрические параметры близки аналогичным характеристикам миоглобина и оксикоальтомиоглобина [226]. Частота валентных колебаний железо — кислород в соединениях с trivPP составляет $557\text{—}564\text{ см}^{-1}$, что незначительно отличается от соответствующей частоты 567 см^{-1} в гемоглобине [227]. Следовательно, соединения железо — порфирин типа «частокольный» представляют собой удачную модель природных переносчиков кислорода, так как образуют координационные соединения с молекулой кислорода более прочные, чем комплексы железа (II) с так называемыми «крышечными» порфиринами (см. приложение, табл. П.1, № 22) [26, 28]. Так, парциальное давление кислорода, необходимое для оксигенации половины исходного количества комплекса, при 25°C для $\text{Fe}(\text{triv})(\text{MeIm})$ составляет 80 , а для $\text{Fe}(\text{Cap})(\text{MeIm})$ равно 3066 Па.

Чтобы создать препятствия реакции необратимого окисления комплексов железа с порфиринами, синтезирован ряд стерически затрудненных порфиринов типа «с карманом», в котором может разместиться координированная у иона железа молекула кислорода. К ним относятся порфирины типа «корзина с ручкой», для которых характерно наличие ковалентно связанных с порфирином одной или более цепочек-мостиков, расположенных с одной стороны плоскости порфирина; порфирины «двойные» и «краунированные», содержащие две макроциклические молекулы (два порфирина или порфиринкраун-эфир) и связанные попарно несколькими мостиками [26]. Комплекс железа с порфирином, имеющий антраценовый мостик над одной стороной плоскости порфирина и пиридиновый — над другой, образует соединение с O_2 при 20°C . Период полураспада его в результате необратимого окисления составляет 15 мин в хлороформе и 150 мин в диметилформамиде [26]. Комплекс железа с порфирином типа «корзина с ручкой», содержащий ковалентно соединенное основание, в растворе бензола ($5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) быстро связывает кислород; полупериод его необратимого окисления равен 30 мин при давлении $133,3$ Па кислорода.

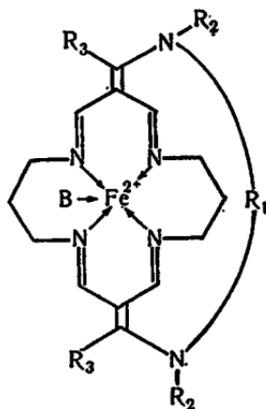
В последнее время получены новые соединения железа с порфиринами типа «крышечные» или «корзина с ручкой», содержащие «повешенный в ручке» имидазол [229, 230]. Все соединения обратимо оксигенируются в мягких условиях. Оксигенированная форма наиболее эффективной из моделей природных переносчиков O_2 — комплекс $\text{Fe}(\text{II})$ — порфирин, у которого с одной стороны плоскости порфирина имеется антрацен-, а с другой — имидазолсодержащий полиметиленовый мостик, стабильна в течение почти двух дней [230]. Сопоставление сродства к O_2 у координационных соединений железа с порфиринами «с оградой» и «с карманом» (см. приложение, табл. П. 1, № 21 и 23) позволяет сделать вывод о незначительных отличиях между ними [228].

Представляет интерес выделение оксигенированного комплекса $[\text{FeL}(\text{X})\text{O}_2][\text{KQ}]$ (где L — тетрафенилпивалоилпорфирин; HX —

HSC_6HF_4 ; KQ — {комплекс калия с 2,2,2-криптаном), который рассматривается как модель цитохрома P-450 [231]. Получен синтетический переносчик кислорода в водной среде путем включения порфиринового (порфирин типа «частокольный» с ковалентно связанным имидазолом) комплекса железа в многослойную липосому, образованную фосфатидилхолином. Такие соединения обратимо связывают кислород в сыворотке крови крыс при 25 °C [233].

Наиболее интересные данные об оксигенированных комплексах железа относятся к порфириновым соединениям. Менее удачными были попытки использовать координационные соединения с другими лигандами. Так, сообщалось [235], что комплекс Fe (II) с диметилглиоксимом и имидазолом обратимо связывает O_2 . Однако мы показали, что окраска раствора данного комплекса в 4 %-ном водном диоксане в инертной и кислородной атмосфере обратимо изменяется только в присутствии восстановителя — винной, аскорбиновой кислот или гидразина. Это объясняется каталитическим процессом окисления указанных субстратов кислородом; катализатор реакции — комплекс железа с диметилглиоксимом и имидазолом. Окраска раствора в кислородной атмосфере обусловлена поглощением соответствующего комплекса Fe (III), а в инертной атмосфере — комплекса Fe (II). После расходования субстрата-восстановителя комплекс Fe (II) в инертной атмосфере не образуется и циклические изменения окраски прекращаются [234]. Сведения об обратимой оксигенации комплекса Fe (II) с индигокармином также оказались ошибочными [236].

Первые полностью синтетические непорфириновые эффективные переносчики кислорода получены [236—238] на основе координационных соединений Fe (II) с тетраазамакроциклическими лигандами типа



где R_1 — *m*-ксилил; B — 1-метиylimидазол; $R_2 = R_3 = \text{CH}_3$ (I); $R_2 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $R_3 = \text{CH}_3$ (II); $R_2 = \text{CH}_3$, $R_3 = \text{C}_6\text{H}_5$ (III); $R_2 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $R_3 = \text{C}_6\text{H}_5$ (IV).

Потенциал полуволны пары $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ для этих комплексов близок к аналогичным характеристикам природных переносчиков кислорода. Оксигенация соединений I—III наблюдается в водно-ацетоновых растворах (3 : 1) при температурах от —5 до —35 °C; полупериод необратимого их окисления в этих условиях изменяется в пределах от 1 до 15 мин. Соединение IV связывает O_2 в более мягких условиях

($p_{O_2} = 96$ кПа, $t = \sim 20^\circ\text{C}$), полупериод необратимого окисления составляет 24 ч. Очевидно, способность указанных соединений к оксигенации зависит от природы заместителей R_2 и R_3 .

Помимо указанных координационных соединений Fe (II) с природными и синтетическими тетраазамакроциклическими стерически затрудненными лигандами весьма успешно разрабатываются модели природных переносчиков кислорода на основе геминопептидных комплексов [238].

Таким образом, исследования в области координационных соединений Fe (II) с молекулярным кислородом только в последние годы привели к получению синтетических переносчиков молекулярного кислорода при комнатной температуре.

2.6. СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА

Особое положение среди металлов первого переходного периода по способности образовывать координационные соединения с O_2 занимает кобальт. Большинство известных в настоящее время координационных соединений $3d$ -переходных металлов с O_2 составляют соединения кобальта с соотношением $Co : O_2 = 2 : 1$ и $1 : 1$ (см. приложение, табл. П.2).

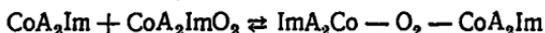
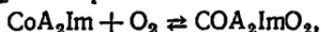
Получены количественные характеристики процесса и продуктов оксигенации для систем, содержащих комплексы кобальта, но они будут приведены в гл. 3 и 4. В настоящем разделе рассматриваются основные типы координационных соединений кобальта с O_2 .

Известно несколько разновидностей лигандов, которые, координируясь у Co (II), создают условия для обратимого образования комплексов с O_2 : основания Шиффа, порфирины, амины, макроциклические амины, полиамины, аминокислоты, комплексоны, пептиды, полипептиды. Рассмотрение основных типов координационных соединений кобальта с O_2 (см. приложение, табл. П.2) показывает, что у большинства из них координационное число равно шести. Ион кобальта в оксигенированных комплексах связан с лигандами главным образом через атомы азота (как правило, не менее трех) и кислорода. Получены переносчики кислорода разнолигандного состава: ион аминокислоты — имидазол [129, 35, 80], ион аминокислоты — нуклеотид [146, 239], ион аминокислоты или дипептид — гетероциклический амин [153, 155], пятикоординированные фосфинсодержащие соединения [106, 193], комплексы с серосодержащими основаниями Шиффа [190, 192] и др. Комплексы с O_2 изучены в водных и неводных растворах.

В водных и других полярных растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью образуются преимущественно двуядерные оксигенированные комплексы, имеющие более полярную связь металл — молекула кислорода, чем одноядерные [137]. Одноядерные оксигенированные комплексы менее устойчивы, чем двуядерные, и представляют собой интермедиаты в процессе получения двуядерных соединений. Выделению одноядерных комплексов способствуют малая диэлектрическая проницаемость среды, высокая концентрация кисл-

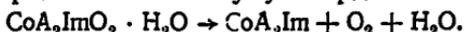
рода, низкая температура и значительные стерические препятствия на пути димеризации.

Влияние диэлектрической проницаемости среды иллюстрирует следующий пример. Нами синтезирован ряд одноядерных координационных соединений состава $\text{CoA}_2\text{ImO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A — ионы аланина, аминокислоты, норвалина, серина, норлейцина, аспарагина, глутамина, пролина, саркозина, орнитина, лизина; Im — молекула имидазола) [29, 35]. В качестве исходного реагента, как и в работе [32], мы использовали полимерный нерастворимый в воде комплекс $\text{Co(II)} - \text{Co(Im')}_2$ (Im' — ион имидазола), который помещали в концентрированный водный раствор аминокислоты и охлаждали. Через суспензию барботировали кислород. Комплекс Co(Im')_2 растворяется с образованием $[\text{CoA}_2\text{Im}]$, который реагирует с O_2 . В таких условиях создается дефицит CoA_2Im и равновесия



смещены в сторону появления одноядерного комплекса. При добавлении к полученному после фильтрования раствору 50-кратного избытка ацетона выделяется только одноядерная форма соединения. Вместе с тем растворение одноядерных соединений в воде приводит к димеризации, на что указано в работе [240]. Одноядерное строение этих биологически активных [241] комплексов подтверждается дериватографическим [29, 35], ИК-спектроскопическим [35], ЭПР и магнетохимическим [242, 243], масс-спектрометрическими методами [89, 244], а также с помощью рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) [29, 80].

Дериватограммы одноядерных оксигенированных комплексов кобальта подобны. Область нагревания до 190°C характеризуется суммарным эндотермическим эффектом, описывающим два процесса — дегидратацию и деоксигенацию. Температуры минимумов эндотермического эффекта для различных соединений находятся в пределах $110\text{—}125^\circ\text{C}$. Потеря массы образца соответствует удалению 1 молекулы воды и кислорода на 1 молекулу координационного соединения:



Процесс деоксигенации сопровождается изменением типичной для оксигенированного комплекса коричневой окраски в розово-серую. Продукт термической деоксигенации не способен присоединять кислород в атмосфере сухого воздуха или кислорода [35]. Изученные оксигенированные аминокислотиимидазолные комплексы кобальта в кислой среде и в растворах сильных комплексообразователей (например, ЭДТА) разрушаются с количественным выделением кислорода. Такие свойства присущи оксигенированным комплексам кобальта с гистидином, гистамином и дипептидами [11].

Попеременное подкисление и подщелачивание приводит к обратной оксигенации — деоксигенации, что объясняется быстрым изменением состава комплекса в кислых водных растворах или в присутствии сильного комплексообразователя и появлением соединений, не способных удерживать кислород во внутренней координационной сфере [29, 35].

Влияние стерических препятствий на пути димеризации со стороны стерически затрудненного лиганда видно на примере разнолигандных гистидинатных комплексов Co (II), содержащих нуклеотиды [146, 239]. Нами из водного раствора выделен комплекс Co (цАМФ) · hist O₂ · 2H₂O (цАМФ — аденозин-2',3'-монофосфат-ион) и описан обратимый процесс связывания O₂ в системе Co (II) — АДФ — hist. В работе [239] приведен синтез одноядерного оксигенированного комплекса кобальта с аденозинтрифосфатом и гистидинатом. Возможность получения из водных растворов одноядерных оксигенированных раз-

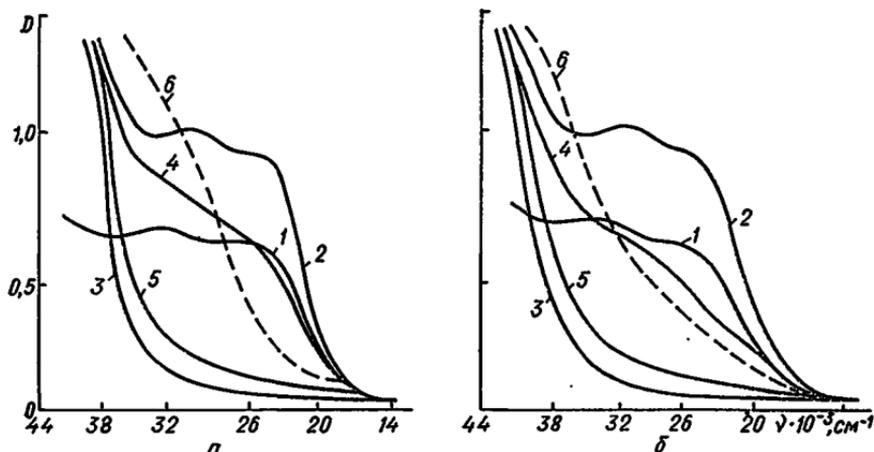


Рис. 2.2. Спектры поглощения водных растворов систем Co (II) — AMФ — hist — O₂ (a) и Co (II) — АДФ — hist — O₂ (б) при pH 8,5:

1 — Co₂ hist₄ O₂; 2 — оксигенированная система, 1 цикл; 3 — деоксигенированная система, прогревание с барботированием аргона, 1 цикл; 4 — оксигенированная система после 40 (a) и 30 (б) циклов; 5 — деоксигенированная система после 40 (a) и 30 (б) циклов; 6 — оксигенированная система после 75 (a) и 40 (б) циклов и выдерживания в течение 15 ч в атмосфере кислорода.

нолигандных комплексов кобальта с гистидином и нуклеотидами, в частности электронейтрального Co (цАМФ) hist O₂, обусловлена большим объемом и сложным строением нуклеотида.

Координация AMФ с ионом Co²⁺ может осуществляться через атом азота в положении 7 пуринового кольца аденина и NH₂-группу у атома C в положении 6 аденина с образованием пятичленного хелатного цикла либо путем связывания фосфат-ионной группы нуклеотида. Относительно свободное вращение рибозного кольца цАМФ в растворе около связи N-9—C-1' может создавать пространственные затруднения для формирования димера [146]. Такой пространственно затрудненный лиганд, как цАМФ, препятствует протеканию процесса необратимого окисления комплекса, поэтому водный раствор этого соединения теряет способность к обратимой оксигенации только после 75-го цикла оксигенации — деоксигенации (рис. 2.2). Нагревание оксигенированного твердого комплекса до 110 °C приводит к необратимому удалению из образца 1 молекулы кислорода и 2 молекул воды, что сопровождается эндотермическим эффектом и соответствующей потерей массы [146].

Большинство одноядерных оксигенированных комплексов кобальта образуется в неводных растворителях. В состав внутренней координационной сферы их входят основания Шиффа или порфирины. Лиганды — порфирины различных типов — представляют существенный интерес для получения оксигенированных комплексов, так как это наиболее близкие модели гема в природных переносчиках кислорода. Изучены различные физико-химические свойства комплексов кобальта с порфиринами: термодинамика и кинетика связывания кислорода, влияние стереохимии порфирина и аксиального лиганда на способность связывать кислород [26]. Показано, что указанные комплексы быстро реагируют с кислородом и дают соединения $Co : O_2 = 1 : 1$ при низких температурах. При повышении температуры до комнатной происходит необратимое окисление $Co(II)$ и получаются не способные к оксигенации порфириновые комплексы $Co(III)$.

Синтез комплексов кобальта со стерически затрудненными «часточными» порфиринами — перспективный путь улучшения свойств этих синтетических переносчиков кислорода [137]. Весьма интересен кислородный комплекс, который образуется в результате оксигенации коаксиального дикообальтового комплекса с порфирином типа «плоскость к плоскости». Он содержит $Co(II)$ и $Co(III)$ и получен электрохимическим окислением. Реакция его с молекулярным кислородом протекает быстро и приводит к супероксокомплексу $Co(III) - O_2^- - Co(III)$ [186].

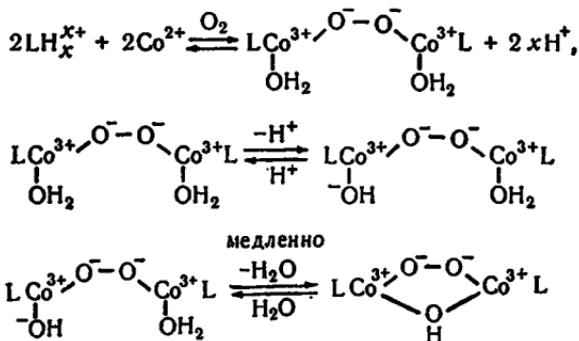
Большинство соединений $Co(II)$ с порфиринами растворяется и реагирует с O_2 в неводных растворителях, причем в полярных апротонных растворителях образуются более прочные кислородные аддукты, чем в растворе толуола [26]. Известна также способность к оксигенации водорастворимых комплексов $Co(II)$ с тетрафенилпорфиринтетрасульффонатом после введения в их водный раствор диметилсульфоксида или диметилформамида [26].

Координационные соединения $Co(II)$ с основаниями Шиффа являются первыми синтетическими переносчиками кислорода [7]. Значительная часть работ по координационным соединениям кобальта с O_2 посвящена комплексам с лигандами этого типа (см. приложение, табл. П.2, № 1—9, 20—24, 50). Основания Шиффа в оксигенированных комплексах представляют собой тетра- (хромофор N,N,O,O) или пентадентатные (хромофор N,N,N,O,O) лиганды, полученные конденсацией соответствующих кетонов с аминами. Оксигенированные комплексы кобальта с лигандами указанного типа представляют собой парамагнитные одноядерные соединения $Co : O_2 = 1 : 1$, хотя встречаются и диамагнитные двухядерные соединения [23] (см. приложение, табл. П.2). К последним относится классический комплекс $Co(II) - N,N'$ -этилен-бис-(салицилиденимин), который обратимо связывает кислород в растворе и твердом состоянии. Он имеет слоистую структуру с расстоянием между слоями 0,334 нм, что создает благоприятные условия для входа и выхода молекулы кислорода из твердого образца [7, 8].

Исследованы оксигенированные координационные соединения кобальта с основаниями Шиффа на основе ацетилацетона (и его производ-

водных), этилендиамина и других аминов [28]. Показано, что на свойства комплексов $\text{CoL}(\text{B}) \cdot \text{O}_2$ (L — основание Шиффа, B — аксиальный лиганд: пиридин, имидазол, пиколин, лутидин, диметилформамид и др.) сильно влияет природа аксиального лиганда. Увеличение донорной способности аксиального лиганда повышает прочность оксигенированных комплексов [14, 71]. Однако если в качестве меры донорных свойств лиганда рассматривать константу его кислотной диссоциации, то корреляция наблюдается не всегда. Так, константа устойчивости ($K_{\text{B}}^{\text{O}_2}$) оксигенированных комплексов с основанием Шиффа для различных аксиальных лигандов уменьшается в ряду *n*-бутиламин > 1-метилимидазол > пиперидин. Константы кислотной диссоциации для этих протонированных лигандов (pK_a) равны 10,6; 7,25 и 11,3 соответственно [28]. Свойства оксигенированного комплекса зависят от строения аксиального лиганда и природы заместителей в основаниях Шиффа [26]. Механизм влияния экваториального лиганда требует дальнейших исследований.

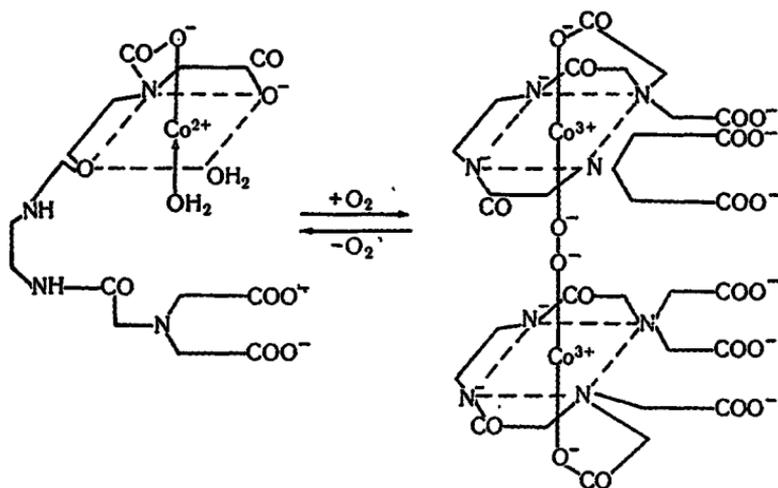
Из водных растворов выделены многочисленные дядерные комплексы кобальта с O_2 (см. приложение, табл. П.2). Молекула кислорода в них образует мостик между двумя ионами кобальта. Мостик остается единственным, если ион кобальта связан с пентадентатным лигандом. Если прочносвязанные лиганды занимают до четырех координационных мест, то в водных растворах образуются двумостиковые $\mu\text{-O}_2, \text{OH}$ -комплексы:



При исследовании оксигенации ряда координационных соединений $\text{Co}(\text{II})$ с полиаминами (этилендиамином, диэтилентриамином, триэтилтетраамином) с помощью метода потенциометрического титрования установлено, что после быстрого процесса оксигенации протекает медленный процесс изменения рН раствора до равновесного состояния: Эти изменения определяются внутримолекулярными перегруппировками, выделением протона и координированной молекулы воды, что приводит к двумостиковому продукту [137]. Второй мостик стабилизирует координационное соединение в отношении деоксигенации: кислород не выделяется или выделяется с большим трудом под действием конкурирующего лиганда (ЭДТА) или в бескислородной атмосфере, но легко отщепляется при добавлении кислоты.

Вторым мостиком в оксигенированных комплексах помимо наиболее распространенной гидроксогруппы может быть амидогруппа

($\mu\text{-NH}_2^-$) [18]. Если у исходного координационного соединения $\text{Co}(\text{II})$ все координационные места заняты хелатными лигандами (см. приложение, табл. П.2, № 59—63), то часть хелатного кольца должна быть открыта, чтобы могла образоваться связь металла с O_2 . В оксигенированном соединении $\text{Co}_2(\text{гистидин})_4\text{O}_2$ одна из карбоксильных групп лиганда не связана с центральным ионом [11]. Координационное соединение $\text{Co}(\text{II})$ с N,N,N''',N'''' -диглицилэтилендиаминотетрауксусной кислотой оксигенируется в форме, у которой во внутренней координационной сфере имеется 2 молекулы воды, причем процесс сопровождается депротонированием, что облегчает координацию азотных доноров. В результате продукт оксигенации не содержит воду или гидроксильный ион во внутренней координационной сфере [112]:



Если хелатный лиганд, координированный у металла, представляет собой стереохимически жесткое соединение, то процесс оксигенации не наблюдается, как в случае 1,3,5-три(α -пиридилметилендиамин)циклогексанкобальтоперхлората, или протекает очень медленно, как в случае трифенантролинкобальто- либо тридипиридилкобальто-иона [14].

Установлено, что депротонирование комплексов $\text{Co}(\text{II})$ с аминами, аминокислотами и пептидами [14] способствует их оксигенации. Двухядерные оксигенированные комплексы кобальта диамагнитны и в большинстве своем могут быть описаны как пероксокомплексы $\text{Co}(\text{III})$. Одноядерные оксигенированные комплексы кобальта парамагнитны и представляют собой главным образом низкоспиновые соединения [14, 242, 243]. Они образуются при оксигенации высокоспиновых комплексов кобальта с пентадентатными основаниями Шиффа [28], ионами аминокислоты и имидазолом [242], а также низкоспиновых — с тетрадентатными основаниями Шиффа [28]. Например, нагревание оксигенированных комплексов кобальта с ионом аминокислоты и имидазолом до $110\text{—}115^\circ\text{C}$ и удаление молекулы кислорода повышают магнитный момент от 2 примерно до $4\mu\text{B}$.

Координационные соединения кобальта содержат молекулярный кислород, величина обратимости связывания которого различна. Под величиной обратимости связывания понимается отношение количества кислорода, выделившегося при деоксигенации, к поглотившемуся при оксигенации. Даже самые лучшие переносчики кислорода (см. приложение, табл. П.2, № 50), которые могут присоединять O_2 в твердом состоянии и растворе [11, 14], после 300 циклов оксигенации на 30% окисляются необратимо [7]. Большая часть исследованных координационных соединений способна выдержать несколько циклов оксигенации — деоксигенации.

До 100 циклов оксигенации — деоксигенации и более в водных растворах можно получить на основе гистидинатных и смешанных гистидинатнуклеотидных комплексов кобальта (рис. 2.2, 2.3). Это объясняется быстрой реакцией связывания кислорода в указанных системах и медленными процессами необратимого окисления [245].

Обратимость связывания O_2 комплексами кобальта зависит от природы лигандов внутренней координационной сферы. Например, системы $Co(II)$ — 2,4-диаминомасляная или 2,3-диаминопропионовая кислота в воде быстро и необратимо связывают кислород, а система $Co(II)$ — орнитин обратимо взаимодействует с ним [113]. Координационные соединения кобальта с простыми аминокислотами либо не реагируют с кислородом, либо слабо реагируют при очень высоких рН.

Введение лиганда сильного поля — молекулы имидазола — во внутреннюю координационную сферу комплекса приводит к образованию эффективных переносчиков кислорода, которые нам удалось выделить из водных растворов в твердом состоянии. Объяснение этого эффекта с использованием метода молекулярных орбиталей дано на рис. 2.4: более прочные оксигенированные комплексы образуются за счет сближения взаимодействующих d_{z^2} — $1\pi_g^*$ -орбиталей в более сильном поле лигандов разнолигандного аминокацидоимидазольного комплекса.

Использование разнолигандных комплексов переходных металлов представляется перспективным при поиске новых оксигенированных комплексов, позволяющих достаточно тонко регулировать силу поля лигандов и окислительно-восстановительный потенциал комплекса.

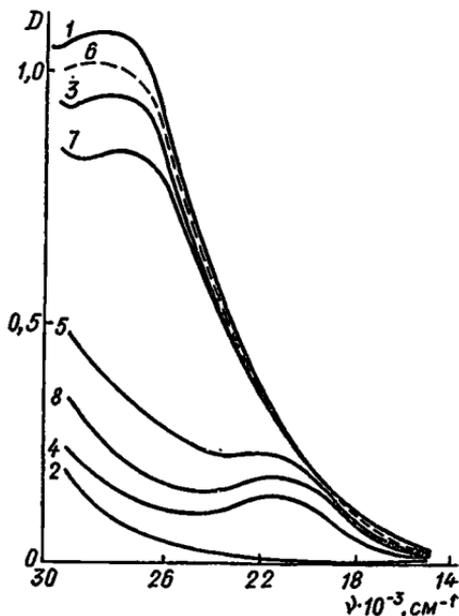


Рис. 2.3. Спектры поглощения продуктов оксигенации комплекса CoA_2 в щелочной и кислой областях:

1 — рН 9,5 (цикл I); 2 — рН 2,0 (цикл I);
 3 — рН 9,5 (цикл V); 4 — рН 2,0 (цикл V);
 5 — рН 9,5 (цикл XV, спектр не изменяется при барботировании O_2 и варьировании рН раствора); 6 — рН 8,0 (оксигенированный комплекс, барботирование O_2 в течение 45 мин, спектр не изменяется во времени); 7 — рН 9,5 (цикл XII); 8 — рН 2,0 (цикл XII, оксигенировали раствор путем барботирования O_2 в течение 5 мин).

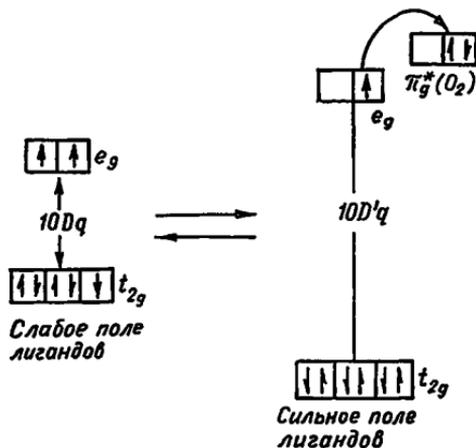


Рис. 2.4. Схема влияния поля лигандов на способность к переносу электронной плотности на $1\pi_g^*$ -орбиталь O_2 в комплексах металлов с лигандами слабого и сильного полей.

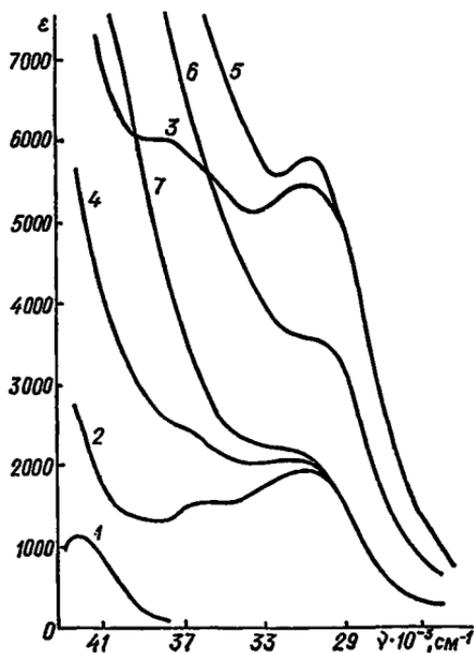
интетрасульфонат включает лиганд NO_2^- , SCN^- , ClO_4^- и H_2O , то O_2 не присоединяется. Если один из лигандов заменить имидазолом или цианидом, то протекает реакция с O_2 [14]. Аналогичный эффект, когда основание-растворитель (пиридин, цианпиридин и др.) способствует обратимому образованию координационных соединений с O_2 , наблюдается в системе $Co(II) - N,N$ -этилен-бис-(ацетилацетонимин). Соединения с O_2 в отсутствие оснований выделить не удалось.

Установлено, что обратимость связывания кислорода зависит от окислительно-восстановительного потенциала комплекса $Co(II)$. Лучшими переносчиками кислорода с одинаковыми окислительно-восстановительными потенциалами являются электронейтральные хелатные соединения $Co(II)$ [26]. Большие возможности для варьирования

Рис. 2.5. Спектры поглощения комплексов кобальта с $Me_6 ttd$ в водном растворе (рН 7):

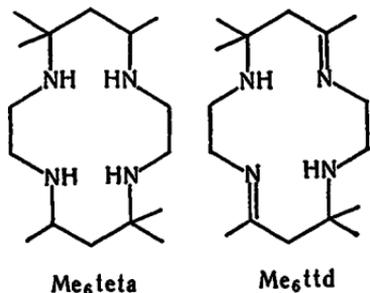
1 — свободный лиганд; 2 — исходный комплекс; 3 — оксигенированный комплекс; 4) — после первой деоксигенации; 5 — после второй оксигенации или через 24 ч после первой оксигенации; 6 — после пятой оксигенации; 7 — после десятой оксигенации.

Такой подход расширяет возможность получения комплексов с необходимыми для успешной оксигенации параметрами по сравнению с применением соединений с лигандом одного типа. Действительно, многие оксигенированные координационные соединения $Co(II)$ (см. приложение, табл. П.2, № 1, 3—6, 8—19, 22—25, 31, 37—40 и др.) содержат во внутренней координационной сфере в *транс*-положении к молекулярному кислороду лиганд, представляющий собой основание. Основность и донорные свойства его существенно влияют на способность к обратимому связыванию O_2 . Например, если октаэдрическое координационное соединение $Co(II)$ — фталоцианин-



окислительно-восстановительных потенциалов комплексов Co (II) и конструирования стерически затрудненных лигандов представляют синтетические тетрааза- и пентаазамакроциклические лиганды. В последнее время весьма успешно развиваются исследования в области получения новых переносчиков O₂ на основе координационных соединений кобальта с тетрааза- и пентаазамакроциклами [142, 168, 169, 171—180].

Нами установлена способность к обратимой оксигенации в водных растворах комплексов Co (II) с тетраазамакроциклическими лигандами: 5,7,7,12,14,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазамакроциклический лиганд 4,4,11-диеном (Me₆ttd) и 5,7,7,12,14,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазамакроциклический лиганд 4,4,11-диеном (Me₆teta) [174] (рис. 2.5, 2.6)



Впоследствии удалось выделить в твердом состоянии комплекс $\{[Co(Me_4ttd)(H_2O)_2O_2](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O\}$ (Me₄ttd — 5,7,12,14-тетраметил-1,4,8,11-тетраазамакроциклический лиганд). Состав и строение его подтверждены методами элементного анализа, электронной, ИК- и рентгено-электронной спектроскопии. Спектр поглощения этого комплекса содержит в ближней УФ-области при 330 нм ($\epsilon = 5770$ л/(моль · см)) характерную для такого типа соединений полосу переноса заряда $Co(d_{z^2}) \leftarrow O_2(\pi^*)$. Описанный в работе [185] комплекс кобальта с Me₄ttd как оксигенированный не имеет в электронном спектре поглощения соответствующей полосы переноса заряда, которая служит признаком оксигенированного комплекса кобальта (см. гл. 3, раздел 3.3.1). Учитывая также иные химические и физико-химические свойства исследованного нами [174] оксигенированного комплекса кобальта с Me₄ttd, можно считать, что метод синтеза соединения кобальта с Me₄ttd, предусматривающий длительное выдерживание его в растворе [185], приводит к продукту необратимого окисления. Он представляет собой комплекс Co (III) с Me₄ttd, не способный к оксигенации.

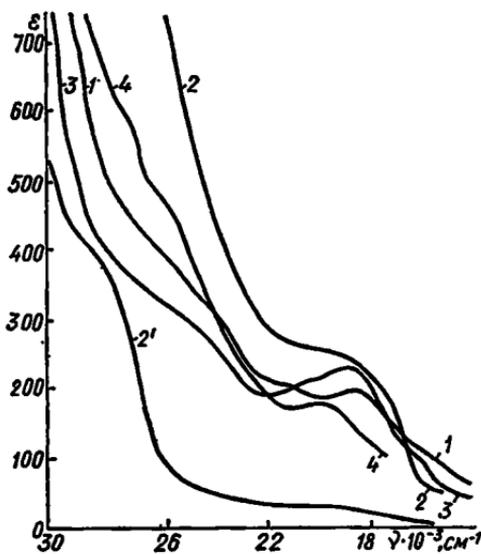
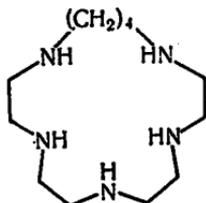


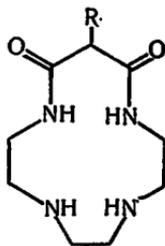
Рис. 2.6. Спектры поглощения комплексов кобальта с Me₆teta в водном растворе (рН 10):

1 — исходный комплекс; 2 — оксигенированный комплекс; 2' — оксигенированный комплекс (раствор 2 разбавлен в 10 раз); 3 — после первой деоксигенации; 4 — после пятой деоксигенации (при дальнейшем пропускании кислорода оптическая плотность не изменяется).

Исследуются реакции с O_2 комплексов кобальта с 12-, 13- и 14-членными полностью насыщенными макроциклическими полиаминами [168, 178—180]. Первые окисгенированные комплексы с лигандом такого типа (цикламом) получены в 1966 г. [109]. В настоящее время методами потенциометрического титрования и полярографическим установлено, что с производными циклама образуются соединения состава $[(CoL)_2 \mu-O_2, OH]^{3+}$ и $[(CoL)_2 \cdot \mu-O_2]^{4+}$. Интересно, что соединения $[CoL]^{2+}$ с макроциклическими аминами (L) более прочные, чем комплексы с линейными тетраминами, а соответствующие оксигенированные комплексы менее прочные [26]. Размер макроцикла существенно влияет на структуру, обратимость и константы связывания O_2 в водных растворах. Наибольшее сродство по сравнению со всеми исследованными насыщенными макроциклическими полиаминными системами проявляет комплекс с макроциклом, состоящий из чередующихся хелатных циклов (5,5,5,5,7)



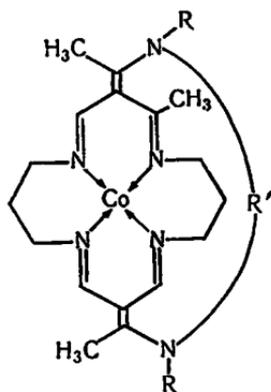
Согласно [178], наиболее интересные модели гема среди изученных макроциклических полиаминов представляют собой 14-членные тетрамины — циклам, его производные и диоксоциклам:



После введения в диоксоциклам объемистой нафтилметильной группы (R) удалось получить кинетически инертный кислородный аддукт $Co : O_2 = 1 : 1$ [178].

В результате исследований, направленных на сохранение существенных функций природных соединений с помощью наиболее простых химических соединений, созданы синтетические переносчики кислорода, которые по способности связывать O_2 близки к кобоглобину [177]. Они представляют собой комплексы Co (II) с тетраамамакроциклическими лигандами типа «корзина с ручкой» (см. с. 35).

Благодаря метиленовой цепочке, расположенной с одной стороны от плоскости лиганда, и оптимальной донорной способности макроцикла в водных растворах образуется устойчивый аддукт с O_2 состава $Co : O_2 = 1 : 1$.



где $R-CH_3$, $R'-(CH_2)_4$; $R-H$, $R'-(CH_2)_6$; $R-CH_3$, $R'-(CH_2)_6$; $R-H$, $R'-(CH_2)_6$; $R-CH_3$, $R'-(CH_2)_6$.

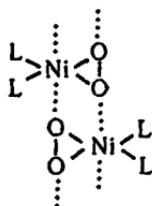
Таким образом, поиск новых относительно простых синтетических переносчиков кислорода на основе комплексов $Co(II)$ со стерически затрудненными макроциклическими лигандами довольно перспективен.

2.7. СОЕДИНЕНИЯ НИКЕЛЯ

Известны стабильные оксигенированные соединения $Ni(0)$ и $Ni(I)$, которые выделены в твердом состоянии [246—249, 251, 252], в отличие от координационных соединений $Ni(II)$ с полипептидами, образующих с O_2 интермедиаты [250]. Координационные соединения $Ni(II)$ с тетра- и пентапептидами поглощают кислород в нейтральных растворах (pH 7—8), катализируя окисление пептидов с образованием амидов аминокислот, амидопептидов, оксикислот и CO_2 . Интермедиаты — координационные соединения $Ni(II)$ с O_2 — наблюдаются в начальной стадии процесса (индукционный период) по появлению и исчезновению полосы переноса заряда ($\lambda_{max} \approx 350$ нм) [250].

Оксигенацией изоцианидных комплексов $Ni(0)$ получены диамагнитные, термически нестабильные координационные соединения с O_2 состава $Ni(O_2)(RNC)_2$ (R — *трет*-бутил или циклогексил) [247]. При изучении реакционной способности этих соединений с реагентами, имеющими различные донорно-акцепторные свойства (CO , CO_2 , NO , N_2O_4 , SO_2 , C_6H_5NO , Ph_3CBF_4), установлены четыре типа реакций, из которых два типа процессов сопровождаются разрывом связи кислород — кислород [248]. Для двух других типов характерно сохранение связи $O-O$. Молекулярный кислород вытесняют реагенты с высоким сродством к электрону, но при нагревании твердого $Ni(O_2)(трет-бутил-NC)$ в вакууме (0,01 Па) до $60^\circ C$ молекулярный кислород не выделяется. В ИК-спектрах этого соединения наблюдались частоты колебаний связи кислород — кислород при 898 и связи никель — кислород при 552 см^{-1} . Рассчитанные приближенные величины силовых постоянных колебаний по линии связи $O-O$ для простой модели равнобедренного треугольника (0,3—0,35 Н/пм) значительно отличаются

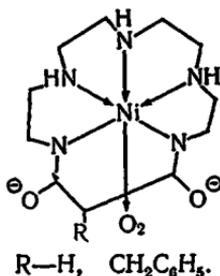
от данных для газообразного O_2 (1,15 Н/пм), что свидетельствует о значительных изменениях связи $O—O$ после координации. В результате химических и физико-химических исследований свойств координационного соединения $Ni(O_2)(mpeп-бутил-NC)$ высказано предположение о его структуре в твердом виде [249]:



В процессе конденсации атомов никеля или его соли NiF_2 в аргонкислородной матрице при температуре около 10 К получены координационные соединения $Ni(O_2)$, $(O_2)Ni(O_2)$ [251] и NiF_2O_2 [252]. Различить их удалось по изотопным сдвигам ^{18}O в ИК-спектрах. В спектре координационного соединения атома никеля с одной молекулой кислорода при соотношении $^{16}O_2 : ^{16}O^{18}O : ^{18}O_2 : Ag = 1 : 2 : 1 : 800$ наблюдался триплет при 966,2; 940,1 и 913,6 cm^{-1} . Спектр координационного соединения с двумя молекулами кислорода содержит полосы с частотой 1062,2; 1052,2; 1045,2; 1018,2; 1016,0 и 1001,4 cm^{-1} [251]. Приведенные результаты позволяют предположить так называемый боковой способ координации O_2 у атома никеля.

Реакция O_2 с комплексом $Ni(I)(5,7,7,12,14,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадекан) BF_4$ представляет собой сложный процесс, протекающий с изменением окраски от бледно-зеленой до ярко-голубой или в избытке O_2 — от голубой до коричневой. Удалось выделить светло-красное соединение состава $O_2NiL (BF_4)$. Молекулярный кислород в нем прочно связан с никелем и в вакууме не выделяется [246].

Описано обратимое поглощение O_2 комплексом $Ni(II)$ с насыщенным диоксопентаазамакроциклическим лигандом в водном растворе [253]. Образующийся коричневый комплекс имеет следующее строение:



Он имеет очень низкий окислительно-восстановительный потенциал ($E = 0,24$ В), что создает возможность для взаимодействия с O_2 . В спектрах поглощения водных растворов оксигенированных комплексов имеются интенсивные полосы переноса заряда при 310 ($\epsilon = 2200$ л/(моль · см), $R = H$) и 290 нм ($\epsilon = 4700$ л/(моль · см),

R = CH₂C₆H₅) [253]. При барботировании кислорода через смесь водный раствор комплекса никеля (боратный буфер) — бензол образуется фенол [253], что свидетельствует о значительной активации координированной молекулы кислорода в этом соединении.

Таким образом, показана принципиальная возможность получения и необходимость поиска новых переносчиков кислорода на основе координационных соединений Ni (II) с лигандами, обуславливающими низкий окислительный потенциал комплексного соединения.

2.8. СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ

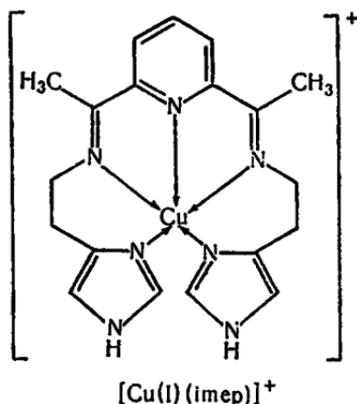
Ион меди входит в состав активного центра кислородпереносящего металлопротеида — гемоцианина. Этот не содержащий гем металлопротеид в деоксиформе (Cu (I)) в первой внутренней координационной сфере иона Cu (I) имеет три или четыре атома кислорода или азота, а в оксиформе (Cu (II)) — пять или шесть таких атомов [275]. Вместе с тем количество синтетических переносчиков кислорода — комплексов Cu (I) — весьма ограничено. Многие координационные соединения Cu (I) ((Cu-аква)⁺; Cu (CH₃CN)₂⁺; Cu (dipy)₂⁺; Cu (NH₃)₂⁺; Cu (имидазол)₂⁺ [14]) быстро окисляются молекулярным кислородом с образованием соединений Cu (II), не способных к оксигенации. В некоторых случаях (например, в системе Cu (II) — тетраглицин и Cu (I) — пиридин) наблюдалось появление интермедиатов — координационных соединений меди с O₂.

Мы изучили процесс окисления молекулярным кислородом комплекса Cu (I) с пиридином в растворе пиридина в интервале температур от —8 до —26 °C [255]. Нами определены условные константы скорости (3,5 · 10⁻⁴ с⁻¹, *t* = —26,5 °C) и энергия активации процесса (33 ± 4 кДж/моль). С помощью спектрофотометрического и кинетического методов показано образование в продуктах реакции Cu₂O₂ и пероксидного комплекса меди (I) Cu₂py₂O₂.

Известны соединения Cu (I) с 1,4-бис-(1-окса-4,10-дитиа-7-азациклододекан-7-илметил)бензолом, которые обратимо поглощают O₂ в твердом состоянии. Образующийся парамагнитный бледно-зеленый комплекс при нагревании до 110 °C в вакууме обесцвечивается и теряет сигнал ЭПР, что свидетельствует о наличии комплекса Cu (I). Эти изменения обратимы [256]. Реакцией эфирной суспензии комплекса Cu (I) Cl с молекулой кислорода синтезированы парамагнитные (2,12—2,76 мкв) коричневые соединения Cu₄Cl₄L₃O₂ (L — пиридин, 4-пиколин, 2,4-лутидин, 2,2-дипиридил), которые при нагревании их до 173—268 °C выделяют кислород [257].

Фотовозбужденные атомы меди реагируют с O₂ в смешанной матрице инертный газ — кислород при низких температурах с образованием CuO₂ [260]. Интересно, что из соединения [Cu (tet-b)(O₂)]⁺, полученного в растворе ДМСО из соответствующего комплекса Cu (II) и супероксида калия, солюбилизованного лигандом 18-корона-6, в атмосфере аргона выделяется O₂ [259].

Наиболее удачная синтетическая модель природного переносчика кислорода — комплекс $[\text{Cu}(\text{I})(\text{imep})]^+$ [254, 258]. Он обратимо свя-



зывает O_2 в ДМСО, ДМФ, пиридине, ацетонитриле в мягких условиях при комнатной температуре и нормальном давлении с обратимостью, составляющей 80 % на цикл оксигенации — деоксигенации. Подобно гемоцианину соотношение $\text{Cu} : \text{O}_2$ в комплексе равно 2 : 1. Двухядерный оксигенированный комплекс не имеет сигнала в спектре ЭПР.

Замена имидазольной группы в (imep) на пиридиновую приводит к потере способности обратимо связывать O_2 , что объясняется повышением потенциала восстановления соответствующего комплекса $\text{Cu}(\text{I})$ на 0,13 В [258]. Другими словами, координированные лиганды могут изменять окислительно-восстановительные потенциалы комплекса, что обеспечивает протекание реакции окислительно-восстановительного присоединения O_2 без разрыва связи кислород — кислород. Поиск новых лигандов мог бы расширить круг известных синтетических переносчиков кислорода.

Таким образом, все без исключения ионы $3d$ -переходных металлов в низких степенях окисления образуют координационные соединения, способные обратимо реагировать с O_2 . Это свойство зависит от природы лигандов внутренней координационной сферы ионов металлов. В состав ближайшего окружения иона металла входят преимущественно атомы азота, а также атомы кислорода, фосфора, иногда серы. Известны одноядерные ($M : \text{O}_2 = 1 : 1$) и двухядерные ($M : \text{O}_2 = 2 : 1$) координационные соединения $3d$ -переходных металлов с O_2 . Последние чаще встречаются у металлов конца ряда.

Большинство синтетических переносчиков кислорода представляет собой координационные соединения $\text{Co}(\text{II})$. На их основе получены наиболее эффективные переносчики O_2 в твердом состоянии (координационные соединения $\text{Co}(\text{II})$ с основаниями Шиффа) и в растворах (комплексы кобальта с гистидином, ионом аминокислоты и гетероциклическими основаниями, полиазамакроциклическими лигандами). Успешно развивается химия переносчиков кислорода на основе координационных соединений $\text{Fe}(\text{II})$ со стерически затрудненными порфинами, тетра- и пентаазамакроциклами.

СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ 3d-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

3.1. ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ АКТИВНОГО ЦЕНТРА МЕТАЛЛ — МОЛЕКУЛА КИСЛОРОДА

Метод рентгеноэлектронной спектроскопии позволяет изучить распределение электронной плотности в активном центре комплекса 3d-переходного металла с O_2 . На энергию 2p-электронов центрального иона очень влияет электронная плотность валентных электронов. Интересную информацию о способе координации лиганда можно получить из анализа рентгеноэлектронных спектров 1s-электронов атомов азота и кислорода лигандов. К сожалению, рентгеноэлектронные спектры 1s-электронов кислорода окисгенированных комплексов представляют собой суперпозицию спектров 1s-электронов атомов кислорода кристаллизационной воды, лигандов различной природы, адсорбированных на поверхности образца молекул кислорода и координированной в комплексе молекулы кислорода. Это затрудняет идентификацию энергии 1s-электронов O_2 .

Методом рентгеноэлектронной спектроскопии исследована электронная структура комплексов кобальта с O_2 [29, 79, 80, 261, 262]. Получены данные об электронной структуре окисгенированных комплексов кобальта двух классов — соединения с основаниями Шиффа различных типов и разнолигандные комплексы, содержащие ион аминокислоты и имидазол.

Показано, что энергия связи 2p_{1/2}-электронов кобальта зависит от природы координированных оснований Шиффа [79]. У низкоспиновых комплексов Co (II) она увеличивается на 0,9—1,9 эВ после координации молекулы кислорода, что свидетельствует об окислительном присоединении O_2 . Данный вывод подтверждается сопоставлением энергии связи 2p_{1/2}-электронов в окисгенированных комплексах и соединениях Co (III) аналогичного состава и строения. Разложение сложного спектра энергий 1s-электронов кислорода в окисгенированных комплексах и сопоставление максимумов индивидуальных полос показывают, что атом кислорода в супероксидгруппе окисгенированного комплекса имеет энергию связи 1s_{1/2}-электронов на 1 эВ больше, чем в пероксидгруппе.

Методом рентгеноэлектронной спектроскопии мы исследовали 13 разнолигандных комплексов кобальта состава $[CoImA_2O_2]$ (Im — молекула имидазола, А — ион аминокислоты). Установлены способ координации лигандов во внутренней координационной сфере и электронная структура активного центра комплекса металл — молекулярный кислород.

Т а б л и ц а 3.1. Энергия связи электронов основных уровней (E , эВ), полуширина ($b_{1/2}$) молекулярным

Соединение	$Co2p_{3/2}$		$N1s_{1/2}$	
	E	$b_{1/2}, h$	E	$b_{1/2}, h$
$Co (C_3H_4N_2) (CH_2CHCOO)_2 \cdot O_2$ $\begin{array}{c} \\ NH_2 \end{array}$	781,2	3,0	399,6	2,8
$Co (C_3H_4N_2) \left(\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ CHCHCOO \\ \diagup \\ CH_3 \end{array} \right)_2 \cdot O_2$ $\begin{array}{c} \\ NH_2 \end{array}$	781,4	3,0	399,9	2,5
$Co (C_3H_4N_2) (CH_2(OH)CHCOO)_2 \cdot O_2$ $\begin{array}{c} \\ NH_2 \end{array}$	781,7	3,0	400,3	2,3
$CH_3CH(NH_2)COOH$	—	—	401,3	2,1
$(CH_3)_2CHCH(NH_2)COOH$	—	—	401,1	2,3
$CH_2(OH)CH(NH_2)COOH$	—	—	400,6	2,0

В комплексах, содержащих ионы аминокислот с одним типом атомов азота, энергия $1s$ -полосы азота определяется в первую очередь энергией $1s$ -электронов азота аминогруппы в аминокислоте, два иона которой эквивалентно координированы во внутренней сфере. Сравнение энергий связи $1s$ -электронов азота α -аминогруппы в комплексе и в свободной аминокислоте показывает, что при координации она уменьшается (табл. 3.1, 3.2, 3.3, № 1—3, 8, 9). В координационных соединениях ионы α -аминокислоты обычно координируются как лиганды-доноры электронов через азот аминогруппы и кислород карбоксильной группы. В свободном состоянии аминокислоты существуют в виде цвиттер-ионов $NH_3^+CH(R)COO^-$, поэтому кобальт в результате координации замещает протон NH_3^+ -группы. Сдвиг энергии связи $1s$ -электронов азота аминогруппы в сторону меньших значений объясняется тем, что электронная плотность на атоме азота после координации аминогруппы у иона кобальта, связанного еще с четырьмя донорными группами, понижается меньше, чем при взаимодействии с протоном. Подобное уменьшение энергии связи $1s$ -электронов кислорода фенольной группы четырехдентатных оснований Шиффа наблюдалось после их координации у $Co(II)$ [79].

Сопоставление энергии $1s$ -электронов кислорода карбоксильных групп в свободном лиганде и в комплексе менее информативно вследствие сложности $1s$ -полосы кислорода в комплексе. Однако вполне вероятно, что положительный сдвиг энергии этого уровня при переходе свободного лиганда к комплексу обусловлен понижением электронной плотности и отрицательного эффективного заряда на кисло-

рины полос РЭС ($b_{1/2h}$, эВ) и эффективные заряды атомов в комплексах кобальта кислородом

$O_{1s_{1/2}}$		Эффективный заряд		
E	$b_{1/2h}$	Co	N	O
531,3	2,3	1,9	-0,27	-0,22
531,8	2,7	1,9	-0,30	-0,22
531,8	2,8	2,0	-0,25	-0,22
531,4	2,0	—	-0,15	-0,25
531,1	2,2	—	-0,17	-0,28
531,2	2,5	—	-0,22	-0,27

роде карбоксильной группы в результате координации у кобальта (см. табл. 3.1—3.3).

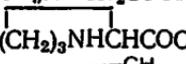
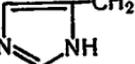
Наиболее интересно сравнение энергии связи $Co2p_{3/2}$ -электронов оксигенированных комплексов и соответствующих комплексов Co (III). Энергия связи $Co2p_{3/2}$ -электронов в рассматриваемых комплексах с O_2 (781,2—782,0 эВ) лежит в той же области, что и в оксигенированных комплексах кобальта с шиффовыми основаниями (781,0—781,4 эВ) [79, 261].

По мнению авторов [79, 261], степень окисления кобальта в таких соединениях равна трем (степень переноса электронной плотности с иона кобальта на координированную молекулу кислорода оценивается в пределах 65—100 %).

Следует принять во внимание, что энергия $2p_{3/2}$ -электронов кобальта исследуемых соединений несколько меньше, чем в хлоропентаминкобальтихлориде (см. табл. 3.3, № 15), где степень окисления кобальта равна 3, и существенно выше, чем в комплексах Co (II) с ионом имидазола (см. табл. 3.3, № 14). Исходя из сказанного, можно считать, что в аминокислотными комплексами кобальта с O_2 электронная структура активного центра приближается к Co (III) — O_2^- . Данный вывод согласуется с результатами расчета методом *ab initio* МО ЛКАО электронной структуры одноядерного комплекса кобальта с основанием Шиффа и имидазолом [Co(acacen)imid · O_2] (acacen — N,N'-этилен-бис-(ацетилацетонимин)) [57]. Для этого соединения показано, что энергетически наиболее выгодной является электронная структура активного центра Co (III) — O_2^- .

В табл. 3.1 приведены величины эффективных зарядов атомов кобальта, азота аминогруппы и кислорода карбоксильной группы, полученные по корреляционным диаграммам энергия связи остовных уровней атомов кобальта [265], азота [128] и кислорода [129] — эффективный заряд на них. Последний рассчитан квантовомеханическими методами для атомов азота и кислорода и по методу Зигбана с использованием электроотрицательностей по Полингу — для атома кобальта.

Т а б л и ц а 3.2. Энергия связи электронов остовных уровней (E , эВ) и полуширина полос РЭС ($b_{1/2}^h$, эВ) лигандов R—CH(NH₂)COOH

№ п/п	Соединение	R	Ni _{1s_{1/2}}		O _{1s_{1/2}}	
			E	$b_{1/2}^h$	E	$b_{1/2}^h$
1	Лейцин	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	400,1	2,3	531,1	2,2
2	Норвалин	CH ₃ (CH ₂) ₂	400,7	2,2	530,8	2,1
3	Аминомасляная кислота	CH ₃ CH ₂	400,8	2,3	530,9	2,2
4	Лизин гидрохлорид	NH ₂ (CH ₂) ₄	401,5	2,4	531,5	2,6
5	Орнитин гидрхлорид	NH ₂ (CH ₂) ₃	401,4	2,4	531,4	2,6
6	Глутамин	NH ₂ CO(CH ₂) ₂	399,7 (401 пл)	3,2	531,2	2,5
7	Аспарагин	NH ₂ CO(CH ₂)	399,8 (401,3 пл)	3,7	531,2	2,5
8	Саркозин ¹	CH ₃ NHCH ₂ COOH	401,6	2,6	531,5	2,5
9	Пролин ¹		401,1	2,3	531,1	2,5
10	Гистидин		400,8 (398,5 пл)	3,9	531,6	2,7
11	Имидазол ¹		399,3; 398,7—399,7	3,2 —	—	—

¹ Указаны полные формулы соединений.

На энергию связи электронов остова существенно влияет спиновое состояние молекулы. Присоединение кислорода к высокоспиновым комплексам Co (II) и образование низкоспиновых оксигенированных комплексов приводят к незначительному росту (0,2—0,5 эВ) энергии Co_{2p_{1/2}} [79, 80], а оксигенация низкоспиновых комплексов Co (II) увеличивает ее (0,9—1,9 эВ) [79]. Энергия связи Co_{2p_{1/2}}-электронов в низкоспиновом комплексе Co (II) с тетрадентатным основанием Шиффа на 0,6 эВ меньше, чем в высокоспиновом комплексе кобальта с пентадентатным основанием Шиффа [79]. На этом основании высказано предположение, что увеличение энергии связи Co_{2p_{1/2}} в комплексе [(Co (Me₄ [14]-4,11-диенN₄)(H₂O))₂ O₂] (ClO₄)₂ по сравнению с Co (II) · (Me₄ [14]-4,11-диенN₄) (H₂O)(ClO₄)₂ на 1,3 эВ свидетельствует о низкоспиновом характере соединений Co (II) и электронной структуре Co₂ (III) — O₂²⁻ в оксигенированном комплексе [173].

Таблица 3.3. Энергия связи электронов основных уровней (E , эВ), полуширина полос РЭС ($b_{1/2h}$, эВ) комплексов кобальта

№ п/п	Соединение	Co2p _{3/2}		Ni1s _{1/2}		O1s _{1/2}	
		E	b _{1/2h}	E _B	b _{1/2h}	E	b _{1/2h}
	[Co (R—CH (NH ₂) COO ⁻) ₂ Im × × O ₂] H ₂ O, где R —						
1	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	781,5	2,4	400,0	2,6	531,5	2,5
2	CH ₃ (CH ₂) ₂	781,3	2,5	400,0	3,0	531,0	2,5
3	CH ₃ CH ₂	781,5	2,5	400,5	3,0	531,2	2,5
4 ¹	NH ₂ (CH ₂) ₄	781,7	2,4	400,2	3,5	532,0	2,7
5 ¹	NH ₂ (CH ₂) ₃	782,1	2,2	400,3	3,3	532,1	2,4
6	NH ₂ CO (CH ₂) ₂	781,4	2,6	400,1	2,6	531,6	2,5
7	NH ₂ COCH ₃	781,6	2,8	400,1	2,7	531,8	2,6
8	[Co (CH ₃ NHCH ₂ COO ⁻) ₂ Im · · O ₂] H ₂ O	781,7	2,5	400,4	2,6	532,0	2,5
9	[Co((CH ₃) ₃ NHCHCOO ⁻) ₂ Im · · O ₂] H ₂ O	781,2	2,8	399,9	2,4	531,5	2,4
10	[Co ₂ (hist) ₄ μ-O ₂] · 2H ₂ O	782,0	2,4	400,1	2,8	531,8	2,7
11 ²	Co (benacen) py · O ₂	781,4	—	—	—	—	—
12 ³	Co (3-CH ₃ O-salen) py · O ₂	781,3	—	—	—	—	—
13 ³	Co (3-CH ₃ O-salen) ₂ · O ₂ (DMSO)	781,0	—	—	—	—	—
14	[Co (imid) ₂] ₂	780,5	3,0	—	—	—	—
15	[Co (NH ₃) ₅ Cl] Cl ₂	782,1	2,0	—	—	—	—

¹ В состав соединения входит 2HCl.

² По [261].

³ По [79].

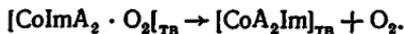
Таким образом, метод рентгеноэлектронной спектроскопии позволяет получить информацию о переносе электронной плотности с иона Co (II) на координированную молекулу кислорода, определить в некоторых случаях способ координации других (помимо O₂) лигандов внутренней координационной сферы.

3.2. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИЙ ДЕОКСИГЕНАЦИИ

В 1984 г. опубликована первая монография по исследованию координационных соединений с помощью масс-спектрометрического метода [265]. Однако работы по его использованию для изучения синтетических переносчиков кислорода ограничены [89, 264].

С помощью метода масс-спектрометрии мы исследовали кинетику и рассчитали энергию активации реакции термической деоксигенации координационных соединений [CoImA₂ · O₂] (A — анион аминокислот глицина, валина, аланина, серина, α-аминомасляной кислоты, норлейцина, аспарагина, глутамина, пролина, саркозина; Im — имидазол) и [Co (salen)₂ O₂] (salen — бис-салицилиден-имин) [89]. Образец комплекса, помещенный в камеру, соединенной с масс-спектрометром, нагревали со скоростью 3,6 °C/мин и определяли количество выделившегося кислорода. Процесс термической

деоксигенации описывается следующим уравнением:



Расчет энергии активации этого процесса основан на решении системы уравнений

$$1/\tau = f e^{-E/kT} \quad (\text{уравнение Аррениуса}),$$

$$Vdn = \frac{N}{\tau} dt - V_n \Gamma dt \quad (\text{балансовое уравнение}),$$

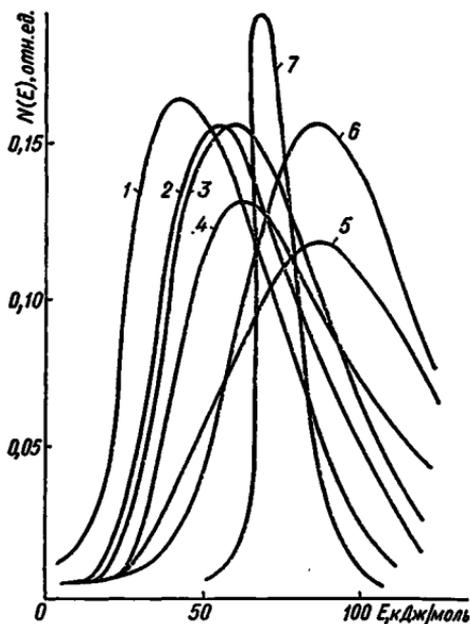
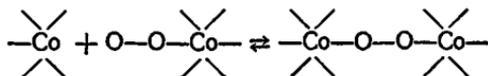


Рис. 3.1. Распределение энергии активации реакции деоксигенации комплексов $[\text{CoA}_2\text{Imid O}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, где А — ионы норлейцина (1), аминокислоты (2), глутамина (3), аспарагина (4), пролина (5), саркозина (6) и $[\text{Co}(\text{salen})]_2 \cdot \text{O}_2$ (7).

том, что на связь $\text{Co}-\text{O}_2$ в твердой фазе влияет окружение. Оно может как упрочнять, так и разрыхлять связь, что несколько изменяет энергию активации деоксигенации. Ширина полосы тем больше, чем меньше упорядочена структура твердого состояния. Вторая причина обусловлена тем, что наличие вакансий во внутренней координационной сфере кобальта после удаления молекулы кислорода может приводить к образованию двуядерного соединения, если рядом расположен молекулярный кислород соседней молекулы комплекса:



Энергия активации деоксигенации двуядерного комплекса несколько выше, чем одноядерного. Асимметрия спектров $N(E)$ на рис. 3.1

где τ — время жизни молекул в координированном состоянии; f — фактор частоты; E — энергия активации; V — рабочий объем камеры, где находился образец; n — объемная концентрация O_2 в рабочем объеме камеры; N — доля связанных молекул кислорода в момент времени t ; Γ — скорость откачки. Решение приведенных уравнений получено для случая, когда в исследуемой твердой системе реализуется набор из многих значений энергий активации. На рис. 3.1 представлены кривые распределения (на оси ординат $N(E)$ — относительное количество молекул, деоксигенирующихся с данной энергией активации).

Полученные распределения имеют две особенности — большую ширину полос и их явную асимметрию со стороны высоких энергий. Одна из причин уширения, возможно, заключается в

объясняется меньшей по сравнению с одноядерными общей концентрацией двухядерных соединений.

Влияние указанных факторов на уширение полос (см. рис. 3.1) подтверждается сопоставлением спектров энергий активации комплексов $[\text{CoImA}_2\text{O}_2]$ и $[\text{Co}(\text{salen})_2 \cdot \text{O}_2]$. Действительно, для последнего соединения, имеющего упорядоченную слоистую структуру и способного обратимо присоединять O_2 в твердом состоянии, характерны уменьшение ширины и симметричная форма полос.

Т а б л и ц а 3.4. Энергия активации деоксигенации и частоты валентных колебаний связи кобальт — молекулярный кислород оксигенированных комплексов кобальта с аминокислотно-ионом ($\text{R}-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COO}^-$) и имидазолом

№ п/п	Комплекс	R	E^\ddagger , кДж/моль	$\nu_{\text{Co}-\text{O}}$, см^{-1}
1	$\text{Co}(\text{norleu})_2\text{Im} \cdot \text{O}_2$	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3$	49,0	—
2	$\text{Co}(\text{val})_2\text{Im} \cdot \text{O}_2$	$(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_2$	54,4	540
3	$\text{Co}(\text{aminobut})_2\text{Im} \cdot \text{O}_2$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2$	56,9	543
4	$\text{Co}(\text{ala})_2\text{Im} \cdot \text{O}_2$	CH_3	59,4	545
5	$\text{Co}(\text{glut})_2\text{Im} \cdot \text{O}_2$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$	64,9	587
6	$\text{Co}(\text{asp})_2\text{Im} \cdot \text{O}_2$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$	66,5	585
7	$\text{Co}(\text{gly})_2\text{Im} \cdot \text{O}_2$	$\text{H} -$	71,1	547
8	$\text{Co}(\text{ser})_2\text{Im} \cdot \text{O}_2$	$\text{OH} - \text{CH}_2$	94,1	590
9	$\text{Co}(\text{prol})_2\text{Im} \cdot \text{O}_2$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{NH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	89,1	540
10	$\text{Co}(\text{sar})_2\text{Im} \cdot \text{O}_2$	$\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$	92,5	520

Примечание. Для соединений № 9 и 10 указан ион соответствующей аминокислоты.

Исследуемые твердые координационные соединения кобальта с аминокислотно-ионами и имидазолом не способны вновь присоединять кислород после термической деоксигенации. Возможно, это объясняется изменением геометрии комплекса после выделения кислорода. Подобные изменения не наблюдаются в случае $[\text{Co}(\text{salen})_2 \cdot \text{O}_2]$.

Величины энергии активации процесса деоксигенации и частоты валентных колебаний кобальт — молекулярный кислород позволяют разделить исследованные комплексы в соответствии с полученными характеристиками на три группы:

соединения, содержащие в *цис*-лиганде (ионе аминокислоты) неполярные заместители (табл. 3.4, № 1—4), имеют низкие энергии активации (49,0—59,4 кДж/моль) и частоты валентных колебаний $\nu_{\text{Co}-\text{O}}$ (540—545 см^{-1});

соединения с *цис*-лигандами, содержащими полярные заместители (см. табл. 3.4, № 5—8), обладают высокими энергиями активации (64,9—94,1 кДж/моль) и частотами $\nu_{\text{Co-O}}$ (550—590 см^{-1});

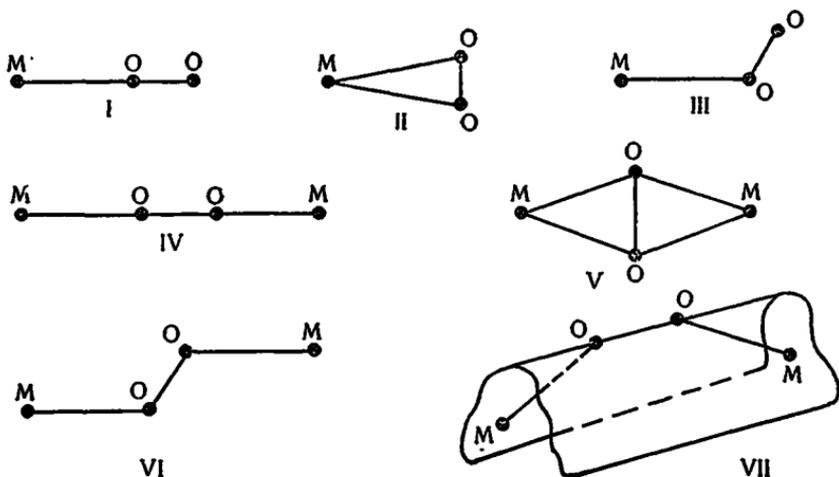
соединения с высокими энергиями активации (89,1—92,5 кДж/моль) и низкими частотами валентных колебаний $\nu_{\text{Co-O}}$ (520—540 см^{-1}).

Приведенные данные (первая и вторая группы соединений) свидетельствуют о возможности *цис*-ослабления связи кобальт — кислород при увеличении донорной способности *цис*-лиганда. Эффект *цис*-ослабления может проявиться при близких энергиях молекулярных орбиталей t_{2g} (d_{xz} , d_{yz}) иона металла и $3\sigma_g$; $1\pi_u$ МО молекулы кислорода. Указанные орбитали и соответствующие по симметрии орбитали *цис*-лиганда образуют многоцентровую молекулярную орбиталь, передающую *цис*-эффект ослабления связи Co-O_2 (см. гл. 4). Эффект уменьшения прочности связи кобальт — кислород под влиянием возрастающих донорных свойств *цис*-лиганда обнаружен [88] для оксигенированных комплексов кобальта с ионами диаминокислот (лизина, орнитина, 2,4-диаминомасляной и 2,3-диаминопропионовой кислот). Увеличение донорных свойств *цис*-лиганда приводит к относительному понижению за счет конкуренции вклада заселенных донорных орбиталей координированной молекулы кислорода в образование связи с центральным ионом и соответственно к некоторому ослаблению связи кобальт — молекулярный кислород.

Действительно, как видно из табл. 3.4, полярные заместители в аминокислоро-ионах уменьшают за счет индукционного эффекта донорные свойства аминогруппы, что выражается в увеличении частот валентных колебаний $\nu_{\text{Co-O}}$ и энергии активации деоксигенации (№ 5—8). У комплексов, содержащих пролинат- и саркозинат-ионы, прочность связи кобальт — молекулярный кислород меньше, чем у соединений № 3—8, так как донорные свойства аминокислоро-ионов относительно высоки (водород аминогруппы замещен метильной или метиленовой группой). Деоксигенация этих комплексов характеризуется большими энергиями активации, что объясняется влиянием метильной или метиленовых групп, координированных непосредственно у азота аминогруппы, которая находится в *цис*-положении относительно молекулы кислорода. Окружение координированной молекулы кислорода заместителями двух иминогрупп (эффект «частокола») может приводить к вандерваальсовскому взаимодействию лигандов, которое сказывается на повышении энергии активации деоксигенации.

3.3. ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ОКСИГЕНИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ $3d$ -ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ)

Точное определение геометрии центрального узла координационных объединений с O_2 (металл — молекула кислорода) в сочетании с квантовохимическими подходами позволяет выяснить природу связи молекулы кислорода в координационных соединениях. Можно представить следующие варианты структур таких узлов:



Как следует из результатов исследования химических и физико-химических свойств координационных соединений переходных металлов с молекулярным кислородом (табл. 3.5, 3.6) [6—8], структуры, соответствующие схемам I и IV, не наблюдались. Чаще всего встречаются структуры VI и VII у двуядерных соединений и структура III — у одноядерных. Расстояние кислород — кислород в двуядерных диамагнитных соединениях в основном составляет 140—150 пм. В этом диапазоне находятся значения R_{O-O} для пероксид-иона (для Na_2O_2 $R_{O-O} = 149$ пм). Однако большинство парамагнитных двуядерных и одноядерных комплексов характеризуется расстоянием кислород — кислород 131—136 и 125—135 пм соответственно. Приведенные величины близки к расстоянию кислород — кислород в супероксиде калия (133 пм). Такие аналогии позволяют предположить, что электронное строение координированной частицы O—O в одноядерных и двуядерных парамагнитных комплексах близко к супероксид-иону. Структура группы $M(O_2)M$ у парамагнитных двуядерных соединений преимущественно плоская (тип VI), а у диамагнитных — не плоская (тип VII), как и у H_2O_2 . Но геометрия группы $M(O_2)M$ может определяться не только электронной ее структурой, но и типом кристаллической решетки соединения [18].

Сформулированный выше вывод не всегда подтверждается. Например, для соединения $[Co(сален)]_2(O_2)$ (ДМФ)₂ непланарность группировки $Co(O_2)Co$ и диамагнитная природа согласуются, казалось бы, с пероксидным состоянием группы O—O. Однако длина связи кислород — кислород для данного комплекса, а также для подобных соединений (см. табл. 3.5, № 6, 8) значительно ближе расстоянию, характерному для супероксидной группы (133 пм). У одноядерных комплексов кобальта (см. табл. 3.6, № 1, 2) значения расстояний кислород — кислород (106 пм) занижены по сравнению даже со свободной молекулой O_2 (121,6 пм), хотя расстояние металл — кислород такое или несколько больше, чем у других подобных соединений. Малые значения в одном из случаев (см. табл. 3.6, № 1) объясняют [269] интенсивным тепловым движением координированной молекулы

№ п/п	Комплекс	Магнитные свойства
1	$K_6 [(CN)_5 CoO_2Co (CN)_5] \cdot H_2O$	Парамагнитный
2	$[(NH_3)_5 CoO_2Co (NH_3)_5] SO_4 (HSO_4)$	»
3	$[(NH_3)_5 CoO_2Co (NH_3)_5] (NO_3)_5$	»
4	$[(NH_3)_4 CoO_2, NH_2Co (NH_3)_4] (NO_3)_4$	»
5	$[(en)_2 CoO_2, NH_2Co (en)_2] (NO_3)_4$	»
6	$[(H_2O) (F-salen) CoO_2Co (F-salen)]_2 (CHCl_3)_2 \cdot (C_5NH_{11})$	Диамагнитный
7	ДМФ (Salen) CoO_2Co (salen) ДМФ	»
8	$(Salen) CoO_2Co (salen) \cdot \frac{2}{3}$ (ацетон) $\cdot \frac{1}{3}$ (пиперидин)	»
9	$\mu-$ (ОН, O ₂) [Co (4,7-Диметил-1,4,7,10-тетраазадеклин)] ₂ (ClO ₄) ₃ $\cdot 2H_2O$	»
10	$K_6 [(CN)_5 CoO_2Co (CN)_5] (NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	»
11	$\mu-O_2$ [Co (3,3'-Диминоди- <i>n</i> -пропиламин-бис-салицил)] ₂ C ₆ H ₅ CH ₃	»
12	(Сален) Co ₂ O ₂ Co (сален) \cdot (толуол)	»
13	$[(en)_2 CoO_2, NH_2Co (en)_2] (SCN)_3 \cdot H_2O$	»
14	$[(tren)_2 CoO_2, OHCo (tren)_2]^{3+}$	»
15	$[(en)_2 CoO_2, OHCo (en)_2]^{3+}$	»
16	$[(NH_3)_5 CoO_2Co (NH_3)_5] (SCN)_4$	»
17	$[(NH_3)_5 CoO_2Co (NH_3)_5] (SO_4)_2$	»
18	$[(en) (dien) CoO_2Co (en) (dien)] (ClO_4)_4$	»
19	$[(en) (NO_2) CoO_2Co (en) (NO_2)] (NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	»
20	Na ₂ O ₂	—

кислорода. Вместе с тем совокупность структурных данных позволяет считать, что электронная структура активного центра молекулы соответствует $Co^{III} - O_2^-$.

Одноядерные и двуядерные оксигенированные цианидные комплексы кобальта имеют несколько меньшие расстояния кислород — кислород и большие металл — кислород по сравнению с остальными соединениями, приведенными в табл. 3.5 и 3.6. Подобное сочетание обусловлено конкуренцией за электронную плотность CN^- и O_2^- [18], так как цианид-ион хороший π -акцептор.

Одноядерные оксигенированные комплексы кобальта и ванадия (см. табл. 3.6, № 13—15), у которых длина связи кислород — кислород имеет промежуточное значение между 133 (супероксид-ион) и 149 пм (пероксид-ион), характеризуются структурой активного центра металл — молекула кислорода типа II. Тип структуры определяется природой донорных групп лигандов внутренней координационной сферы: азот- и кислорододонорные лиганды в комплексе способ-

Расстояние, пм		Угол Co—O—O, градус	Геометрия группы M (O ₂) M	Ссылка
O—O	M—O			
124,3	194,4	121,2	Не плоская (торсионный угол 166°)	[28]
128,9	191,9	120,7	Плоская	[28]
131	189	118 ± 2	»	[14]
132	190	117 ± 2	»	[14]
132 ± 0,5	186,7 ± 0,5	120,8	Почти плоская	[14]
136 ± 3	187	119	» »	[14]
130	193 ± 0,03; 200	117; 119	Не плоская (торсион- ный угол 122°)	[14]
133,9 ± 0,6	191,0 ± 0,6	120,3 ± 0,2	Не плоская (торсион- ный угол 110,1°)	[14]
138,3	191,1	120	Не плоская (торсион- ный угол 121,9°)	[28]
142,9	184,3; 198,7	109,9; 107,3	Не плоская (торсион- ный угол 112,02°)	[267]
144,7	198,5	118,8	Плоская	[28]
145	193	118,5	Не плоская (торсион- ный угол 149,3°)	[14]
145	193,0	118,5	Не плоская (торсион- ный угол 149,3°)	[28]
146	187	110	—	[18]
146,2	—	—	—	[267]
146,5	—	—	—	[267]
146,9	187,9	110,8	Плоская	[28]
147	188,2 ± 0,7	112	Не плоская (торсион- ный угол 146°)	[14]
148,8	189,6	110,8	Плоская	[28]
153	189,0	110	»	[28]
149	—	—	—	[18]

ствуют образованию структуры типа III (см. табл. 3.6, № 1—12), а фосфор- и мышьякдонорные лиганды — структуры типа II. Тип структуры и электронные спектры одноядерного комплекса № 14 (см. табл. 3.6) позволили предложить [268] следующее электронное строение активного центра: Co (III) — O₂²⁻.

Рентгеноструктурные исследования комплексов переходных металлов с O₂, среди которых преобладают «угловые» структуры типа III, VI и VII, подтверждают современную точку зрения на природу связи 3d-переходный металл — O₂. Образование ее определяется σ-взаимодействием заполненных d-орбиталей переходного металла с 1π_g-разрыхляющей орбиталью O₂. Эта модель сформировалась в первую очередь на основе квантовохимических расчетов с помощью метода ЛКАО — МО — ССП ab initio оксигенированных комплексов 3d-переходных металлов [71—74].

В одноядерных оксигенированных комплексах (см. табл. 3.6, № 13—15) типа II реализуется модель Гриффитса [14], согласно

Т а б л и ц а 3.6. Некоторые данные о структуре одноядерных комплексов переходных металлов с молекулярным кислородом

№ п/п	Комплекс	Расстояние, пм		Угол Co—O— —O, градус	Ссылка
		O—O	M—O		
1	[O ₂ · Co {N,N'-3,3'-Дипропилметиламин}-бис-(салицилденамин)] · 2C ₆ H ₆	106 ¹	188	137; 133	[269]
2	[O ₂ · Co {N,N'-(2-(2'-Пирридил)этил)этилен-бис-(салицилденимин)}] · MeCN	106 ¹	190	134	[28]
3	[O ₂ · Fe { <i>м-тетракис</i> -(α,α,α,α-Пиваламидофенил)порфирин}(1-метилимидазол)]	115; 117	175	133; 129	[28]
4	[O ₂ Co(CN) ₆](NEt ₄) ₃ · 5H ₂ O	124	190,6	153	[28]
5	[O ₂ · Co {N,N'-(1,1,2,2-Тетраметилэтилен)-бис-(3-метоксисалицилденимин)}] · (диметоксиэтан) · (H ₂ O)	125	188	117	[28]
6	[O ₂ · Fe { <i>м-тетракис</i> -(α,α,α,α-Пиваламидофенил)порфирин}(N-метилимидазол)]	126	—	137	[28]
7	[O ₂ · Co (N,N'-Этилен-бис-(бензоилацетонимин) (пиридин)]	126±2	186	126	[14]
8	[O ₂ · Co {N,N'-(1,1,2,2-Тетраметил)этилен-бис-(3-трет-бутилсалицилденимин)}-(бензимидазол)]	127,3	187	117,5	[28]
9	[O ₂ · Co {N,N'-(1,1,2,2-Тетраметил)этилен-бис-(салицилденимин)} (бензимидазол)]	127,7	188,9	120,0	[28]
10	[O ₂ · Co {N,N'-(1,1,2,2-Тетраметил)этилен-бис-(3-фторсалицилденимин)} (1-метилимидазол) · 2 (CH ₃) ₂ CO]	130,2	188,1	117,4	[28]
11	[O ₂ · Co (<i>трет</i> -Бутилсален)-пиридин]	135	187,0	116,4	[28]
12	Оксимноглобин	140	190	121	[28]
13	[O ₂ Co(<i>цис</i> -1,2-бис-(Дифенилфосфино)этилен) ₂] BF ₄	142	198	—	[14]
14	[O ₂ Co {R,R-(CH ₃) ₂ As(CH ₂) ₃ · As(C ₆ H ₅)(CH ₂)As(C ₆ H ₅) · (CH ₂) ₃ As(CH ₂) ₂ }] (ClO ₄)	142,4	186,2; 186,7	44,9 ²	[268]
15	[VO(O ₂) ₂ NH ₃] ₂ NH ₄	147,2±0,4	183,3±0,3; 188,2±0,3	—	[14]
16	KO ₂	133	—	—	[18]
17	O ₂	121,6	—	—	[269]

¹ Очень малые значения — результат интенсивного теплового движения координированной молекулы O₂ [269].

² Угол O—Co—O.

которой σ -связь между металлом и O_2 осуществляется π_u -молекулярной орбиталью кислорода и d_{z^2} -атомной орбиталью металла (или d^2sp^2 -гибридной орбиталью металла). Заполненные t_{2g} -орбитали металла образуют π -дативную связь с незаполненной π_g^* -орбиталью O_2 . В соответствии с моделью оба атома кислорода эквивалентны и расположены на равных расстояниях от металла.

3.4. ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ ОКСИГЕНИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ

Выделить координационные соединения переходных металлов с O_2 из растворов в виде монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа, трудно, так как большая часть их в растворах необратимо окисляется. Поэтому для определения строения оксигенированных комплексов используются ЭПР, электронная и ИК-спектроскопия.

3.4.1. Электронная спектроскопия

Наиболее информативной областью электронной спектроскопии позволяющей получать данные о строении комплексов переходных металлов с молекулярным кислородом, являются полосы переноса заряда лиганд — металл. Они наблюдаются в спектрах тех соединений, которые не содержат интралигандных полос поглощения в видимой или ближней ультрафиолетовой области. К таким соединениям относятся оксигенированные комплексы кобальта с различными азот-донорными лигандами, за исключением комплексов с порфиринами (табл. 3.7, 3.8).

Электронные спектры оксигенированных комплексов железа и природных гемсодержащих переносчиков кислорода определяются в основном интенсивными $\pi \rightarrow \pi$ -переходами порфиринов. Эти спектры незначительно зависят от природы металла, аксиальных лигандов или заместителей в порфинах [271]. Как видно из табл. 3.9, электронные спектры поглощения природных и синтетических порфиринсодержащих переносчиков кислорода — комплексов железа типа «частокольных» и «крышечных» — подобны.

Интерпретация природы полос переноса заряда базируется на электронных спектрах поглощения комплексов кобальта с O_2 и сложившихся современных взглядах на природу связи координированной в комплексном соединении молекулы кислорода (см. гл. 4). В табл. 3.10 представлены основные области спектра, в которых наблюдаются полосы переноса заряда в оксигенированных комплексах кобальта. Данные обобщены для известных в настоящее время структур типа III (однойдерные, угловая координация), VI (двухдерные, угловая координация, плоский фрагмент $Co - O - O - Co$) и VII (двухдерные, угловая, неплоский фрагмент $Co - O - O - Co$).

Отнесение полос выполнено на основе упрощенной системы МО, приведенной рис. 3.2, для однойдерного углового комплекса.

Т а б л и ц а 3.7. Полосы переноса заряда в электронных спектрах поглощения одноподъядерных комплексов кобальта с молекулярным кислородом

Соединение	λ , нм (lg ϵ)		Примечание	Ссылка
	$d_{\pi} \rightarrow \pi_{\nu}^*$	$\pi_h^* \rightarrow d_G^*$		
$[\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot \text{O}_2]^{3-}$	530 (1,9)	320 (3,45)	Раствор ацетонитрила	[21]
$[\text{Co}(\text{S-Me}_2\text{en})_2\text{Cl} \cdot \text{O}_2]^+$	481 (2,81)	345 (3,72)	MeOH : EtOH = 1 : 4, при 10 К	[21]
$[\text{Co}(\text{S-Et}_2\text{en})_2\text{Cl} \cdot \text{O}_2]^+$	492	371	То же	[21]
$[\text{Co}(\text{Me}_6\text{htd}) \cdot \text{O}_2]^{2+}$, где Me ₆ htd — 5,7,7,12,14,14-гексаметил- 1,4,8,11-тетраазациклодека-4,11-диен	—	240 (4,39)	—	[21]
Co (пАМФ) hist · O ₂	392	317	Водный раствор	[146]
CoL (H ₂ O) · O ₂ , где L — 12,14-диоксид-13-нафттилметил- 1,4,8,11-тетраазациклодеканоат-ион	—	380 (3,30)	» »	[178]
CoA ₂ Im · O ₂ , где A — (NH ₂ (CH ₂) ₃ CH(NH ₂)COO ⁻)	—	380	Спектр отражения	
NiL · O ₂ , где L — 2,16-диоксо-3,6,9,12,15-пентаазацик- лодеканоат-ион	—	310 (3,34)	Водный раствор	[253]
1-метил-2,16-диоксо-3,6,9,12,15-пентаазацик- лодеканоат-ион	—	290 (3,67)	—	—

Примечание. π_h^* , π_{ν}^* — Уровни, образованные после снятия вырождения π_g^* -орбитали молекулы кислорода в результате ее координации у иона металла; π_g^* -орбиталь направлена вдоль оси z в плоскости M — O — O, π_{ν}^* — перпендикулярна плоскости M — O — O.

Т а б л и ц а 3.8. Полосы переноса заряда в электронных спектрах поглощения дивалентных комплексов кобальта с молекулярным кислородом в водном растворе

№ п/п	Комплекс	λ, нм (lg ε)		Ссылка
		$\pi_a^* \rightarrow d_o^*$	$\pi_b^* \rightarrow d_o^*$	
С одним мостиком				
1	$[(CN)_5 CoO_2Co (CN)_5]^{6-}$	370 пл (3,7); 315 (4,0)	—	[21]
2	$[(en) (dien) CoO_2Co (dien) (en)]^{4+}$	365 пл (3,26)	300 (3,98)	[21]
3	$[(dien) (1-pn) CoO_2Co (dien) (1-pn)]^{4+}$	—	301 (4,00)	[21]
4	$[\text{tetren } CoO_2Co \text{ tetren}]^{4+}$	262 пл (3,53)	310 (4,1)	[21]
5	$[(L-hist)_2 CoO_2Co (L-hist)_2]$ $[L_2CoO_2CoL_2]$,	386 (3,82)	327 (3,86)	[21]
6	где L — 2,3-диаминопропионат	385 (3,48)	315 (3,54)	[21]
7	2,3-диаминобутират	370 (3,47)	314 (3,59)	[21]
8	$[(H_2O) LCoO_2CoL (H_2O)]^{4+}$, где L — 5,12-диаметил-1,4,8,11-тетрааза- циклодека-4,11-диен	—	320 пл (3,59)	[172]
9	$[(H_2O) Me_4ttdCoO_2CoMe_4ttd (H_2O)]^{4+}$	—	330 (3,76)	[173]
10	$[(H_2O) Me_8tttdCoO_2CoMe_8tttd (H_2O)]^{4+}$	—	345 (3,74)	[173]
11	$[Im (orn)_2 CoO_2Co (orn)_2 Im]$	370	310	—
С двумя мостиками				
12	$[en_2CoO_2, NH_2Coen_2]^{3+}$	356 (3,59)	297 пл (3,61)	[21]
13	$[(1-pn)_2 CoO_2, NH_2Co (1-pn)_2]^{3+}$	337 (3,52)	—	[21]
14	$[en_2CoO_2, OHCoen_2]^{3+}$	357 (3,69)	276 (3,68)	[21]
15	$[(1-pn)_2 CoO_2, OHCo (1-pn)_2]^{3+}$	350 (3,76)	272 (3,75)	[21]
16	$[(L-hist)_2 CoO_2, OHCo (L-hist)_2]^-$	372 (3,79)	300 (3,74)	[21]
17	$[L_2CoO_2, OHCoL_2]^n$, где L — L-2,3-диаминопропионат (n = -1)	358 (3,40)	—	[21]
18	L-1,2-диаминопропан (n = 3)	356 (3,34)	—	[21]
19	$[phenCoO_2, OHCo phen]^{3+}$	390 (2,12)	—	[266]
20	$[LCoO_2, OHCoL]^{3+}$, где L — 4,7-диаметил-1,4,7,10-тетрааза- декан	389 (3,8)	296 (3,7)	[267]
21	1,4,7,10-тетраазадекан	355 (3,8)	275 (3,8)	[267]

Т а б л и ц а 3.9. Электронные спектры (видимая область) поглощения природных и синтетических переносчиков O_2 — комплексов железа с порфиринами [225]

Соединение	Полоса Сорэ	λ, нм (lg ε)	
		α-Полоса	β-Полоса

Бескислородные соединения

Миоглобин (кашалота)	434 (5,1)	—	556 (4,1)
Гемоглобин (человека)	430 (5,1)	—	555 (4,1)
Fe Triv PP(1,2-Me ₂ Im)	437 (5,3)	538 (3,8)	559 (3,9)
Fe Piv ₃ (5ClmP) Por	438 (5,3)	536 (3,9)	558 (3,9)
Fe Piv ₃ (4ClmP) Por	438 (5,3)	537 (3,9)	559 (3,9)

Соединение	Полоса Соре	λ , нм (lg ϵ)	
		α -Полоса	β -Полоса
<i>Соединения с кислородом</i>			
Миоглобин · O ₂	418 (5,1)	543 (4,1)	581 (4,2)
Гемоглобин · O ₂	415 (5,1)	541 (4,1)	577 (4,2)
FeTpv PP (1,2-Me ₂ Im) (O ₂)	426 (5,2)	548 (4,2)	582 (3,4)
FePiv ₃ (5ClmP)Por (O ₂)	425 (5,1)	546 (4,1)	585 (3,4)
FePiv ₃ (4ClmP)Por (O ₂)	426 (5,1)	548 (4,1)	585 (3,6)
Fe(capped Por)(O ₂)	434	545	580

Обозначения: Piv₃(4ClmP)Por — мезо-три(α, α, α -о-пivalамидофенил)- β -о-5-(N-имидазолилбутирамидофенил)порфирин; Piv₃(5ClmP)Por — мезо-три-(α, α, α -о-пivalамидофенил)- β -о-5-(N-имидазолилвалерамидофенил)порфирин.

Согласно [22], она пригодна с некоторыми уточнениями и для отнесения спектров двудерных комплексов с O₂. Система координат на рис. 3.2 располагается следующим образом. Ось z направлена по связи M—O, проекция связи O—O на плоскость xy служит биссектрисой угла $x — M — y$. Угол θ изменяется в пределах 120—136°. Она отличается от использованной при рассмотрении электронной структуры соединений в других разделах монографии тем, что разрыхляющие орбитали координированной молекулы кислорода в первом случае (π_v^* и π_h^*) расположены в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, составляющих угол 45° с плоскостями xz и yz . Во втором случае орбитали π_x^* и π_y^* лежат в плоскостях xz и yz соответственно.

Т а б л и ц а 3.10. Отнесение полос переноса заряда в электронных спектрах поглощения комплексов кобальта с молекулярным кислородом [22]

Тип соединения	λ , нм (lg ϵ)	Отнесение
LCo · O ₂ ⁻	370—313 (3,4—3,8)	$\pi_h^* \rightarrow d\sigma^*$
	555—476 (2—3)	$d\pi \rightarrow \pi_v^*$
LCoO ₂ ⁻ CoL	323—300 (4,2—4,5)	$\pi_h^* \rightarrow d\sigma^*$
	385—345 пл (3,3—3,5)	$\pi_v^* \rightarrow d\sigma^*$
	714—666 (2,8—3,2)	$d\pi \rightarrow \pi_v^*$
LCoO ₂ ⁻ , XCoL	333—300 (3,6—4,0)	$\pi_h^* \rightarrow d\sigma^*$
	370—350 пл (3,2—3,7)	$\pi_v^* \rightarrow d\sigma^*$
	714—666 (2,4—2,7)	$d\pi \rightarrow \pi_v^*$
LCoO ₂ ²⁻ CoL	333—300 (3,5—4,2)	$\pi_a^* \rightarrow d\sigma^*$
	392—357 (3,4—3,8)	$\pi_b^* \rightarrow d\sigma^*$
LCoO ₂ ²⁻ , XCoL	300—278 (3,5—3,7)	$\pi_a^* \rightarrow d\sigma^*$
	370—333 (3,4—3,8)	$\pi_b^* \rightarrow d\sigma^*$

Примечание. Указание заряда над дикислородной частицей не характеризует действительный перенос электронной плотности на молекулу кислорода. В соединениях с двумя мостиками, где X = OH⁻, полоса переноса заряда X → dσ* находится приблизительно в области 333 нм.

Система МО (см. рис. 3.2) характеризует соединения с угловой координацией O_2 . Связь металл — кислород направлена вдоль оси z . Вырожденная π_g^* -орбиталь молекулярного кислорода теряет вырождение после его координации у иона металла. Образуются π_h^* -орбиталь в плоскости $M-O-O$ и π_v^* -орбиталь, перпендикулярная

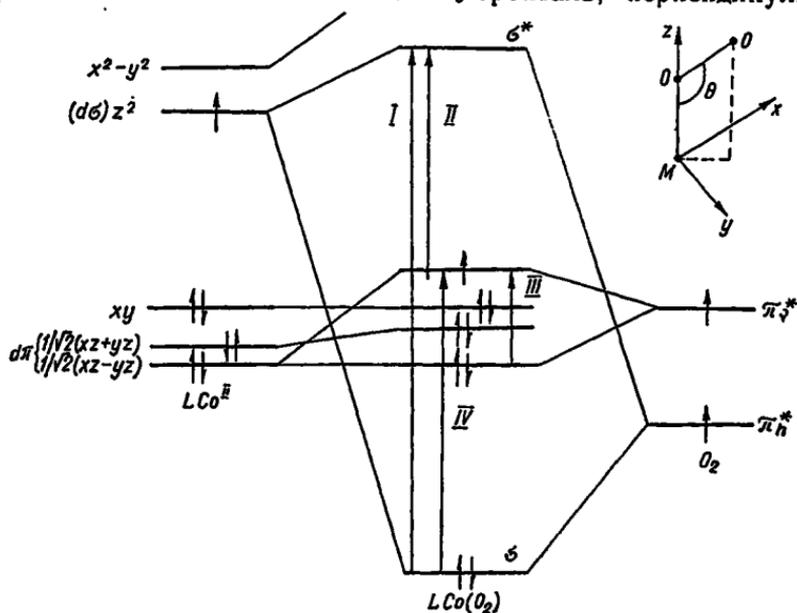


Рис. 3.2. Система молекулярных d -орбиталей $Co-O_2$ [22].

этой плоскости. Первая из них дает σ -связь с $d\sigma$ (dz^2)-орбиталями иона металла, вторая — взаимодействует с $d\pi$ ($1/\sqrt{2}(xz-yz)$)-орбиталями иона металла.

В спектрах поглощения комплексов металлов с O_2 могут быть две полосы переноса заряда молекула кислорода — металл: $\pi_h^* \rightarrow d\sigma^*$ (I) и $\pi_v^* \rightarrow d\sigma^*$ (II). В плоских системах металл — молекула кислорода I полоса интенсивная $\sigma - \sigma^*$ -типа. В спектрах поглощения одноподъядерных оксигенированных комплексов переходы $\pi_h^* \rightarrow \pi_v^*$ (IV) и $\pi_v^* \rightarrow d\sigma^*$ (II) не наблюдаются, а полоса переноса заряда металл — лиганд $d\pi - \pi_v^*$ (III) видна только в отдельных случаях (см. табл. 3.7).

В двухъядерных оксигенированных одно- и двуместных комплексах кобальта фрагмент $Co-O_2-Co$ неплоский. Здесь различия между π_v^* и π_h^* -орбиталями исчезают, обе они (π_a^* и π_b^*) приобретают некоторый σ -характер [21]. В спектрах поглощения таких соединений содержатся две полосы переноса заряда кислород — кобальт $\pi_a^* \rightarrow d\sigma^*$; $\pi_b^* \rightarrow d\sigma^*$ в области 400—300 нм (см. табл. 3.8). Прежние представления о том, что спектры поглощения двуместных соединений имеют одну полосу переноса заряда, а одноместные — две (молекула кислорода — кобальт), не подтверждаются [21].

В ряду комплексов $3d$ -переходных металлов с O_2 (синтезировал Озин и сотрудники в аргоновой матрице) наблюдается корреляция энергии полосы переноса заряда молекула кислорода — металл (ЛПМЗ) с электронным сродством M (II) в комплексе $M(O_2)_2$ [22]:

$M(O_2)_2$	Ti(O ₂) ₂	V(O ₂) ₂	Fe(O ₂) ₂	Cr(O ₂) ₂	Co(O ₂) ₂	Ni(O ₂) ₂	Cu(O ₂) ₂
ЛПМЗ, эВ	5,82	5,51	5,51	5,39	5,39	4,71	4,28
Сродство к электрону, эВ	13,6	14,2	16,1	16,5	17,05	18,15	20,3
ν_{O-O} , см ⁻¹	—	—	—	—	1026	1062	1112

У природных переносчиков кислорода — оксигемоглобина и оксимоглобина — в поляризованных дифференциальных спектрах поглощения обнаружена полоса в области 926 нм (переход $(a_{1u}, a_{2u}) \rightarrow \pi_g^*(O_2)$), а также в области 645, 476 и 317 нм (перенос заряда порфирина — железо) [22]. Спектр поглощения оксигемеритрина, не содержащего гем переносчика кислорода, имеет при 500 нм полосу переноса заряда $\pi_g \rightarrow d\pi^*$ пероксид — железо (III) [22]. Известны следующие отнесения полос в спектрах поглощения оксигемоглобина: малоинтенсивная полоса 571 нм — переход $\pi_v \rightarrow d\sigma^*(x^2 - y^2)$, интенсивная полоса 345 нм — переход $\pi_h \rightarrow d\sigma^*(x^2 - y^2)$ [22].

Таким образом, электронные спектры комплексов переходных металлов с O_2 , которые не включают в качестве лигандов порфирины и их производные, характеризуются хорошо выраженными полосами переноса заряда. Наиболее детально изучены и интерпретированы полосы переноса заряда в оксигенированных комплексах кобальта. Это позволяет использовать спектрофотометрические методы для регистрации комплексов с O_2 , а также получать косвенные данные об их структуре.

3.4.2. Электронный парамагнитный резонанс

Результаты исследования спектров ЭПР координационных соединений кобальта с O_2 (табл. 3.11) позволяют сделать качественные выводы об их электронной структуре. Из-за отсутствия полных данных о структуре соединений и их оптических свойствах не удалось использовать параметры ЭПР для расчета коэффициентов МО или спиновой плотности. В настоящее время такие результаты получены (табл. 3.12) [26, 28, 78, 81].

По спектрам ЭПР можно отличить низкоспиновые одноядерные оксигенированные комплексы ($Co : O_2 = 1 : 1$) от диамагнитных двухядерных ($Co : O_2 = 2 : 1$), а также от двухядерных (парамагнитных) супероксокомплексов, так как спектры первых содержат 8, а последних — 15 линий, обусловленных сверхтонким расщеплением от ядра ^{59}Co (7/2).

Существуют два подхода для оценки электронного строения координационных соединений кобальта с O_2 на основании параметров спектров ЭПР. Наиболее часто использовался подход, в соответствии с которым величина параметра сверхтонкого расщепления может слу-

жить мерой не только электронной спиновой плотности у ядра кобальта, но и переноса электронной плотности от ядра Co (II) на координированную молекулу кислорода. Спектр ЭПР низкоспиновых координационных соединений Co (II) содержит восемь компонент сверхтонкого расщепления и характеризуется величинами $g_{\perp} \sim 2,32$, $g_{\parallel} \sim 2,03$ для комплексов с тетрафенилпорфирином и $g_{\perp} \sim 2,31-2,45$, $g_{\parallel} \sim 2,01-2,02$, для комплексов с основаниями Шиффа [28] (см. табл. 3.11). После окисгенации характер спектров низкоспиновых комплексов кобальта резко изменяется (см. табл. 3.11, № 1—90). В спектрах исчезает сигнал с $g \approx 2,3$ и образуется новый симметричный сигнал с g -фактором, близким к двум. Сверхтонкое расщепление на ядре ^{59}Co ($A \sim 81-100$ Гс) значительно понижается (до $\sim 10-20$ Гс), что видно из сопоставления соответствующих величин в табл. 3.11. Такие изменения в спектрах ЭПР объясняются делокализацией электронной плотности с иона Co (II) (d^7) на координированную молекулу кислорода. С использованием изотопа ^{17}O показано [278], что более 90 % спиновой электронной плотности локализуется на ^{17}O . Из спектров ЭПР и величин магнитных моментов соединений кобальта с основаниями Шиффа следует [28] вывод о том, что формально активный центр указанных соединений описывается как Co (III) O_2^- . Этот вывод подтверждается результатами квантовохимических расчетов [71, 72] и данными рентгеноэлектронной спектроскопии [79, 80, 261].

В последнее время предпринимаются попытки объяснить электронное строение активного центра комплексов с O_2 с позиций независимости спиновой плотности, локализованной на координированной молекуле кислорода, от степени переноса электронной плотности с иона металла на O_2 [78, 81] (более подробно модель см. в разделе 4.1). Спиновая электронная плотность на координированной молекуле кислорода обусловлена неспаренным электроном последней, образующимся после заполнения МО оксигенированного комплекса одним d_{z^2} -электроном иона Co (II) и одним $1\pi_g^*$ -электроном O_2 . Значительное понижение параметра сверхтонкого расщепления объясняется [71] спиновой поляризацией пары электронов на орбитали ψ_1 под влиянием неспаренного электрона на ψ_2 и образованием некоторой доли спиновой плотности на d_{z^2} -орбитали кобальта. Оценка доли переноса электронной плотности исходя из модели приведена в табл. 3.12.

На основе модели спаривания спинов получен интересный вывод о существенном вкладе в связывающую ψ_1 -молекулярную орбиталь $4s$ -орбитали иона кобальта, который изменяется от 17 до 64 % в зависимости от природы экваториального лиганда (основания Шиффа, порфирина, или диметилглиоксима) в оксигенированных комплексах кобальта [78]. По мере роста силы поля лигандов увеличивается степень переноса электронной плотности на координированную молекулу кислорода (см. табл. 3.12). По мнению [26], расчеты доли переноса электронной плотности, выполненные Драго и сотрудниками [81], требуют уточнения, так как необходимо рассматривать более точную геометрию фрагмента Co—O—O.

Т а б л и ц а 3.11. Параметры спектров ЭПР координационных соединений кобальта с мо

№ п/п	Комплекс	ϵ_{\perp}	ϵ_{\parallel}	$\epsilon_{изо}$
	Со (N,N'-Этилен-бис-салицилиден- нимин) X · O ₂ , где X —			
1	CH ₂ Cl ₂	1,998	2,089	2,025
2	диметилацетамид	1,998	2,086	—
3	тетрагидрофуран	1,996	2,082	2,024
4	ДМСО	1,998	2,091	2,024
5	пиридин	1,999	2,079	2,028
		1,999	2,072	2,023 ¹
		2,007	2,08	—
	Со(N,N'-Этилен-бис-(3-метоксисали- цилиденимин)) X · O ₂ , где X —			
6	пиридин	1,998	2,079	2,024
7	4-метилпиридин	—	—	2,022
8	4-этилпиридин	—	—	2,022
9	ДМФ	—	—	2,028
10	ДМСО	—	—	2,028
11	Со(N,N'-Этилен-бис-(4,6-диметилса- лицилиденимин)) ру · O ₂	1,996	2,074	2,022
12	Со (N,N'-Этилен-бис-(фторсалицила- денимин)) ру · O ₂	1,999	2,078	2,028
13	Со (бис-(2-Гидроксн-1-нафталъдегид)- этиленденимин) ру · O ₂	—	2,078	—
	Со (бис-(Ацетилацетонато)этиленди- нимин) X · O ₂ , где X —	—		
14	пиридин	1,998	2,080	2,027
		1,999	2,082	2,027
		2,008	2,08	—
15	H ₂ O	1,997	2,088	2,027
16	ДМФ	1,996	2,086	2,026
17	4-цианпиридин	1,997	2,080	2,024
18	4-метилпиридин	1,997	2,082	2,026
19	4-трет-бутилпиридин	—	2,084	—
20	Со(N,N'-Этилендиамин-бис-(3-метил- ацетилацетон)) ру · O ₂	1,996	2,091	2,027 ¹
21	Со(N,N'-Этилендиамин-бис-(3-фенил- ацетилацетон)) ру · O ₂	1,999	2,084	2,023 ¹
22	Со(N,N'-Этилендиамин-бис-(монотио- ацетилацетон)) ру · O ₂	1,997	2,085	2,023 ¹
	Со(N,N'-Этилендиамин-бис-(бензоил- ацетон)) X · O ₂ , где X —			
23	метилимидазол	2,000	2,008	2,024 ¹
24	5-Cl-метилимидазол	2,000	2,089	2,025 ¹
25	пиперидин	2,000	2,088	2,025 ¹
26	3,4-диметилпиридин	1,999	2,085	2,024 ¹
27	4-метилпиридин	1,999	2,085	2,024 ¹
28	пиридин	2,000	2,085	2,024 ¹
		1,999	2,084	2,026 ¹
29	2,4,6-триметилпиридин	1,999	2,084	2,023 ¹
30	4-цианпиридин	1,999	2,085	2,022 ¹
31	бутиламин	1,999	2,089	2,021 ¹
32	изобутиламин	1,992	2,087	2,026 ¹
33	ДМФ	1,999	2,093	2,025 ¹

$A_{\perp} \cdot 10^{-4}$, Тл	$A_{\parallel} \cdot 10^{-4}$, Тл	$A_{\text{изо}} \cdot 10^{-4}$, Тл	Примечание (растворитель, температура, ссылка)
18,1	25,1	—	CH_2Cl_2
20,0	—	—	Диметилацетамид
19,5	26,0	—	Тетрагидрофуран
17,8	23,8	—	ДМСО
14,0	17,5	—	Пиридин
14,3	16,8	13	Толуол, -66°C
12,7	16,8	—	ру : $\text{CHCl}_3 = 1 : 1$
14,6	16,8	12,6	Толуол, -15°C
—	—	13	4-Метилпиридин, 20°C
—	—	12,8	4-Этилпиридин, -10°C
—	—	17,0	ДМФ
—	—	17,3	ДМСО
9,2	17,0	11,9	ру : $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1 : 1$
13,0	17,0	14	Толуол, -77°C
—	16,8	—	ру : $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1 : 1$, -70°C
16	19,3	13,7	Толуол, -74°C [122]
10,7	19,7	13,7	Толуол, -74°C
15,1	18,7	—	ру : $\text{CHCl}_3 = 1 : 1$
13,7	28,9	18,8	Толуол, -74°C
10,0	20,2	—	Толуол, -61°C
10,3	20,1	13,6	То же
10,0	19,6	13,2	» »
—	19,9	—	Толуол
11,0	21,7	14,5	Пиридин, -25°C
15,7	19,3	12,8	Толуол, -52°C
13,3	21,3	14	Толуол, -80°C
15	18,6	13,1	Твердое состояние, -70°C
15,5	19,4	13,6	То же
17,5	19	13,0	» »
14	19	13,0	» »
18	19	13,1	» »
18	19,2	13,2	» »
10,3	19,4	13,3	Пиридин, -44°C
17,5	19,2	13,0	Твердое состояние, -70°C
16	19,2	13,8	То же
10,7	17,7	13	» »
10,7	18,6	13,3	Твердое состояние, -74°C
14,4	29,4	14,8	То же

№ п/п	Комплекс	ϵ_1	$\epsilon_{ }$	ϵ_{iso}
34	трифенилфосфин	1,996	2,082	2,024 ¹
35	Co(N,N'-Этилендиамин-бис-(2-амино-1-бензальдегид)) ру · O ₂	2,007	2,083	2,018 ¹
36	Co(бис-(Салицилальдегид)-о-фенилендимин)пиридин · O ₂	2,007	2,08	—
		1,994	2,081	2,023 ¹
37	Co(Диэтилентриамин) ру · O ₂	1,995	2,082	2,024 ¹
		1,987	2,075	2,034 ¹
38	Co(Me ₆ htd) (имидазол) · O ₂ Co(α, β, γ, δ-Тетраметоксифенилпорфирин) X · O ₂ , где X —	2,007	2,084	—
39	пиридин	2,002	2,077	2,013 ¹
40	2-метилпиридин	2,000	2,076	—
41	3-метилпиридин	2,000	2,073	—
42	4-метилпиридин	2,001	2,024	—
43	3,4-диметилпиридин	2,001	2,074	—
44	3,5-диметилпиридин	2,001	2,073	—
45	2,4,6-триметилпиридин	1,998	2,076	—
46	хинолин	2,002	2,074	—
47	метилимидазол	2,002	2,086	—
48	пиррол	2,004	2,081	—
49	пиперидин	2,002	2,076	—
50	n-гексиламин	2,002	2,077	—
51	Co(Тетрафенилпорфирин) (CH ₃ CN) · O ₂	2,004;	2,076	—
		1,995	—	—
52	Co (Тетрафенилпорфирин) (CO) · O ₂ Co (Протопорфирин IX диметилловый эфир) X · O ₂ , где X —	2,014	2,07	—
53	пиридин	—	—	2,0207
		—	—	2,02
54	ДМФ	—	—	2,0197
55	имидазол	1,99	2,08	—
56	метилимидазол	1,99	2,083	—
57	бензимидазол	1,99	2,08	—
58	Co(Тetra(α,α,α,α-пиваламид-офенил)-порфирин) (метилимидазол) · O ₂ Co (N,N'-3,3-Дипропилметиламин)-бис-(R-салицилденимин), где R —	2,01	2,09	—
59	3-метоксигруппа	2,007 ¹	2,091 ¹	2,030 ²
		2,000 ¹	—	—
60	H	2,005 ¹	2,086 ¹	2,030 ²
		1,999 ¹	—	—
		2,011 ¹	—	—
61	5-метоксигруппа	2,003 ¹	2,091 ¹	2,035 ²
		2,004 ¹	2,089 ¹	2,024 ²
62	α-метилгруппа	1,998 ¹	—	—
		Co(Диметилглюоксим) ₂ X · O ₂ , где X —		
63	пиридин	2,000	2,065	2,014
64	(C ₆ H ₅) ₃ P	—	—	2,013
65	C ₆ H ₁₁ NC	—	—	2,013
66	Co(Коррин) I · O ₂	2,001	2,060	2,020
67	Co(Тетрасульфопфталоцианин) · O ₂	2,00	2,07	—

$A_{\perp} \cdot 10^{-4}$. Тл	$A_{\parallel} \cdot 10^{-4}$. Тл	$A_{\text{изв}} \cdot 10^{-4}$. Тл	Примечание (растворитель, температура, ссылка)
14	15,5	13,5	Твердое состояние, —74 °С
16,5	20,0	15	Толуол, —80 °С
13,2	16,9	—	ру : $\text{CHCl}_3 = 1 : 1$
9,6	16,8	12,2	ру : $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1 : 1$, —70 °С
10,0	17,6	12,5	Пиридин, —44 °С
18,7	27,3	15	ру : $\text{CH}_3\text{OH} = 1 : 1$, —52 °С
13,3	20,8	—	ДМФ
12,0	16,3	10,4	Толуол, —52 °С
11,5	16,8	—	Толуол
10,6	16,6	—	»
11,0	16,9	—	»
10,3	16,4	—	»
10,5	16,3	—	»
10,6	16,8	—	»
11,0	16,8	—	»
10,5	16,7	—	»
11,4	18,9	—	»
11,1	16,9	—	»
10,7	16,4	—	»
17,7; 17,6	15,6	—	»
9,6	12,4	—	»
—	—	11,88	CH_3CN , —35 °С
—	—	11,8	Толуол, —74 °С
—	—	11,47	ДМФ, —35 °С
—	16,4	—	Толуол
—	16,7	—	»
—	16,7	—	»
—	~ 20	—	»
13,1 ¹ 13,6 ¹	20,7 ¹	13,7 ²	Толуол/дихлорметан, —150 °С
12,0 ¹ 13,6 ¹	18,7 ¹	12,4 ²	То же
—	—	—	»
12,3 ¹	19,6 ²	12,6 ²	»
13,0 ¹ 14,9 ¹	19,7 ¹	13,4 ²	»
12,0	16	8,5	Бензол, [14]
—	—	8,5	То же
—	—	10	»
$1,1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$	$1,92 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$	Толуол, [14]
8,5	15,9	—	[18]

№ п/п	Комплекс	ξ_{\perp}	ξ_{\parallel}	$\xi_{\text{исп}}$
68	$\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{O}_2$ $\text{Co}(\text{BF}_4 \cdot \text{Дифенилглиоксим}) \text{X} \cdot \text{O}_2$, где X —	2,00	2,07	—
69	$(\text{CH}_3)_2 \text{CO}$	$g_3 = 2,02$	$g_1 = 2,08$	$g_2 = 2,02$
70	CH_3CN	$g_3 = 2,00$	$g_1 = 2,068$	$g_2 = 2,00$
71	гексаметилфосфорамид $\text{Co}(\text{бис-}(\text{R-Салицилиден})\text{диаминно-пропиловый эфир}) \cdot \text{O}_2$, где R —	$g_3 = 2,01$	—	$g_2 = 2,01$
72	5-H	$g_3 = 1,994$	$g_1 = 2,103$	$g = 1,996$
73	5-оксиметилгруппа	$g_3 = 1,997$	$g_1 = 2,099$	$g_2 = 2,000$
74	5-Br	$g_3 = 1,998$	$g_1 = 2,097$	$g_2 = 2,000$
75	5-NO ₂	$g_3 = 1,993$	—	$g_2 = 1,993$
76	$\text{Co}(\text{Тетрасульфотетрафенилпорфирин}) \cdot \text{O}_2$	$g_x = 1,998$	$g_y = 2,088$	$g_z = 1,997$
77	$\text{Co}(\text{Салицилальдазин}) \cdot \text{O}_2$	$g_x = 2,016$	$g_y = 2,082$	$g_z = 1,991$
78	$\text{Co}(\text{Гидразон салицилового альдегида}) \cdot \text{O}_2$	$g_x = 2,019$	$g_y = 2,091$	$g_z = 1,997$
79	$\text{Co}(\text{N,N'-R-en})_2 \text{Cl}_2 \cdot \text{O}_2$, где R — этил	1,996	2,094	2,029
80	метил $\text{Co}(\text{бис-}(\text{Салицилальдегид-}o\text{-фенилендиамин}) \text{X} \cdot \text{O}_2$, где X —	2,008	2,073	2,030
81	пиразин	—	—	2,018
82	триэтиламин	—	—	2,025
83	трифенилфосфин	—	—	2,018
84	тетрагидрофуран	—	—	2,019
85	1,4-дитиан	—	—	2,016
86	тетрагидротиофен	—	—	2,018
87	$\text{CoX}_2\text{Im} \cdot \text{O}_2$, где X — ион валлина	—	—	1,988
88	ион аланина	—	—	1,985
89	ион глицина	—	—	1,986
90	ион серина	—	—	1,985
91	$\text{Co}(\text{N,N'-Этилен-бис-салицилиденимин})\text{-ру}$	$g_x = 2,354$	$g_y = 2,27$	$g_z = 2,028$
92	$\text{Co}(\text{Ацетилацетонатэтилендиимин})\text{ру}$	$g_x = 2,449$	$g_y = 2,73$	$g_z = 2,013$
93	$\text{Co}(\text{бис-}(\text{Бензоилацетонатоэтилендиимин})\text{ру}$	$g_x = 2,428$	$g_y = 2,22$	$g_z = 2,012$
94	$\text{Co}(\alpha, \beta, \gamma, \delta\text{-Тетраметоксифенилпорфирин})\text{ру}$	$g_x = 2,312$	$g_y = 2,312$	$g_z = 2,022$
95	$\text{Co}(\text{Тетрафенилпорфирин})\text{ру}$	2,324	2,027	—

¹ Измерения выполнены при температуре, указанной в примечании.

² Измерения выполнены при температуре 24 °С.

$A_{\perp} \cdot 10^{-4}$, Тл	$A_{\parallel} \cdot 10^{-4}$, Тл	$A_{\text{исо}} \cdot 10^{-4}$, Тл	Примечание (растворитель температура, ссылка)
15,6	17,7	—	[18]
$A_3 = 16 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	$A_1 = 18 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	$A_2 = 16 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	[78]
$A_3 = 17 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	$A_1 = 19,3 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	$A_2 = 17 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	[78]
$A_3 = 12 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	$A_1 = 15,4 \text{ см}^{-1}$	$A_2 = 12 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	[78]
$A_3 = 22,5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	$A_1 = 33 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	$A_2 = 14,5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	[78]
$A_3 = 19 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	$A_1 = 28,5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	$A_2 = 13,0 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	[78]
$A_3 = 19 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	$A_1 = 27,5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	$A_2 = 13,5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	[78]
$A_3 = 21 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	—	$A_2 = 21 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	[78]
$A_x = 8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	$A_y = 22 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	$A_2 = 16 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	[26]
$A_x = 7,2 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	$A_y = 20,3 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	$A_2 = 11,6 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	[26]
$A_x = 6,2 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	$A_y = 18,5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	$A_2 = 9,6 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	[26]
7,9	27,4	14,1 ¹	Этанол, примерно —50 °С, [276]
8,2	26,4	14,2 ¹	Этанол, 25 °С, [276]
—	—	$11,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	—50 °С, [277]
—	—	$11,45 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	То же
—	—	$9,75 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	» »
—	—	$17,7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	» »
—	—	$13,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	» »
—	—	$13,2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	» »
—	—	15	Твердое состояние, 25 °С, [242]
—	—	16	То же
—	—	14	» »
—	—	15	» »
$A_x \leq 18$	$A_y \leq 19$	$A_z = 81,3$	Пиридин
$A_x = 47,3$	—	$A_z = 100$	Пиридин : толуол = 1 : 99
$A_x = 48,7$	$A_y = 13$	$A_z = 98,0$	Пиридин : толуол : ДМФ = 1 : 89 : 10
—	—	$A_z = 83,3$	Пиридин : толуол = 1 : 99
12,0	83,4	—	Толуол

Т а б л и ц а 3.12. Перенос электронной плотности (ПЭ) на координированную молекулу кислорода в некоторых комплексах кобальта [81]

Комплекс	Донорные атомы	ПЭ
$O_2 \cdot Co(N,N'\text{-Этилен-бис-ацетилацетонимин}) \cdot H_2O$	N_2O_3	0,1
$O_2 \cdot Co(N,N'\text{-Этилен-бис-ацетилацетонимин}) \cdot py$	N_3O_2	0,4
$O_2 \cdot Co(\text{Диметилглиоксим})_2 \cdot \text{ацетон}$	N_4O	0,8
$O_2 \cdot Co(\text{Диметилглиоксим})_2 \cdot CH_3CN$	N_5	0,8

Таким образом, метод ЭПР в приложении к парамагнитным низкоспиновым комплексам переходных металлов, в частности кобальта, приводит к однозначным результатам относительно образования одноподъядерных или двухподъядерных комплексов с O_2 .

3.4.3. ИК-спектроскопия

Традиционное разделение оксигенированных комплексов переходных металлов на супероксидные и пероксидные не дает представления о реальном переносе электронной плотности на координированную молекулу кислорода. Однако такое разделение позволяет увидеть, что частоты валентных колебаний кислород — кислород в области от 1000 до 1160 cm^{-1} характеризуют, как правило, молекулу кислорода, координированную в одноподъядерном комплексе угловым способом (тип III, см. раздел 3.3). Эти частоты близки к частотам валентных колебаний ν_{O-O} супероксид-иона в различных соединениях (табл. 3.13).

Частоты валентных колебаний кислород — кислород в области 790—910 cm^{-1} относятся к молекулам кислорода, связанным в двухподъядерных комплексах. Они близки к соответствующим величинам, характеризующим пероксид-ион (см. табл. 3.13). Молекула кислорода симметрично координирована в двухподъядерных оксигенированных комплексах (тип VI или VII, см. раздел 3.3), поэтому валентные колебания связи $O-O$ не изменяют дипольный момент комплекса. В результате метод ИК-спектроскопии не дает информации о связи кислород — кислород, для идентификации которой применяется спектроскопия комбинационного рассеяния, особенно резонансная [280—283]. С ее помощью установлены частоты валентных колебаний кислород — кислород для комплексов $Co : O_2 = 2 : 1$ (см. табл. 3.13).

Для одноподъядерного комплекса титана с молекулярным кислородом (см. табл. 3.13, № 21) $\nu_{O-O} = 898 \text{ cm}^{-1}$, следовательно, связь кислород — кислород в комплексе и в пероксид-ионе подобна и молекула кислорода координирована «боковым способом» (тип II, см. раздел 3.3) [27]. Хотя для многих соединений природа металла и лигандов внутренней координационной сферы почти не влияет на ν_{O-O} , в некоторых случаях такая зависимость заметна. Например, ν_{O-O} систематически увеличивается в ряду комплексов кобальта, никеля и меди с O_2 , полученных конденсацией в низкотемпературных аргоновых матрицах [280], с ростом эффективного заряда ядра атома металла.

Т а б л и ц а 3.13. Частоты валентных колебаний в спектрах комплексов переходных металлов с молекулярным кислородом

№ п/п	Комплекс	ν_{O-O} см ⁻¹	ν_{Co-O} см ⁻¹	Ссылка
$Co : O_2 = 1 : 1$				
1	$O_2 \cdot Co$ (N,N'-Этилендиамин-бис-ацетилацетон) В, где В — ру, CH ₃ -ру, H ₂ -ру, 4-CN-ру	~1130	—	[28]
2	$O_2 \cdot Co$ (N,N'-Этилендиамин-бис-бензоилацетон) ру	1128	—	[28]
3	$O_2 \cdot Co$ (N,N'-Этилен-бис-(3-метоксисалицилиденимин)) ру	1140	—	[28]
4	$O_2 \cdot Co$ (Тетра (α,α,α,α-пиваламидо-фенил)порфирин)(N-метилимидазол)	1150	—	[28]
5	$O_2 \cdot Co$ (N,N'-бис-(2-Тиоформил-2-фенилвинил) триметилендиамин) $O_2 \cdot Co$ (N,N'-Этилен-бис-(ацетилацетон)) X,	1137	—	[279]
6	где X — пиридин (pK _a = 5,20)	1025	—	[283]
7	1-метилимидазол (pK _a = 7,20)	1017	—	[283]
8	бензиламин (pK _a = 9,33)	1016	—	[283]
9	бутиламин (pK _a = 10,61)	1003	—	[283]
10	аксиальный лиганд отсутствует	1146	—	[283]
11	$O_2 \cdot Co$ (Тетрафенилпорфирин)(1-метилимидазол)	1142	—	[81]
12	$O_2 \cdot Co$ (Саркозинат) ₂ (имидазол)	1090	520	[35]
13	$O_2 \cdot Co$ (Пролинат) ₂ (имидазол)	1120	540	[35]
14	$O_2 \cdot Co$ (Валинат) ₂ (имидазол)	—	540	[35]
15	$O_2 \cdot Co$ (Аминобутират) ₂ (имидазол)	—	543	[35]
16	$O_2 \cdot Co$ (Аланинат) ₂ (имидазол)	—	545	[35]
17	$O_2 \cdot Co$ (Глицинат) ₂ (имидазол)	—	547	[35]
18	$O_2 \cdot Co$ (Аспарагинат) ₂ (имидазол)	1178	585	[35]
19	$O_2 \cdot Co$ (Глутаминат) ₂ (имидазол)	1153	587	[35]
20	$O_2 \cdot Co$ (Серинат) ₂ (имидазол)	—	590	[35]
21	$O_2 \cdot Ti$ (Октаэтилпорфирин)	898	—	[27]
22	$O_2 \cdot Cr$ (Тетрафенилпорфирин)ру	1142	—	[27]
23	$O_2 \cdot Fe$ (Тетра (α,α,α,α-пиваламидо-фенил) порфирин) (N-метилимидазол)	1159	—	[27]
24	(O ₂) Ni	966	—	[280]
25	(O ₂) ₂ Ni	1062	—	[22]
26	(O ₂) Cu	1016	—	[22]
27	(O ₂) ₂ Cu	1112	—	[22]
28	(O ₂) Co	954	—	[280]
29	(O ₂) ₂ Co	1026	—	[280]
30	HbO ₂	1107	—	[81]
31	MbO ₂	1103	—	[81]
32	CoHbO ₂	1106	—	[27]

№ п/п	Комплекс	$\nu_{\text{Co-O}}$ см ⁻¹	$\nu_{\text{Co-O}}$ см ⁻¹	Ссылка
Co : O ₂ = 2 : 1				
33	[(NH ₃) ₅ Co] ₂ μ-O ₂	800	—	[18]
34	[(hist) ₂ Co] ₂ μ-O ₂	805	—	[18]
35	[(N,N'-Этилен-бис-салицилиденимин) Co] ₂ μ-O ₂	—	565	[18]
36	[(his) ₂ Co] ₂ μ-O ₂ , (OH)	790	—	[18]
37	[(NH ₃) ₄ Co] ₂ μ-O ₂ , (NH ₂) [(N,N'-Этилендиамин-бис-ацетилаце- тон) · Co(X)] ₂ μ-O ₂ , где X —	793	—	[18]
38	цианпиридин (pK _a = 1,85)	815	—	[283]
39	анилин (pK _a = 4,60)	814	—	[283]
40	пиридин (pK _a = 5,20)	808	—	[283]
41	1-метилимидазол (pK _a = 7,20)	802	—	[283]
42	бензиламин (pK _a = 9,33)	800	—	[283]
43	n-бутиламин (pK _a = 10,61)	798	—	[283]
[44	[L ₁ L ₂ Co] ₂ ⁴⁺ μ-O ₂ , где L ₁ и L ₂ — аммиак, ди- и по- лиамины, макроциклические тетр- амины	800±15	—	[281]
45	[LCo] ₂ ³⁺ μ-O ₂ , OH, где L — аммиак, насыщенные ди- амины [(N,N'-Этилен-бис-(салицилиден- имин)) · Co(X)] ₂ μ-O ₂ , где X —	812±5	—	[281]
46	диметилсульфоксид	—	532	[282]
47	пиридин	888	543	[282, 283]
48	диметилформамид	897	525	[282, 283]
49	пиридиноксид	910	585	[283]
50	Na ₂ O ₂	842	—	[27]
51	KO ₂	1146	—	[81]
52	LiO ₂	1097	—	[81]
53	O ₂	1556	—	[18]

Примечание. Комплексы № 24—29 получены путем конденсации в низкотемпературных матрицах; $\nu_{\text{Co-O}}$ относится к связи Co—O₂.

Существует четкая корреляция между частотой полосы переноса заряда лиганд — металл (ЛМПЗ), электронным сродством ионов металлов в степени окисления два (вторым потенциалом ионизации) и частотой валентных колебаний $\nu_{\text{O-O}}$ в этих комплексах 3d-переходных металлов с молекулярным кислородом [22, 280] (см. с. 56).

Такая корреляция объяснена на основе уменьшения переноса электронной плотности с металла на молекулу кислорода при переходе от титана к меди [22]. Высказано предположение, что в связи с понижением $\nu_{\text{O-O}}$ в ряду от ионов меди к ионам более легких металлов возможны уменьшение угла M—O—O и переход от «угловой» координации супероксид-типа к «боковой» пероксид-типа [22].

Накамото с сотрудниками [283] установил, что для оксигенированных комплексов кобальта с основаниями Шиффа (см. табл. 3.13,

№ 6—10 и 38—43) наблюдается четкая зависимость ν_{O-O} от природы аксильного лиганда. Частота понижается в тем большей степени, чем более сильное основание координируется в *транс*-положении относительно O_2 .

Нами также обнаружена зависимость частоты валентных колебаний кобальт — молекула кислорода от природы экваториального лиганда. Причина *цис*-ослабления связи металла с O_2 с увеличением донорной способности лиганда рассматривается в разделе 3:2.

Таким образом, метод ИК-спектроскопии дает возможность получить интересную информацию о молекуле кислорода, координированной в комплексах переходных металлов, и позволяет сделать заключение об электронной структуре и геометрии комплекса.

ПРИРОДА СВЯЗИ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА В КОМПЛЕКСАХ 3d-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

4.1. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ ДЛЯ ВЫЯСНЕНИЯ ПРИРОДЫ СВЯЗЫВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА В КОМПЛЕКСАХ 3d-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Большинство известных синтетических переносчиков O_2 представляет собой координационные соединения элементов середины 3d-переходного ряда. Эту закономерность пытались объяснить окислительно-восстановительными потенциалами соответствующих аквакомплексов [6], а также с помощью метода МО [13, 14]. Рассматривались три типа взаимодействия (*A*, *B*, *C*) *d*-орбиталей металла с $1\pi_u$ и $1\pi_g^*$ -орбиталями O_2 .

Первый тип (*A*) осуществляется, когда орбитали металла лежат на том же уровне или выше, чем $1\pi_g^*$ -орбиталь O_2 . Связывающая молекулярная орбиталь, образованная из орбиталей металла и π -орбиталей кислорода, локализована преимущественно на O_2 . В этом случае реализуется слабое донорное и сильное дативное (акцепторное) взаимодействие, что должно приводить к значительному удлинению связи кислород — кислород вследствие заселения $1\pi_g^*$ -орбитали O_2 . Аналогично в случае второго типа взаимодействия (*C*), когда орбитали металла расположены ниже, чем $1\pi_u$ -орбиталь O_2 , осуществляется преимущественно донорное связывание и перенос электронной плотности с молекулы кислорода на металл; расстояние кислород — кислород увеличивается незначительно. Связывание по типу *B* представляет собой промежуточный случай [13]. Но при таком общем подходе не учитывается воздействие геометрии комплекса, реагирующего с O_2 , на расщепление *d*-уровней центрального атома, а также количество электронов на валентных орбиталях металла, что может влиять на перенос электронной плотности, а следовательно, на прочность и длину связей металл — кислород и кислород — кислород.

По нашему мнению, наиболее интересным для обратимого связывания O_2 является координация по типу *B*. При таком расположении орбиталей осуществляется как донорное, так и дативное взаимодействие, приводящее к образованию менее прочных донорных связей, чем в случае *C*, и к более слабому разрыхлению связи кислород — кислород по сравнению с типом *A*. Это создает благоприятные условия для обратимого присоединения O_2 , поскольку связь кислород — кислород остается близкой к ее состоянию в молекуле кислорода.

Взаимодействие по типу *A* характерно для пероксидов и супероксидов щелочных металлов, орбитальные потенциалы ионизации которых (для состояния $nsnp^{x-1} 1/2s, L_1 = 5,39$, $1/3s, Na = 5,14$, $1/4s, K = 4,34$ эВ [49]) значительно выше, чем энергия $1\pi_g^*$ -орбитали O_2 .

Количество электронов в системе	Валентное состояние			
	$3d^{x-2}4s^2$	$3d^{x-1}4s$	$3d^x$	$3d^{x-1}$
2		Sc ⁺ 15,94	Ti ²⁺ 27,47	V ³⁺ 48
3	Sc 7,99	Ti ⁺ 18,35	V ²⁺ 29,31	Cr ³⁺ 51
4	Ti 9,92	V ⁺ 19,78	Cr ²⁺ 30,95	Mn ³⁺ 53
5	V 11,20	Cr ⁺ 21,14	Mn ²⁺ 33,69	Fe ³⁺ 56
6	Cr 12,38	Mn ⁺ 23,38	Fe ²⁺ 30,64	Co ³⁺ 53
7	Mn 14,23	Fe ⁺ 19,91	Co ²⁺ 33,49	Ni ³⁺ 56
8	Fe 10,76	Co ⁺ 22,40	Ni ²⁺ 35,16	Cu ³⁺ 59
9	Co 12,90	Ni ⁺ 23,77	Cu ²⁺ 36,83	
10	Ni 13,93	Cu ⁺ 25,11		

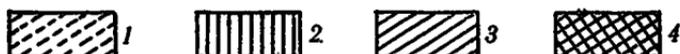


Рис. 4.1. $3d$ -Переходные элементы и ионы с указанием потенциалов ионизации валентных состояний (эВ) [49] и способности к образованию координационных соединений с O_2 (для состояния $3d^{x-1}$ приведен четвертый потенциал ионизации), для которых имеются данные о способности единичных комплексов обратимо присоединять O_2 (1), о необратимом связывании O_2 (2), о способности ряда комплексов обратимо связывать O_2 (3) и обширная информация об обратимом связывании O_2 (4).

Примером взаимодействия по типу *C* может быть комплекс O_2PtF_6 , у которого под влиянием фтора с его большой электроотрицательностью энергия валентных орбиталей платины настолько низка, что создаются благоприятные условия для существования диоксигенил-иона O_2^+ [45].

Потенциалы ионизации $3d$ -переходных металлов и однозарядных ионов (рис. 4.1) находятся в интервале между величинами энергий $1\pi_g^*$ (—8,63 эВ) и $3\sigma_g$ -орбиталей O_2 (—25,12 эВ). Но лучше связывают O_2 комплексы двухзарядных металлов второй половины ряда. Координированные лиганды способны изменять потенциалы ионизации валентных состояний (ПВС) центрального иона. Большинство

комплексов, связывающих O_2 , содержит во внутренней сфере не менее трех координированных с ионом металла атомов азота, которые за счет хорошей электронодонорной способности значительно повышают потенциал ионизации валентного состояния иона металла.

Таким образом, становится понятным, почему лучшие переносчики O_2 — комплексы двухзарядных металлов второй половины ряда, особенно $Co(II)$. Если потенциал ионизации валентного состояния металла в соединении слишком высок, наблюдается необратимое окисление, как в случае хелатных комплексов $Fe(II)$ — гистидин [6]. Если потенциал ионизации валентного состояния оказывается низким, то окисление не происходит. Соединения $Cu(II)$ и $Ni(II)$ с гистидином не окисляются кислородом [6]. Потенциалы ионизации валентного состояния d -электронов в ряду $Mn(II) < Fe(II) < Co(II) < Ni(II) < Cu(II)$ увеличиваются [49] (см. рис. 4.1). По-видимому, промежуточное положение $Co(II)$ в приведенном ряду обеспечивает координационному соединению $Co(II)$ с гистидином возможность взаимодействовать с O_2 по промежуточному типу B , где наблюдается перенос на O_2 только части электронной плотности, не достаточной для полного окисления. Известно [11, 14, 18, 33], что $Co(\text{гистидин})_2$ обратимо реагирует с O_2 .

Значительно конкретизирует описанную схему взаимодействий и позволяет обсудить отдельные вклады в связь центрального иона с O_2 в комплексе качественная схема молекулярных орбиталей комплексов с учетом их геометрии и числа валентных электронов. Комплексы редко имеют структуру правильного октаэдра; значительно чаще встречается искаженный октаэдр. У большинства комплексов $3d$ -переходных металлов с O_2 координационное число металла равно шести. В экваториальной плоскости часто координирован четырехдентатный лиганд или два двухдентатных (см. приложение, табл. П.1, П.2), и молекула кислорода ориентирована угловым способом. В первом приближении структуру этих соединений можно отнести к группе симметрии C_{4v} (рис. 4.2), тогда d -орбитали металла расщепляются в поле лигандов следующим образом:

$$d \rightarrow t_{2g}, e_g(Oh); t_{2g} \rightarrow e(d_{xz}, d_{yz}), b_2(d_{xy}); e_g \rightarrow a_1(d_{z^2}) b_1(d_{x^2-y^2}) (C_{4v}).$$

Если рассматривать $1\pi_g^*$, $1\pi_u$, $3\sigma_g$ и $3d$ -орбитали как ответственные за образование связей O_2 с центральным ионом, то для комплекса, отнесенного по типу взаимодействия к группе B , можно представить систему МО, приведенную на рис. 4.2. Из схемы МО видно, что для ионов $3d$ -переходных металлов первой половины ряда, когда число валентных $3d$ -электронов изменяется от одного до шести, наибольшую роль играет донорное взаимодействие $1\pi_u$, $3\sigma_g \rightarrow d_{xz}, d_{yz}$ и менее существенную — дативная составляющая связи ($d_{xz}, d_{yz} \rightarrow 1\pi_g^*$). Это справедливо для ионов d^5 и d^6 в случае сильного кристаллического поля, пока орбиталь a_1 остается вакантной. Если число электронов равно семи (d^7) и более, то заселяется a_1 -орбиталь и основной составляющей связи ион металла — молекула кислорода становится дативная составляющая ($d_{z^2} \rightarrow 1\pi_g^*$), что объясняется близостью

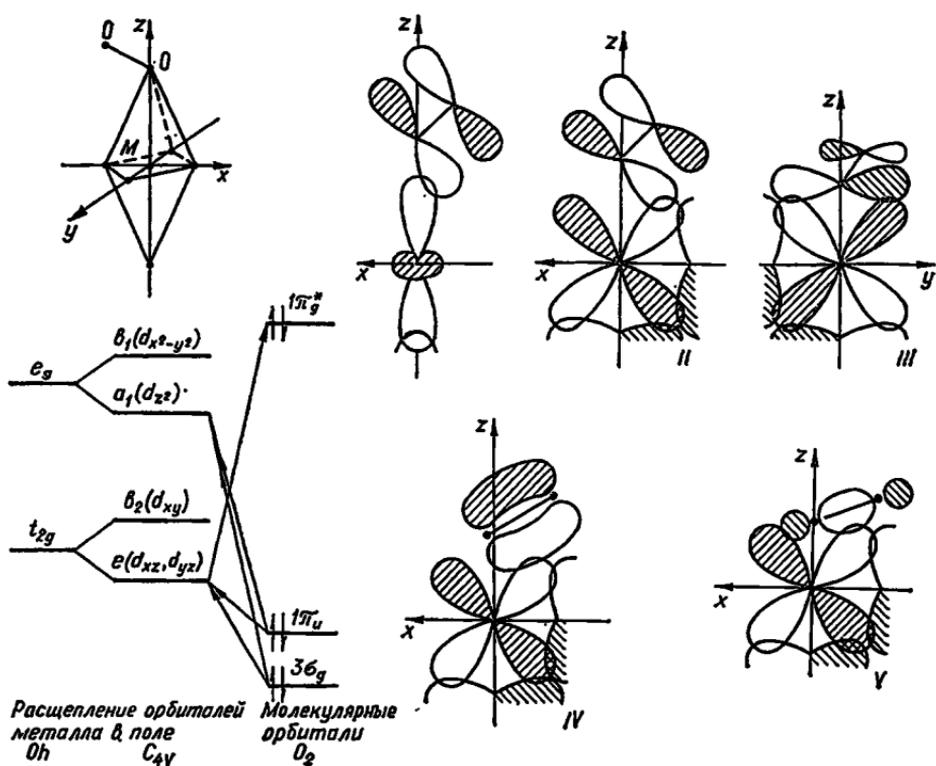


Рис. 4.2. Схема донорного и акцепторного взаимодействия иона металла с O_2 в комплексе симметрии C_{4v} (I—V — многоцентровые орбитали, передающие транс- и цис-закрепление (I—III) и транс- и цис-ослабление (IV—V) связи металл — кислород в зависимости от донорных свойств транс- и цис-лигандов по отношению к O_2): I — $1\pi_g^*$, d_{z^2} - и σ -орбитали; II — π_g^* , d_{xz} - и π -орбитали; III — π_g^* , d_{yz} - и π -орбитали; IV — π_u^* , d_{xz} - и π -орбитали; V — σ_g^* , d_{xz} - и π -орбитали в случае транс-лиганда (I), а также транс- и цис-лигандов (II—V).

энергий $1\pi_g^*$ и d_{z^2} -орбиталей. Такой подход показывает наиболее эффективную связь с молекулой кислорода высокоспиновых соединений Mn (II), Fe (II) и Co (II) как в сильном, так и в слабом кристаллическом поле. Действительно, большинство известных переносчиков кислорода — координационные соединения Co (II) (d^7) [11, 14, 26]; значительное количество комплексов с кислородом образуют соединения Mn (II) (d^6) и Fe (II) (d^6).

Известно [11, 14, 18], что комплексы переходных металлов с O_2 могут иметь состав L_nMO_2 и $L_nMO_2ML_n$. Координированный молекулярный кислород в них получает отрицательный эффективный заряд, обусловленный избыточной электронной плотностью на разрыхляющей $1\pi_g^*$ -орбитали. При значительном переносе электронной плотности с металла на O_2 она может восстанавливаться до O_2^- в одноядерных и до O_2^{2-} — в двухядерных комплексах. Это приводит к активации координированного молекулярного кислорода и облегчению ее дальнейшего глубокого восстановления, так как супероксид- и пероксид-ионы с разрыхленной связью O—O более реакционноспособ-

ные окислители, чем O_2 . Поэтому особый интерес вызывают количественные исследования электронного строения и геометрии активной группы металл — O_2 .

Опубликовано много работ по расчету энергии и электронной структуры активных центров носителей O_2 [51—59]. Расчет расширенным методом Хюккеля окисгенированного ферропорфирина, содержащего в качестве шестого лиганда молекулу воды или имидазола [51], показал нестабильность линейной координации O_2 у металла.

Нами проведено квантовомеханическое определение энергии образования с использованием расширенного метода Хюккеля группи-

Т а б л и ц а 4.1. Результаты расчета методом РМХ фрагментов $M-O-O-M$ координационных соединений $3d$ -переходных металлов с молекулярным кислородом

Металл	Схема V		Схема VI	
	D , эВ	n_{O-O}	D , эВ	n_{O-O}
Ti	18,46	-0,427	25,79	-0,294
V	15,12	-0,163	22,09	-0,261
Cr	12,64	0,383	18,90	-0,199
Mn	10,25	0,382	15,51	-0,105
Fe	8,25	0,386	13,08	-0,041
Co	6,11	0,398	10,33	0,190
Ni	4,30	0,420	8,21	0,274

ровки $M-O-O-M$ для металлов от Ti (II) до Ni (II) [59]. В основе геометрии моделей лежат схема V для обратимого присоединения O_2 и схема VI (схемы V и VI приведены в разделе 3.3) — для необратимого. Схемы V и VI описываются структурными параметрами для двуядерных супероксидных и пероксидных комплексов кобальта с аммиаком [14]. Расстояния $M-O$ для других элементов принимали равными сумме атомных радиусов, исправленных по известному расстоянию $Co-O$. В результате расчета оказалось, что схема VI энергетически более выгодна, чем V, для всех исследованных металлов.

Заселенность (n) связей $M-O$ и $O-O$ вычислена в приближении Малликена. Установлено, что заселенность связи $M-O$ в схеме VI больше, а связи $O-O$ меньше, чем в схеме V. Это соответствует представлению об образовании более прочных связей металла с кислородом и о большем разрыхлении связи кислород — кислород в случае необратимого присоединения O_2 (схема VI). Сравнение выигрыша энергии (D) при образовании группировки $M-O-O-M$ и заселенности связи кислород — кислород (табл. 4.1) для $3d$ -переходных металлов позволяет сделать вывод об усилении тенденции к обратимому связыванию O_2 в ряду от титана до никеля, так как выигрыш энергии в ряду уменьшается, а заселенность связи кислород — кислород увеличивается (в схемах V и VI).

Расширенным методом Хюккеля (РМХ) рассчитаны фрагменты состава FeO_2 , CoO_2 , NiO_2 с постепенно изменяющимся способом координации O_2 от линейного через угловой до перпендикулярного [60].

Наиболее выгодной для NiO_2 и CoO_2 оказалась угловая координация ($105\text{--}120^\circ$), а для FeO_2 — перпендикулярная.

Лиганд, находящийся в *транс*-положении к O_2 , сильно влияет на связь металл — кислород и кислород — кислород: хорошие π - и σ -доноры значительно разрыхляют связь кислород — кислород, π -акцепторы конкурируют с O_2 за $d\pi$ -электроны металла и ослабляют разрыхление связи кислород — кислород. *транс*-Эффект схематически представлен на рис. 4.3. Если лиганды в положениях 5 и 6 имеют одинаковые донорные способности, заселенная d_{z^2} -орбиталь симметрична относительно плоскости, в которой координированы другие лиганды. Если один лиганд в положении 5 или 6 — лучший донор, тогда орбиталь d_{z^2} искажается под влиянием электростатического отталкивания. Если молекула кислорода с акцепторной свободной разрыхляющей орбиталью подходит к этому металлу, то возможно образование дативной связи. Чем больше искажение орбитали d_{z^2} , тем сильнее перекрывание с π_g^* -орбиталью O_2 , тем больше разрыхление связи кислород — кислород.

Расчет расширенным методом Хюккеля фрагмента $\Gamma\text{—Co—O—O—Co—}\Gamma$ в соответствии со схемой V и *транс*-положением к O_2 галогена (Cl^- , Br^- , I^-) показал, что заселенность связи кислород — кислород (0,243, 0,126, $-0,328$) уменьшается в ряду $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. Следовательно, обладающий большими электронодонорными свойствами иод сильнее разрыхляет связь кислород — кислород. Выигрыш энергии образования фрагмента увеличивается в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ (10,03; 18,08; 30,33 эВ). Такое изменение прочности наблюдалось для соединений $\text{Ir}(\text{O}_2)(\text{CO})\text{X}(\text{PPh}_3)_2$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-); при $\text{X} = \text{Cl}^-$ комплекс обратимо связывает O_2 , при $\text{X} = \text{I}^-$ — необратимо [19, 42, 43].

Представляет интерес квантовохимический полуэмпирический расчет методом MINDO частиц $\{\text{FeO}_2\}$. Установлено [64], что более выгодной является линейная координация O_2 . Рассчитаны колебательные частоты $\nu_{\text{O—O}}$ в свободной молекуле кислорода (2157 см^{-1}) и в частицах $\{\text{FeO}_2\}$ (боковая координация, 1583 см^{-1}) и FeO_2 (линейная координация, 1848 см^{-1}). Дативное взаимодействие атом железа — π^* -орбиталь O_2 приводит к ослаблению связи O—O в координированной молекуле кислорода. Расчетным путем установлена возможность диссоциации связи O—O (рассчитанная энергия активации — 188 кДж/моль) при взаимодействии молекулы кислорода с двумя атомами железа [64]. Квантовохимический расчет расширенным методом

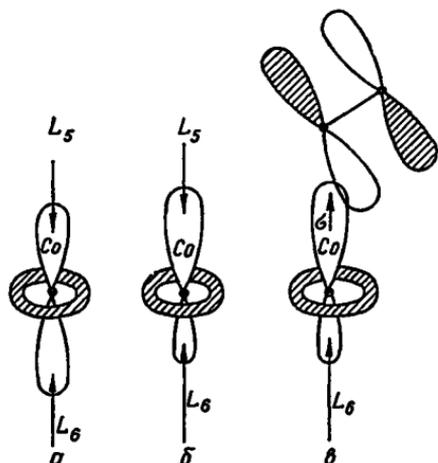


Рис. 4.3. Схема *транс*-влияния лиганда L_6 :

а — донорные свойства L_5 и L_6 одинаковы;
б — донорные свойства L_5 выше, чем у L_6 ;
в — $L_5 = \pi_g^*$.

Хюккеля координационных порфириновых соединений марганца и железа с O_2 показал, что угловая (модель Полинга) и боковая (модель Гриффитса) координации O_2 у металла энергетически и спектрально неразличимы для комплексов железа. В случае соединений марганца модель Гриффитса позволяет объяснить высокоспиновый характер кислородных аддуктов.

Аномальные оптические спектры этой системы обусловлены переносом заряда $\pi_{\text{порфирин}} \rightarrow d_{\pi} + O_2\pi_g$ с примесью интралигандного перехода $\pi \rightarrow \pi^*$ [62, 53]. Расчеты окисгенированных комплексов марганца, железа, кобальта, никеля и меди с различными лигандами (H_2O , NH_3 , CN^- и др.) в рамках метода CNDO-UHF [65—68, 70] позволили на основании количественных электронных и энергетических параметров комплексов сформулировать критерии активации координированной молекулы кислорода.

Основной вывод состоит в том, что главным фактором, определяющим активацию координированной молекулы кислорода, является локализация электронной плотности на антисвязывающих π -орбиталях O_2 .

Важную роль в заселении $1\pi_g^*$ -орбитали играют эффекты взаимного влияния лигандов, которые реализуются через центральный атом переходного металла.

Полуэмпирическим методом SCCC-МО рассчитан димер — μ -супероксо-бис-пентаминкобальти-ион [54], методами Гайтлера — Лондона [55, 57] и ЛКАО-МО-ССП *ab initio* [56] — перпендикулярная структура фрагмента $\{FeO_2\}$.

Опубликованы работы по применению метода ЛКАО-МО-ССП *ab initio* для расчета энергии, электронной структуры активной группы и выяснения механизма влияния *транс*-лиганда на координированную молекулу кислорода в окисгенированных одноядерных комплексах кобальта с шиффовыми основаниями [71, 72] и в комплексах железа, моделирующих гем [73, 74]. Результаты расчета комплекса $Co(acacen)LO_2$, где $L = H_2O, CN^-, CO$, имидазол, или в отсутствие лиганда показали, что наиболее выгодна электронная конфигурация $Co(III) - O_2^-$ [71]. Она образуется главным образом за счет σ -взаимодействия d_{2z} -орбитали металла и $1\pi_g$ -разрыхляющей орбитали O_2 (рис. 4.4) [72]. Расчет линейной, угловой и перпендикулярной координаций O_2 у иона кобальта указывает на угловую координацию как наиболее выгодную, что соответствует кристаллографическим данным [14, 18, 26].

Проведены квантовомеханические расчеты электронной структуры и геометрии моделей гема — окисгенированных комплексов железа с порфирином — расширенным методом Хюккеля [51—53, 75],

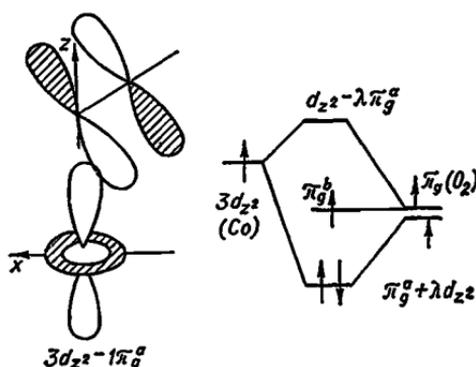


Рис. 4.4. Упрощенная схема основных взаимодействий в угловой конфигурации $Co(acacen)O_2$.

а фрагментов Fe — O₂ — методами Гайтлера — Лондона [55] и ab initio GVB-CI [56]. Наиболее полные расчеты выполнены методом ab initio ЛКАО-МО-ССП для оксиферропорфиринов FePO₂L (P — порфирин, L — аммиак, имидазол) [73, 74]. К недостаткам этого расчета относится использование ограниченного (минимального) базиса орбиталей лиганда и d-функций металла, а также фиксированной геометрической структуры, сконструированной на базе рентгеноструктурных данных. В результате установлено, что синглетное основное состояние кислородного порфиринового комплекса Fe (II) соответствует угловой модели Полинга с формальной конфигурацией $d^6 (\pi_g^a)^2 \times (\pi_g^b)^0$ для фрагмента Fe (II) — O₂. Триплетное состояние с конфигурацией $d_{xy}^2 d_{xz}^2 d_{yz}^1 (\pi_g^a)^2 (\pi_g^b)^1$ имеет энергию, близкую к синглетному основному состоянию. Угловая структура указанного фрагмента более устойчива, чем перпендикулярная (~ на 230 кДж/моль). Стабилизация координированной молекулы кислорода путем образования водородной связи с дистальным имидазолом не подтвердилась расчетом, допускающим моделирование проксимального и дистального гистидина молекулами аммиака. Имидазол как лиганд дает только σ -донорные связи. Следовательно, вопрос о распределении электронной плотности решается в пользу схемы Fe (II) — O₂. Вместе с тем на основании результатов исследования природных и синтетических комплексов железа [24, 28] и по аналогии с синтетическими переносчиками кислорода — комплексами кобальта — предполагается схема Fe (III) — O₂⁻.

В соответствии с квантовохимическими расчетами [73, 74] распределение электронной плотности, указанное в фрагментах Co (III) — O₂⁻ и Fe (II) — O₂, объясняется тем, что наиболее выгодным для первой конфигурации оказалось взаимодействие $3d_{z^2} \rightarrow \pi_g^a$, а для второй — $3d_{yz} \rightarrow \pi_g^a$. Выигрыш энергии (Δ) при взаимодействии орбиталей обратно пропорционален разности энергий взаимодействующих орбиталей [77]:

$$\Delta = \frac{\alpha_M^2 S_{ML}^2}{\alpha_M - \alpha_L},$$

где α_M, α_L — кулоновские интегралы; S_{ML} — интеграл перекрывания.

Одно- и двухядерные комплексы кобальта с O₂ характеризуются более низким значением параметра сверхтонкого расщепления на ядре кобальта по сравнению с соответствующими соединениями Co (II) [14, 18] (см. табл. 3.11). Причиной такого эффекта может служить, согласно [28, 278], почти полная делокализация спиновой электронной плотности с Co (II) на O₂.

На основании анализа спектров ЭПР построены качественные схемы МО для оксигенированных комплексов кобальта и предполагаемые схемы для соединений Mn (II), Fe (II) и Cr (II) (рис. 4.5) [78, 81]. Авторы рассматриваемой модели считают, что спиновая электронная плотность, локализованная на координированном молекулярном кислороде, не зависит от переноса электронной плотности с Co (II)

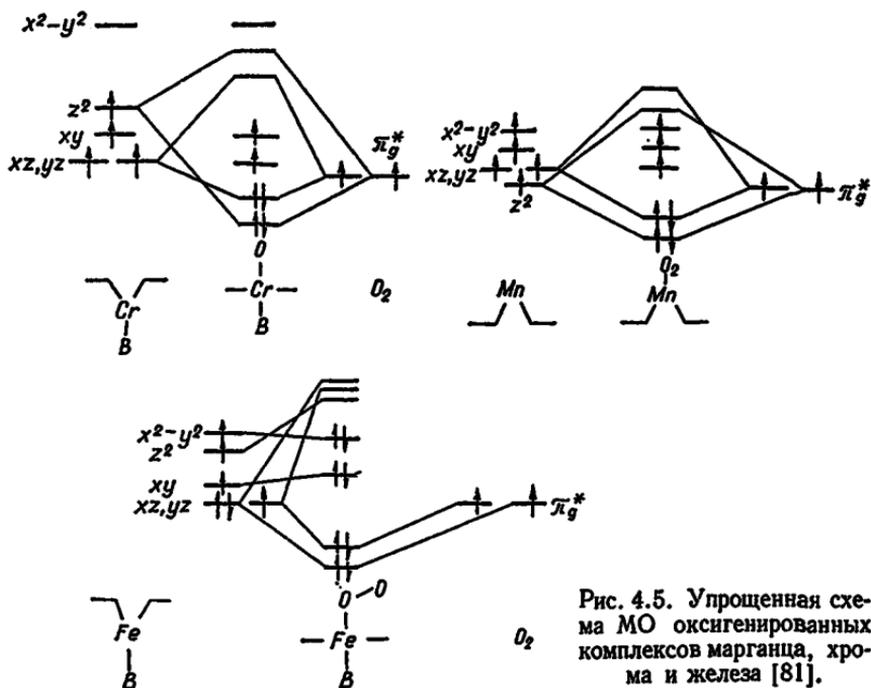


Рис. 4.5. Упрощенная схема МО оксигенированных комплексов марганца, хрома и железа [81].

на O_2 . Связывание O_2 осуществляется за счет переноса электрона с $Co(II)$ (d_{z^2}) на одну из антисвязывающих $1\pi_g^*$ -орбиталей O_2 , заселенную одним электроном, и спаривания этих электронов. Спиновая плотность, локализованная на O_2 , обусловлена вторым неспаренным электроном разрыхляющей $1\pi_g^*$ -орбитали (см. рис. 4.4).

По данным о спиновой поляризации заселенной σ -связи кобальт — кислород неспаренным электроном, локализованным на $1\pi_g^*$ -орбитали, рассчитана доля переноса электронной плотности с $Co(II)$ на O_2 , изменяющаяся от 0,1 до 0,8. Такое широкое варьирование найденной величины для соединений, близких по свойствам, представляется необычным. Например, замена только одного аксиального лиганда (пиридина) водой в соединении $Co(acacen) \cdot L \cdot O_2$ понижает долю переноса электронной плотности на O_2 в четыре раза (от 0,4 до 0,1) [78]. Вместе с тем измерение энергии $Co2p_{3/2}$ и $O1s_{1/2}$ методом рентгеноэлектронной спектроскопии показало, что в оксигенированных комплексах кобальта с основаниями Шиффа [79], а также с аминокатионами и имидазолом [80] электронная структура активного центра описывается как $Co(III) - O_2^-$.

Одно из преимуществ предлагаемой качественной модели МО — возможность ее использования для описания оксигенированных комплексов не только кобальта, но и хрома, железа, марганца. Удалось объяснить диамагнетизм природных и некоторых синтетических носителей O_2 — комплексов $Fe(II)$ — наряду с парамагнетизмом аддукта мезо-тетрафенилпорфиринмарганца (II) с O_2 [82] (см. рис. 4.5).

Точку зрения Драго и соавторов [78] на одноядерные оксигенированные комплексы кобальта с шиффовыми основаниями как на соединения с небольшим переносом электронной плотности с Co (II) на O₂ разделяют Фентукки и Валенти [83]. Они приводят результаты расчета методом INDO-UHF электронной структуры оксигенированных комплексов Co (асасеп) · O₂, Co (асасеп) (NH₃) · O₂ и соответствующих соединений, не содержащих O₂. По их мнению, более сильное уменьшение изотропной константы сверхтонкого взаимодействия в кислородных комплексах Co (II) по сравнению с неоксигенированными обусловлено большим магнитным взаимодействием двух парамагнитных фрагментов (иона Co (II) и O₂).

Эта точка зрения представляет интерес, но требует дополнительного подтверждения и развития. Например, не ясно, каким образом согласовать диамагнетизм известных дваядерных оксигенированных комплексов кобальта [18] и наличие в них супероксо-частицы (O₂⁻), как предполагают в работе [83].

Известны попытки описать электронное строение активной группы оксигенированных комплексов других (кроме железа и кобальта) переходных металлов. На основании ИК-спектров и окислительных потенциалов принята схема Cr (III) — O₂⁻ для комплексов Cr (TPP) (ру) · O₂ (TPP — тетрафенилпорфирин) [84]. Кислородный комплекс мезо-тетрафенилпорфиринмарганца (II) считается пероксокомплексом Mn (IV) — O₂²⁻ [212]. Исходя из частот валентных колебаний и длин связи O—O в октаэтилпорфириновом комплексе титана с O₂ (ν_{O—O} = 898 см⁻¹, R_{O—O} = 146 пм) [86] и в *транс*-дипероксомолибден (IV)порфириновом комплексе (R_{O—O} = 140 пм) [87] показан пероксохарактер дикислородной группы.

В комплексах с O₂, которые способны образовывать с ионом металла σ,π-донорные и дативные связи, проявляются эффекты взаимного влияния лигандов внутренней координационной сферы. В координационных соединениях переходных металлов с O₂, симметрия которых, вероятно, близка к октаэдрической, наблюдается *цис*- и *транс*-влияние. Представляется целесообразным деление лигандов внутренней координационной сферы в таких соединениях на экваториальные и аксиальные. Экваториальные лиганды находятся в *цис*-положении по отношению к координированному молекулярному кислороду, аксиальные — в *транс*-положении.

В большинстве случаев аксиальные лиганды в оксигенированных комплексах представляют собой хорошие доноры электронов — азотсодержащие основания. *Транс*-влияние в известных оксигенированных комплексах выражается в *транс*-усилении связи металл — молекулярный кислород по мере роста донорной способности *транс*-лиганда.

Механизм эффекта состоит в следующем. Поскольку основной вклад в эту связь вносит дативное взаимодействие атома металла с napоловину вакантной 1π_g-орбиталью O₂, то эффекты *транс*-усиления обусловлены образованием многоцентровой МО *транс*-лиганд — металл — молекула кислорода, в которой принимают участие d_{2z}- или d_{xz},

d_{yz} -орбитали металла, $1\pi_g^*$ -орбиталь O_2 и соответствующие по симметрии σ - и π -орбитали лиганда (см. рис. 4.2, I—III) ¹.

В настоящее время для оксигенированных комплексов известны примеры только *транс*-закрепления [88]. Возможные эффекты *транс*-ослабления, механизм которого ясен для угловой структуры (см. рис. 4.2, IV, V), представляются несущественными по сравнению с *транс*-усилением, передающимся через d_{z^2} -орбиталь для металлов конца первого переходного ряда, в значительной мере дестабилизированной под влиянием лигандов — хороших доноров электронов.

Природа *транс*-лиганда существенно изменяет свойства оксигенированных комплексов. Например, оксигенация аминокислотных комплексов Co (II) состава 1 : 2 протекает при значениях pH ~ 11 [140].

Т а б л и ц а 4.2. Рассчитанные значения энтальпии оксигенации (ΔH) и энергии $3d_{z^2}$ -орбитали (E) комплексов Co(асасен) L

L	ΔH , кДж/моль	E , а. е.
Без лиганда	38	-0,574
H ₂ O	-13	-0,533
CO	-34	-0,536
Im	-50	-0,507
CN ⁻	-221	-0,299

Введение во внутреннюю координационную сферу имидазола приводит к обратимой оксигенации в мягких условиях при значении pH водных растворов, близком к физиологическому (pH ~ 8) [32].

Расчет методом ЛКАО—МО—ССП ab initio энтальпии оксигенации комплекса Co(асасен) · L · O₂ (табл. 4.2) показал стабилизирующее действие *транс*-

лиганда на процесс связывания O₂ [72]. Экспериментально установлено [90], что эти соединения не оксигенируются в отсутствие пятого лиганда. Энтальпия оксигенации увеличивается в ряду лигандов, приведенных в табл. 4.2, что качественно соответствует росту их σ -донорной способности [72]. Повышение донорной способности *транс*-лиганда сопровождается дестабилизацией d_{z^2} -орбитали в соединении Co(асасен) L, т. е. увеличением ее энергии.

В настоящее время известны комплексы переходных металлов с O₂, содержащие в качестве экваториальных лигандов аммиак, амины, полиамины, шиффовы основания, дипептиды, замещенные фосфины, комплексоны и циклические амины. Перечисленные лиганды характеризуются достаточно высокими донорными свойствами. Вероятно, *цис*-влияние экваториального лиганда в оксигенированных комплексах передается в основном через d_{xz} - и d_{yz} -орбитали металла путем образования многоцентровых МО (см. рис. 4.2, II—V).

Проявление эффектов *цис*-закрепления или *цис*-ослабления связи с координированной молекулой кислорода зависит от соотношения энергий взаимодействующих орбиталей металла (e_g (d_{z^2}), t_{2g} (d_{xz} , d_{yz}) и молекулярного кислорода ($1\pi_g^*$, $3\sigma_g$, $1\pi_u$). Если близки между собой энергии орбиталей e_g и $1\pi_g^*$, а также t_{2g} и $3\sigma_g$, $1\pi_u$, то мо-

¹ Взаимодействие МО рассматривается на примере угловой структуры в связи с преобладанием ее в большинстве известных оксигенированных комплексов.

жет наблюдаться эффект *транс*-закрепления и *цис*-ослабления под влиянием увеличения донорных свойств *транс*- и *цис*-лигандов. Такие зависимости получены для диаминокислотных [14, 88] и аминокислотноимидазольных [89] оксигенированных комплексов кобальта. Логарифм константы образования оксигенированного комплекса с диаминокислотами уменьшается с увеличением pK_a аминогрупп в аминокислотно-ионах. На примере комплексов $[CoA_2ImO_2] \cdot H_2O$ (A — глицин, валин, аланин, серин; Im — имидазол) показана роль имидазола как *транс*-закрепляющего лиганда. Для них обнаружен эффект *цис*-ослабления.

Энергия активации деоксигенации коррелирует с частотами валентных колебаний $\nu_{Co-O'}$: чем больше частота колебаний металл — ближайший атом молекулы кислорода (O'), тем прочнее эта связь

Таблица 4.3. Энергия активации деоксигенации, частоты валентных колебаний связи Co—O', индукционные константы заместителя σ^* в аминокислотах для оксигенированных комплексов кобальта

Комплекс	R	$\nu_{Co-O'}$ см ⁻¹	E^\ddagger , кДж/моль	σ^*
Co (val) ₂ Im · O ₂	(CH ₃) ₂ CH	540	54,4	-0,190
Co (ala) ₂ Im · O ₂	CH ₃	545	59,4	0
Co (gly) ₂ Im · O ₂	H	547	71,1	0,490
[Co (сален)] ₂ · O ₂	—	565	73,5	—
Co (ser) ₂ Im · O ₂	ОНСН ₂	590	94,1	0,555

и тем выше энергия активации деоксигенации (табл. 4.3). Ход изменения энергии активации и частот валентных колебаний кобальт — молекулярный кислород определяется влиянием экваториального лиганда — иона аминокислоты, электронодонорные свойства которого регулируются заместителем (R) в RCH (NH) COO⁻. В табл. 4.3 для различных R приведены значения σ -констант Тафта, определяющие меру индукционного эффекта заместителя в алифатическом ряду. Возрастающая σ -донорная способность R, а следовательно, и донорная способность *цис*-лиганда в ряду серин — глицин — аланин — валин препятствует реализации донорных свойств O₂ за счет меньшей доли участия в многоцентровой МО (см. рис. 4.2). В результате ослабляется связь металл — молекулярный кислород и понижается энергия активации диссоциативного процесса деоксигенации. Как видно из табл. 4.3, энергия активации деоксигенации и $\nu_{Co-O'}$ изменяется антибатно электронодонорной способности аминокислоты.

Если энергии $1\pi_g^*$ и t_{2g} -орбиталей близки между собой, то представляется вероятным *цис*-упрочнение связи с O₂ (см. рис. 4.2, II, III), что наблюдается на примере ряда комплексов Co (II) с основаниями Шиффа и порфиринами [123]. Понижение потенциала полувольного комплекса и повышение электронной плотности на центральном атоме под влиянием *цис*-лиганда соответствуют увеличению константы равновесия процесса оксигенации. Первый член ряда [Coасасеп · ру] имеет $E_{1/2} = -0,59$ В и $\lg K_O = -0,28$, последний

комплекс в ряду [Co (*n*-MeOTPP) py] (где OTPP — окситетрафенилпорфирин) характеризуется $E_{1/2} = -2,23$ В, $\lg K_{O_2} = -3,1$.

Координация молекулы кислорода в комплексном соединении активирует ее и повышает реакционную способность. Реакционная способность координированного кислорода представляет собой свойство, зависящее от переноса электронной плотности с центрального иона металла на O₂. Однако в настоящее время отсутствует какой-либо единственный надежный экспериментальный критерий оценки этой величины. Поэтому целесообразно использование различных физических методов для составления качественной картины распределения электронной плотности в активном центре комплекса.

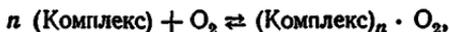
Данные по изучению электронной структуры оксигенированных комплексов позволяют считать, что перенос электронной плотности на O₂ после координации может изменяться в широких пределах, что обуславливает варьирование реакционной способности оксигенированных соединений.

Определяющую роль в образовании связи ион 3d-переходного металла — O₂ играет взаимодействие $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow 1\pi_g^*$ для первой половинки ряда и $d_{z^2} \rightarrow 1\pi_g^*$ — для второй¹. Эффекты взаимного влияния лигандов реализуются через многоцентровые орбитали, в рамках которых перенос электронной плотности осуществляется через центральный ион металла.

Следует указать на особую роль лигандов в *транс*-положении к O₂, варьирование которых позволяет изменять способность координационных соединений обратимо присоединять O₂. Эффекты *транс*- и *цис*-закрепления превалируют над эффектом *цис*-ослабления.

4.2. ТЕРМОДИНАМИКА ОКСИГЕНАЦИИ И ЭФФЕКТЫ ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ ЛИГАНДОВ В КОМПЛЕКСАХ 3d-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

Процесс присоединения O₂ к координационным соединениям Co (II) в общем виде можно представить уравнением



где *n* может быть равно единице для моноядерных комплексов или двум — для двуядерных, в которых молекулярный кислород является мостиком между двумя ионами кобальта. Термодинамические характеристики процесса комплексообразования можно найти калориметрическим методом, позволяющим непосредственно измерять энтальпию процесса (ΔH), и методом калориметрического титрования, который дает возможность рассчитать энтальпию, энтропию (ΔS) и свободную энергию процесса.

Любой физико-химический метод исследования константы равновесия реакций комплексообразования при различных температурах

¹ По оценкам Драго и соавторов [78], существенный вклад в образование связи 3d-переходных металлов с O₂ вносит 4s-орбиталь металла.

можно использовать для определения энтальпии процессов. Величина ΔH вычисляется из зависимости

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{R}$$

в предположении, что ΔH постоянна в небольшом интервале температур. Точность рассчитанных таким способом термодинамических параметров ниже, чем полученных с помощью калориметрического метода. Последний был применен только для соединений № 16 и 19 (табл. 4.4). В остальных случаях энтальпию и энтропию оксигенации вычисляли из температурных зависимостей констант равновесия реакций оксигенации, изученных полярографическим, манометрическим, спектрофотометрическим и ЭПР методами.

Термодинамические характеристики процесса присоединения O_2 зависят от природы центрального атома, лигандов во внутренней координационной сфере и растворителя. Поэтому термодинамические характеристики для соединений подобного состава следует сопоставлять осторожно, учитывая свойства растворителя, в котором протекает оксигенирование.

Иногда термодинамические характеристики оксигенации требуют уточнений. Так, по данным [144], теплота оксигенации в толуоле комплекса кобальта с анионом диметилового эфира протопорфирина IX и пиридином составляет 38 кДж/моль, по данным [141] — 33, по данным [28] — 43 кДж/моль.

Как видно из табл. 4.4, отдельные типы координационных соединений располагаются в следующий ряд в соответствии с изменением теплоты оксигенации: Co (тетрафенилпорфирин) $< Co$ (протопорфирин IX диметиловый эфир) $< Co$ (основание Шиффа) $< Co$ (амин) $\approx \approx Co$ (аминоацидо-ион). Для всех приведенных в табл. 4.4 соединений получены большие отрицательные изменения энтропии процессов связывания O_2 , причем основной вклад составляет уменьшение числа степеней свободы в системе после связывания координационного соединения с O_2 . Энтропии оксигенации комплексов кобальта с порфиринами и некоторыми основаниями Шиффа (см. табл. 4.4, № 1—10, 82—90, 91—98), миоглобина и гемоглобина (№ 24, 110) близки. Однако суммарный энтальпийный и энтропийный эффект оказывается более благоприятным для связывания O_2 в случае миоглобина.

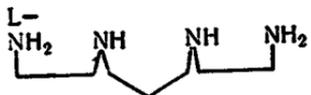
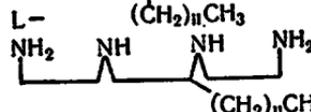
Системы, исследованные в водном растворе, не могут правильно моделировать кооперативные эффекты в неполярной белковой части молекул природных носителей кислорода [118]. Связывание кислорода сопровождается значительными конформационными изменениями в белковой части молекулы. В этом отношении значительно ближе к гемопротейнам системы, фиксирующие O_2 в неполярных растворителях (см. табл. 4.4, № 1—8 и 59, 60, 82—90). Действительно, изменение термодинамических параметров при оксигенации указанных систем близко к таковому для миоглобина и гемоглобина (№ 24, 110). Термодинамические параметры образования комплексов с O_2 в водных растворах (№ 16—23, 31—58) и оксигенации природных соединений (№ 24—26) отличаются.

Т а б л и ц а 4.4. Термодинамические характеристики процесса оксигенации комплексов $Co \cdot O_2$

№ п/п	Комплекс ¹	<i>n</i>	lgK_{O_2}
	<i>Стандартная конце</i>		
1	Co ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Тетраметоксифенилпорфирин) В, где В — пиридин	1	$2,84 \pm 0,03$
2	4-пиколин	1	$2,95 \pm 0,03$
3	3,4-лутидин	1	$2,81 \pm 0,03$
4	4-диметиламинопиридин	1	$3,41 \pm 0,03$
5	2,4,6-триметилпиридин	1	$2,41 \pm 0,03$
6	5-хлор-N-метилимидазол	1	$2,10 \pm 0,03$
7	N-метилимидазол	1	$3,58 \pm 0,03$
8	пиперидин	1	$2,87 \pm 0,03$
9	пиридин	1	—
10	3,4-лутидин	1	—
11	Co (бис-(Салицилальдегид)этилендиамин)	2	—
12	Co (3-Метоксисален)	2	—
13	Co (3-Этоксисален)	2	—
14	Co (асасеп) ру, где асасеп — N,N'-этилен-бис-(ацетилацетонимин)	1	—
15	Co (асасеп)-N,N-диметилформамид	1	$2,11 \pm 0,10$
16	Co (Гистидинат) ₂	2	$6,63 \pm 0,05$
17	Co (Гистидинат) ₂	2	$6,13^2$
18	Co (Гистамин) ₂ (H ₂ O) ₂	2	$8,47 \pm 0,05$
19	Co (Этилендиамин) ₂ (H ₂ O) ₂	2	$10,84 \pm 0,3$
20	Co (Этилендиамин) ₂	2	$19,6 \pm 0,3$
21	Co (Орнитинат) ₂	2	$5,67^2$
22	Co (Диаминобутират) ₂	2	$7,18^2$
23	Co (Диаминопропионат) ₂	2	$8,31^2$
24	Миоглобин	1	—
25	Гемоглобин	1	—
26	Гемеритрин	2	—
27	Гемоцианин	2	—
28	Co (5-[2-(4(3-Пиридилкарбамид)- <i>n</i> -бутокси)фенил]-10,15,20-тритолилпорфирин)	1	—
29	Co (5-[2-(4(3-Пиридилкарбамид)- <i>n</i> -бутокси)фенил]-10,15,20-тритолилпорфирин)	1	—

ΔH, кДж × × моль ⁻¹	ΔS, кДж/(град × × моль)	Примечание	Ссылка
<i>итрация 1 моль/л</i>			
-39 ± 5	-134 ± 17	Растворитель толуол, -65 °C, (pK _a) _B = 5,22	[143]
-37 ± 4	-121 ± 12	То же, (pK _a) _B = 5,98	[143]
-38,5 ± 0,4	-130 ± 4	» » , (pK _a) _B = 6,46	[143]
-36 ± 3	-105 ± 4	» » , (pK _a) _B = 9,70	[143]
-40 ± 5	-146 ± 16	» » , (pK _a) _B = 7,43	[143]
-36 ± 0,4	-130 ± 4	» » , (pK _a) _B = 5,45	[148]
-37 ± 2	-109 ± 8	» » , (pK _a) _B = 7,06	[143]
-34,3 ± 0,4	-109 ± 4	» » , (pK _a) _B = 11,22	[143]
-36 ± 2	—	Растворитель сероуглерод, -65 °C	[143]
-38 ± 3	—	То же, (pK _a) _B = 6,46	[143]
-80	-247	Твердое вещество	[7]
-80	-247	» »	[7]
-79	-218	» »	[7]
-63	-38	Растворитель пиридин, 20 °C	[14]
—	—	Растворитель ДМФ, -10 °C	[28]
-126 ± 5	-293 ± 21	<i>l</i> = 0,02 моль KCl, водный рас- твор	[118]
-107	—	Водный раствор, pH 8,7, pK _{a1} = = 10,59, pK _{a2} = 8,93	[113]
—	—	Водный раствор, <i>l</i> = 0,13 моль KCl	[118]
-121 ± 3	-205 ± 17	Водный раствор, <i>l</i> = 1,0 моль KCl	[118]
-116	-299	<i>l</i> = 0,5 моль NaClO ₄ , $K = \frac{[Co_2en_4(O_2)(OH)^{3+}]}{[Coen_2^{2+}]^2 [O_2] [OH^-]}$	[119, 126]
-82	—	Водный раствор, pH 10,0	[113]
-112	—	Водный раствор, pH 8,7, pK _{a1} = = 10,44, pK _{a2} = 8,24	[113]
-123	—	Водный раствор, pH 8,7, pK _a = = 9,50, pK _{a1} = 6,69	[113]
-64 ± 2; -62	-157 ± 4; -96	—	[14, 118]
-55; -56	—	—	[14, 118]
(-50) (-84)	—	—	[11]
-54	—	—	[11]
-30	-167	В CH ₂ Cl ₂	[136]
-21	-142	В толуоле	[136]

№ п/п	Комплекс ¹	n	lgK _{O₂}
30	Со (5-[2-(3-Пиридил)пропоксил]-фенил-10,15,20-триптолилпорфирин)	1	
31	Со (N,N'-Этилендиаминдиуксусная кислота)	2	-4,1
32	Со (N,N-Этилендиаминдиуксусная кислота)	2	-5,3
33	Со (N,N-бис-(2-Аминоэтил)глицин)	2	2,3
34	Со (N-Диэтилентриаминуксусная кислота)	2	2,4
35	Со (Диэтилентриамин)	2	1,1
36	Со (Триэтилентетрамин)	2	6,1
37	Со (Этилендиамин) ₂	2	10,8
38	N-(2-Гидроксиптил) диэтилентриамин	2	1,5
39	Со (Тетраэтиленпентамин)	2	15,8
40	Со (2,6-бис-(5-(1,4-Диазагексил)пиридин)	2	14,7
41	Со (1,9-бис-(4-Имидазолил)-2,5,8-триазанонан)	2	12,6
42	Со (1,9-бис-(2-Пиридил)-2,5,8-триазанонан)	2	11,4
43	Со (2',5'-бис-(2-Пиридил)пиридин) (1,1-фенантролин)	2	6,3
44	Со (2',5'-бис-(2-Пиридил)пиридин)-(2,2-дипиридил)	2	5,4
45	Со (1,11-бис-(4-Имидазолил)-2,6,10-триазаундекан)	2	9,5
46	Со (1,11-бис-(2-Имидазолил)-2,6,10-триазаундекан)	2	8,6
47	Со (1,11-бис-(2-Пиридил)-2,6,10-триазаундекан)	2	7,7
48	Со (1,9-бис-(2-Пиридил)-2,8-диаза-5-тианонан)	2	5,02
49	Со (1,4,10,13-Тетрааза-7-тиатридекан)	2	8,40
50	СоL, где L — в мицеллярной фазе	2	11,6
51	СоL, где L — в мицеллярной фазе	2	11,2
52	Со (Глицилаланин) ₂	2	7,43
53	Со (Глицилсерин) ₂	2	8,01
54	Со (Серилглицин) ₂	2	8,80
55	Со (Аланилаланин) ₂	2	7,84
56	Со (Глицилтирозин) ₂	2	8,4
57	Со (Глицилглицин) ₂	2	8,4
58	Со (Аланилглицин) ₂	2	7,8

ΔH , кДж \times \times моль $^{-1}$	ΔS , кДж/(град \times \times моль)	Примечание	Ссылка
-36	-205	$B CH_2Cl_2$	[136]
-	-	$\Sigma pK = 16,2, K_{O_2} =$ $\frac{[Co_2L_2O_2OH^{3+}][H^+]}{[CoL^{2+}][O_2]}$	[137]
-	-	$\Sigma pK = 16,7$, то же	[137]
-	-	$\Sigma pK = 25,3$, » »	[137]
-	-	$\Sigma pK = 24,6$, » »	[137]
-	-	$\Sigma pK = 23,2$, » »	[137]
-	-	$\Sigma pK = 28,7$, » »	[137]
-	-	$\Sigma pK = 35,0$, » »	[137]
-	-	$\Sigma pK = 22,5$, » »	[137]
-178,9	-279	$\Sigma pK = 3,8, K_{O_2} =$ $\frac{[Co_2L_2O_2^{4+}]}{[CoL^{2+}][O_2]}$	[137]
-143	-198	$\Sigma pK = 30,6$, то же	[137]
-138	-222	$\Sigma pK = 29,1$, » »	[137]
-136	-240	$\Sigma pK = 21,6$, » »	[137]
-	-	$\Sigma pK \sim 13$, » »	[137]
-	-	$\Sigma pK \sim 12$, » »	[137]
-83	-102	$\Sigma pK = 9,5$, » »	[137]
-	-	$\Sigma pK = 30,7$, » »	[137]
-82	-129	$\Sigma pK = 27,1$, » »	[137]
-	-	-	[138]
-	-	-	[138]
-	-	-	[139]
-	-		[139]
-	-		[139]
-	-	-	[140]
-	-	-	[140]
-	-	-	[140]
-	-	-	[140]
-	-	-	[140]
-	-	-	[140]
-	-	-	[140]

№ п/п	Комплекс ¹	n	lgK _{O₂}
59	Со (бис-(Салицилидениминато-3-пропил) метиламин)	1	—
60	Со (бис-(Салицилидениминато-3-пропил) метиламин)	1	—
61	Со (1,4,7,10,13-Пентаазаациклогексадекан)	2	7,9
62	Со (1-Тиа-4,7,10-триазаацклодекан)	2	7,3
63	Со (1-Тиа-4,7,10-триазаацклодекан)	2	5,7
64	Со (1-Тиа-4,7,11,14-тетраазаациклогексадекан)	2	7,3
65	Со (1,11-Диамино-6-окса-3,9-диазаундекан)	2	2,2
66	Со (1,11-Диамино-6-тиа-3,9-диазаундекан)	2	8,4
67	Со (3,6,10,13,19-Пентаазабипцикло (13,3) нонадека-1 (19),15,17-триен)	2	9,6
68	Со (бис-(Салицилиден)-4-бензилдиэтилентриамин)	2	lg β = 49,5
69	Со (бис-(Салицилиден)-5-бензил-н-пропилтриамин)	2	lg β = 48,0
70	Со (бис-(Салицилиден-3-пропил)-амин)	1	4,86
71	Со (бис-(3-ОМе-Салицилиден-3-пропил) 3-ОМе-амин)	1	4,34
72	Со (бис-(4-ОМе-Салицилиден)-3-пропил)-4-ОМе-амин)	1	~ 5
73	Со (бис-(5-ОМе-Салицилиден-3-пропил)-5-ОМе-амин)	1	> 5,5
74	Со (бис-(5-Сl-Салицилиден-3-пропил)-5-Сl-амин)	1	4,88
75	Со (бис-(5-NO ₂ -Салицилиден-3-пропил)-5-NO ₂ -амин)	1	4,40
76	Со (бис-(Салицилиден-3-пропил) метиламин)	1	3,49
77	Со (бис-(3-ОМе-Салицилиден-3-пропил) метиламин)	1	3,76
78	Со (бис-(4-ОМе-Салицилиден-3-пропил) метиламин)	1	3,70
79	Со (бис-(5-ОМе-Салицилиден-3-пропил) метиламин)	1	3,75
80	Со (бис-(5-Сl-Салицилиден-3-пропил)-метиламин)	1	3,20
81	Со (бис-(5-NO ₂ -Салицилиден-3-пропил) метиламин)	1	2,08

Стандартное давле

82	Со Р(Пиридин), где Р — протопорфрин IX диметиловый эфир	1	-2,25 ± 0,06
83	Со Р(Пиперидин)	1	-2,35 ± 0,06
84	Со Р(Бензимидазол)	1	—
85	Со Р(4-трет-Бутилпиридин)	1	-2,77 ± 0,06

№ п/п	Комплекс ¹	n	lgK ₀
86	Со Р(Иминпиридин)	1	-2,05 ± 0,06
87	Со Р(Диметилформамид)	1	-2,27 ± 0,06
88	Со Р(Имидазол)	1	—
89	Со Р(1-Метилимидазол)	1	-2,04 ± 0,06
90	Со Р(4-Цианпиридин)	1	-3,8 ± 0,3
91	Со (Сален) (диметилформамид)	1	-0,40 ⁴
92	Со (Сален) (диметилсульфоксид)	1	0,22
93	Со (Сален) (хинолин)	1	0,23
94	Со (Сален) (пиридин)	1	0,36
95	Со (Сален) (3-пиколин)	1	0,58
96	Со (Сален) (2-пиколин)	1	0,20
97	Со (Сален) (4-пиколин)	1	0,42
98	Со (Сален) (2,6-лутидин)	1	0,30
99	Со (коррин) I	1	—
100	Со (Диэтилентриамин)	2	14,6 ± 0,2
101	Со (Этилендиамин) ₂	2	2,49 ± 0,2
102	Со (Триэтилентетрамин)	2	25,2
103	Со (Тетраэтиленпентамин)	2	38,7 ± 2
104	Со (N,N,N'',N'''-Диглицил-ЭДТА)	2	(-38,5) ± 0,2
105	Со (Лизин)	2	5,18
106	Со (Асасен)-N,N'-диметилформамид	1	—
107	Со (асасен) пиридин	1	—
108	Со (Тетра (α,α,α,α-о-пивал)амидофенил) порфирина (MeIm)	1	—
109	Кобомноглобин	1	—
110	Гемоглобин	1	—
111	Со (Бепасен) ру, где бепасен—N,N'-этилен-бис-(бензонлацетонимин)	1	—
112	Со (CH ₃ O бепасен) ру	1	—
113	Со (CH ₃ O бепасен) ру	1	—
114	Со (Br бепасен) ру	1	—
115	Со (Cl бепасен) ру	1	—

ΔH , кДж \times \times моль $^{-1}$	ΔS , кДж/(град \times \times моль	Примечание	Ссылка
-41 \pm 3	-222 \pm 8	То же	[144]
-46 \pm 3	-246 \pm 8	» »	[144]
-48 \pm 4	-243	Растворитель толуол, -65 °C	[144]
-49 \pm 3	-246 \pm 16	Растворитель толуол, -37,4 °C	[144]
—	—	Растворитель толуол, -45 °C	[144]
-47,7	-162	Растворитель второй лиганд, 30 °C	[91]
-60,6	-197	То же, $pK_a = 13,1$	[91]
-63,5	-213	» » $pK_a = 9,06$	[91]
-69,9	-223	» » $pK_a = 8,77$	[91]
-80,3	-253	» » $pK_a = 8,32$	[91]
-69,9	-228	» » $pK_a = 8,03$	[91]
-71,1	-227	» » $pK_a = 8,00$	[91]
-76,6	-246	» » $pK_a = 7,25$	[91]
-31 \pm 6	-120 \pm 40	Растворитель толуол	[14]
—	—	Водный раствор, $l = 0,10$ моль KNO ₃ ,	[120]
—	—	$K = \frac{[CoL(O_2)(OH)CoL^{3+}][H^+]}{[Co^{2+}]^2[L]^2 p_{O_2}}$	
—	—	Водный раствор, $l = 0,10$ моль KNO ₃ ,	[120]
—	—	$K = \frac{[CoL_2(O_2)(OH)CoL_2^{3+}][H^+]}{[Co^{2+}]^2[L]^4 p_{O_2}}$	
—	—	$l = 0,10$ моль KNO ₃ ,	[14]
—	—	$K = \frac{[CoL(O_2)(OH)CoL^{3+}][H^+]}{[Co^{2+}]^2 p_{O_2} [L]^2}$	
—	—	$l = 0,10$ моль KNO ₃ ,	[120]
—	—	$K = \frac{[Co_2L_2(O_2)^{4+}]}{[Co^{2+}]^2 [L]^2 p_{O_2}}$	
—	—	$l = 0,10$ моль KNO ₃ ,	[14]
—	—	$K = \frac{[CoH_{-2}L(O_2)CoH_{-2}L^{8-}][H^+]^4}{[CoL^{2-}]^2 p_{O_2}}$	
—	—	Растворитель вода	[14]
$\Delta Z = 3,8$	—	Растворитель диметилформ- амид, $t = -10$ °C	[144]
-63,2	226	Растворитель пиридин, $t =$ $= 20$ °C	[144]
-55,6	-223	—	[133]
-39,3	-167	Калифорнийский большой кит	[132]
-47,3	-192	Сердце лошади	[132]
-64,0	-213	Калифорнийский большой кит	[132]
-87,9	-293	Сердце лошади	[132]
-67,7	-291	—	[190]
—	—	—	
-69,0	-295	—	[190]
-68,1	-292	—	[190]
-70,4	-302	—	[190]
-71,6	-305	—	[190]

№ п/п	Комплекс ¹	n	lgK _{O₂}
116	Co (Sacacen) py	1	—
117	Co (Sacacen) MeIm	1	—
118	Fe (Тетра (α,α,α,α-о-пиваламидофенил) порфирин) (MeIm)	1	—
119	Co (sal (±) dpen) py, где saldpen—салицилальдегид-1,2-дифенилэтилендинин	1	—
120	Co (sal(m)dpen) py	1	—
121	Co (sal(+)chxm) py, где salchxm — салицилальдегид-циклогексилдинин	1	—
122	Co (sal(m)chxm)py	1	—
123	FePiv ₃ 5C Im, где Piv ₃ 5CIm — «частокольный» порфирин «с хвостом»	1	p _{1/2} ⁵ = 77 Па
124	FePocPiv (1-MeIm), где PocPiv — «частокольный крышечный» порфирин	1	p _{1/2} ⁵ = 50 Па
125	FeTрivPP (N-MeIm)	1	p _{1/2} ⁵ = 41 Па

¹ Заряды комплексных ионов опущены.

² Проведен перерасчет константы образования для 25 °С по данным [113].

³ Здесь и дальше приведена сумма констант основности всех донорных групп лиганда, координирующего металл.

⁴ Здесь и далее до № 104 стандартное давление 1 атм (98 кПа).

⁵ p_{1/2} — равновесное парциальное давление кислорода, при котором оксигенировалось 50 % комплекса.

Несмотря на то что простые порфирины кобальта в неполярных растворителях имеют ближайшее окружение, подобное окружению гема в гемопroteинах, и пятое координационное место занято замещенным имидазолом (см. табл. 4.4, № 6, 7, 88, 89) аналогично имидазолу проксимального гистидина, эти системы образуют устойчивые комплексы с O₂ при низких температурах в отличие от гемопroteинов.

Следует отметить, что комплексы кобальта с шиффовыми основаниями связывают O₂ при более высоких температурах, чем порфириновые [14], и термодинамические характеристики связывания O₂ в твердом состоянии (см. табл. 4.4, № 11, 12, 13) близки к соответствующим параметрам природных переносчиков (№ 25—27).

Получение комплексов кобальта и железа со стерически затрудненными порфиринами, которые замедляют процесс необратимого окисления синтетических переносчиков и образуют гидрофобную ячейку со стороны координированной молекулы кислорода, позволило синтезировать на основе порфиринов соединения, оксигенирующиеся при комнатной температуре [25, 28]. Термодинамические параметры комплекса железа с «частокольным» порфирином и гемоглобина очень близки (см. табл. 4.4, № 110 и 118). Сродство к кислороду повышается

ΔH , кДж \times \times моль $^{-1}$	ΔS , кДж/(град \times \times моль)	Примечание	Ссылка
-50,2	-257	Атом кислорода лиганда (асасеп) замещен атомом серы	[190]
-64,4	-313	То же	[190]
-55,6	-221	—	[132]
-43,1 ⁴	-176 ⁴	—	[135]
-72,0 ⁴	-243 ⁴	—	[135]
-54,0 ⁴	-193 ⁴	—	[135]
-59,0 ⁴	-223 ⁴	—	[135]
—	—	—	[286]
—	—	—	[286]
-65,3	-159	—	[24]

пированных у кобальта.

по мере роста стерических препятствий у порфиринов, содержащих сформированные гидрофобные ячейки (№ 123—125).

На стабилизацию комплексов с O_2 сильно влияют водородные связи с координированной молекулой кислорода. Соединения кобальта с основанием Шиффа (см. табл. 4.4, № 59, 60) образуют более прочные кислородные комплексы, если в раствор комплекса в хлористом метиле ввести небольшое количество 2,2,2-трифторэтанола [141], который дает водородные связи с координированной молекулой кислорода. По-видимому, водородные связи играют более существенную роль в повышении прочности кислородных комплексов металлов с «частокольными» порфиринами по сравнению с обычным диметилловым эфиром протопорфина IX [141].

Константа образования комплекса $Co(II)(гистидин)_2$ с O_2 (см. табл. 4.4, № 16) составляет $(4,24 \pm 0,5) \cdot 10^8$ моль $^{-2}$. Она несколько меньше величины $(6,0 \cdot 10^8$ моль $^{-2}$), полученной из результатов кинетических исследований [11] экстраполяцией до температуры 25 °С. По манометрическим данным она равна $1,35 \cdot 10^8$ [113] и $2,30 \cdot 10^8$ моль $^{-2}$ [14] (26 °С). Приведенные константы найдены различными методами. Это позволяет считать, что порядок величины определен точно.

Величины констант образования комплекса $Co(II)(гистамин)_2O_2$ (см. табл. 4.4, № 18), определенные калориметрическим $((2,95 \pm \pm 0,35) \cdot 10^8$ моль $^{-2}$) и кинетическим $(2,9 \cdot 10^8$ моль $^{-2}$) методами [11], совпадают.

Величины ΔH для комплекса кобальта с гистидином (см. табл. 4.4, № 16, 17), найденные калориметрическим методом и рассчитанные из температурной зависимости, несколько отличаются между собой и характеризуются большими отрицательными значениями. Авторы работы [118], рассматривая для этих систем Co (II) простейшие энергетические циклы, включающие окисление и последующую координацию, объясняют большие отрицательные значения ΔH вкладом (-151 кДж/моль) сильно экзотермической реакции восстановления O_2 (aq) до H_2O_2 (aq).

Значительное отличие ΔS для № 16 и 19 (см. табл. 4.4) становится понятным, если учесть тепловой и энтропийный эффекты протони-

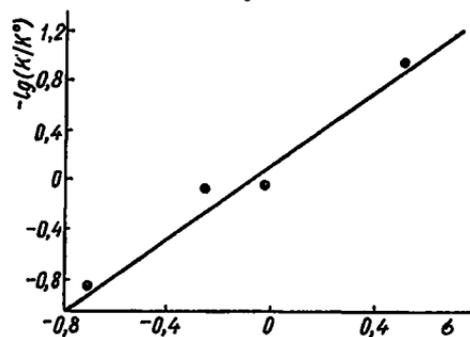
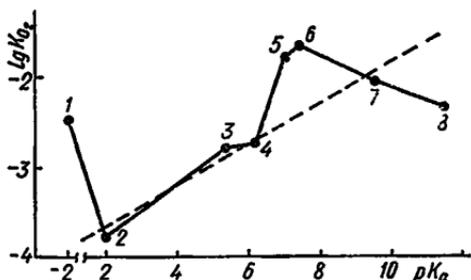


Рис. 4.6. Корреляция по Гаммету для систем CoP(*пара*-замещенный пиридин) [121].

Рис. 4.7. Зависимость $\lg K_{O_2}$ от pK_a лигандов в CoP(*пара*-замещенный пиридин) [121]:

1 — ДМФ; 2 — 4-CN-пиридин; 3 — пиридин; 4 — 4-*трет*-бутилпиридин; 5 — имидазол; 6 — метилимидазол; 7 — 4-NH₂-пиридин; 8 — пиперидин.



рования лиганда и оляции комплекса, сопровождающие присоединение O_2 к комплексу № 19, для которого после соответствующих поправок получены оценочные величины $\Delta H \sim 121$ и $\Delta S = 272$ кДж/моль [118], близкие к таковым для комплекса № 16.

Хотя основной вклад в образование связи ион кобальта — молекула кислорода в координационном соединении вносит взаимодействие $d_{z^2} - 1\pi_g^*$ (см. раздел 4.1), при рассмотрении эффектов взаимного влияния лигандов необходимо учитывать в образовании связи участие орбиталей d_{xz} , d_{yz} , $4s$ металла и $3\sigma_g$, $1\pi_u$ молекулы кислорода. Рассмотрим примеры *транс*-закрепления.

Для координационных соединений Co—P (P — пиридин) (см. табл. 4.4, № 82, 85, 86, 90) установлена корреляция по Гаммету между $\lg(K/K^0)$ и σ , где K^0 — константа образования кислородного комплекса, у которого в *транс*-положении к O_2 находится пиридин, а K — характеризует комплексы с *транс*-лигандом — *пара*-замещенным пиридином. Наклон прямой на рис. 4.6 дает величину $\rho = 1,47$, свидетельствующую о том, что повышение электронодонорной способности заместителей у пиридина способствует присоединению O_2 к соответствующему комплексу [121], т. е. наблюдается *транс*-закрепление.

Установлена линейная корреляция логарифма константы связывания O_2 для указанных комплексов с pK_a *пара*-замещенного пири-

дина (рис. 4.7). Отклонения от этой зависимости видны для систем с диметилформамидом, имидазолом, метилимидазолом, что объясняется π -донорными свойствами перечисленных лигандов [121]. Подобные корреляции получены для комплексов кобальта с тетрафенилпорфирином и другими синтетическими порфиринами, а также с координированными через атом фосфора аксиальными лигандами: $P(C_6H_5)_3$, $P(OC_6H_5)_3$, $P(C_4H_9)_3$ [28]. Результаты расчета электронных и энергетических параметров комплекса $Co(acacen)LO_2$, выполненного методом ЛКАО-МО-ССП *ab initio* [42], также подтверждают *транс*-закрепление связи кобальт — молекула кислорода путем переноса σ -электронной плотности через d_{z^2} — $1\pi_g^*$ -орбитали при увеличении σ -донорной способности *транс*-лиганда.

Для комплексов $Co(II)Co(bepacen)B$ с различными аксиальными лигандами ($B — PPh_3, 4-CN — ru, ru, 3,4-Me_2ru, pir, BuNH_2, n-BuNH_2$) обнаружена линейная корреляция между способностью их к окислению ($E_{1/2}$) и сродством к кислороду (K_{O_2}) [88]. Мартелл [137] обнаружил прямолинейную зависимость между логарифмом константы устойчивости окисгенированных двумостиковых (см. табл. 4.4, № 31—38), одномостиковых (№ 39—44) комплексов кобальта и суммой констант кислотной диссоциации ($\sum pK_a$) донорных групп лигандов внутренней координационной сферы. Она соблюдается для таких лигандов, как аминокислоты, комплексоны и полиамины, для которых, вероятно, в эффектах взаимного влияния определяющим фактором является σ -взаимодействие с центральным ионом и далее — с O_2 .

В настоящее время имеется достаточно примеров, когда отсутствует корреляция между способностью связывать кислород и pK_a аксиального лиганда-основания. Так, для комплексов $Co(bepacen)B$, где $B — n$ -бутиламин, 1-метилимидазол, пиперидин, K_{O_2} уменьшается, а pK_a лигандов соответственно равно 10,6; 7,25; 11,3. Для соединений кобальта с тетраметоксифенилпорфирином (см. табл. 4.4, № 1—10) корреляция термодинамических параметров процесса оксигенации с величиной pK_a аксиального лиганда отсутствует.

Комплексы кобальта с серосодержащими полиаминами 1, 4, 10, 13-тетрааза-7-триадеканом ($lg K_{O_2} = 5,02$) или с 1,9-бис(2-пиридил)-2,8-тианонаном ($lg K_{O_2} = 8,40$) образуют более прочные комплексы с кислородом, чем с таким же кислородсодержащим лигандом — 1, 4, 10, 13-тетрааза-7-окситриадеканом ($lg K_{O_2} = 2,20$) [138]. Общая основность кислородсодержащих лигандов выше, чем серосодержащих. Приведенные примеры свидетельствуют о том, что не всегда оказывается достаточным представление о передаче эффекта *транс*-влияния через орбитали $d_{z^2} — 1\pi_g^*$ за счет σ -донорных свойств аксиаль-

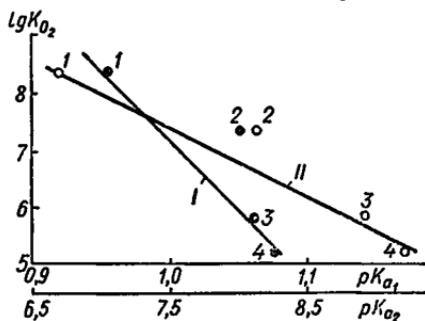


Рис. 4.8. Зависимость $lg K_{O_2}$ соединений кобальта с диаминопропионовой (1) и диаминомасляной (2) кислотами, орнитинном (3), лизинном (4) от основности α -аминогруппы pK_{a1} (I) и концевой аминогруппы pK_{a2} (II).

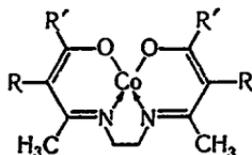
ных лигандов. Особенности взаимодействия *транс*-лиганд — ион металла — молекулярный кислород не исчерпываются только их σ -донорными свойствами.

Иногда для понимания эффектов *транс*-закрепления целесообразно рассматривать π -донорные свойства *транс*-лиганда и передачу электронной плотности на $1\pi_g^*$ -орбиталь O_2 через d_{yz} -орбиталь иона металла, например в случае оксигенированных комплексов кобальта с порфиринами, имидазолом, метилимидазолом или диметилформальдегидом (см. рис. 4.7). Важную роль может играть способность *транс*-лиганда к образованию π -акцепторных связей.

Т а б л и ц а 4.5. Константы равновесия процесса оксигенации и потенциалы полуволн хелатов Co (II)
 $CoLpy + O_2 \rightleftharpoons CoLpy \cdot O_2$

Комплекс	$\lg K_{O_2}$	$E_{1/2}, B$	R	R'
[Co (асасен) py]	-0,28	-0,59	H	CH ₃
[Co (Ph асасен) py]	-0,89	-0,55	C ₆ H ₅	CH ₃
[Co (Me асасен) py]	-1,12	-0,54	CH ₃	CH ₃
[Co (Be асасен) py]	-1,36	-0,50	H	C ₆ H ₅
[Co (Sa ссасен) py]	-2,12	-0,33	H	CH ₃ S = O
[Co (n-MeOTPP) py]	-3,1	-0,23	—	—
Витамин B ₁₂	-1,56	-0,27	—	—

Примечание. Общая формула соединений № 1—5



n-MeOTPP — $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -тетра(*n*-метоксифенил)порфирин.

Еще более сложные эффекты взаимного влияния наблюдаются для *цис*-лигандов (по отношению к O_2). *цис*-Лиганды могут как усиливать, так и ослаблять связь иона металла с O_2 в зависимости от роста их донорной способности. *цис*-Ослабление наблюдается для синтетических переносчиков O_2 — комплексов кобальта с лизином, орнитином, 2,4-диаминомасляной или 2,3-диаминопропионовой кислотой. Как видно из рис. 4.8, зависимость $\lg K_{O_2}$ от pK_a , характеризующая основность аминогрупп, близка к прямолинейной. При увеличении σ -донорной способности азота в приведенном ряду *цис*-лигандов уменьшается способность комплекса к оксигенации.

В работе [190] указывается на эффект *цис*-ослабления в комплексах кобальта с Cl- и $OSCH_3$ -производными N,N'-этилен-бис-(бензоилацетонимина) или серосодержащими основаниями Шиффа. Наблюдается нарушение корреляции Гаммета: $\lg K_{O_2}$ для комплексов, содержащих хлор, в экваториальных лигандах больше, чем с $OSCH_3$ -группой (см. табл. 4.4, № 112—115). Объясняется [138] это преобладанием π -эффектов над σ -эффектами при образовании связи кобальта с указанными

лигандами. Однако полученный результат можно представить, исходя из тех взглядов на *цис*-ослабление, которые основаны на изменении вклада O_2 ($3\sigma_g$, $1\pi_u$) в многоцентровую МО, включающую d_{z^2} , d_{xy} , d_{yz} -орбитали металла, а также в соответствующие по симметрии σ - и π -орбитали лиганда (см. раздел 4.1).

Примером *цис*-упрочнения связи металла с кислородом могут служить данные табл. 4.5, иллюстрирующие корреляцию между константами равновесия процесса оксигенации хелатов Co (II) и потенциалами полуволны $Co(II) \rightarrow Co(III)$ этих соединений [122]. Аналогичная корреляция получена в работе [131]. Величина потенциала полуволны характеризует относительное изменение электронной плотности на ионе кобальта: чем ниже потенциал, тем выше электронная плотность. Такое утверждение справедливо в пределах ряда подобных систем, для которых потенциалы полуволны измерены в идентичных условиях. Следовательно, повышение электронной плотности на центральном атоме при изменении природы *цис*-лиганда увеличивает константу равновесия процесса оксигенации, т. е. наблюдается *цис*-упрочнение. Взаимодействие приведенных в табл. 4.5 *цис*-лигандов (на отдельных частях лигандов имеется π -сопряжение) с центральным ионом кобальта по сравнению с диаминокислотами значительно сложнее.

Проявлением *цис*-закрепления можно также считать прямолинейную зависимость устойчивости оксигенированных комплексов (см. табл. 4.4, № 70—81) от σ -констант Гаммета, характеризующих заместители в *цис*-лиганде — *бис*-(*R*-салицилиденимин-3-*R*-пропил)-амине [124].

Представляет интерес прямолинейная зависимость ΔS от ΔH (рис. 4.9) для систем № 91—98 (см. табл. 4.4.) [91], которая понятна, если учесть, что факторы, приводящие к увеличению прочности связи с лигандом, способствуют уменьшению подвижности координированного лиганда и понижают вероятность комплексообразования. Такая корреляция в неявной форме отражает взаимосвязь изменения структурных параметров молекул при комплексообразовании с прочностью молекулярных связей. Отклонение от линейной зависимости в сторону отрицательных значений ΔS (см. рис. 4.9) для стерически затрудненных *транс*-лигандов (№ 93, 96, 98) может быть обусловлено отклонением хелатных лигандов от экваториальной плоскости [91].

Современные представления о природе связи O_2 в комплексах переходных металлов и эффектов взаимного влияния лигандов внутрен-

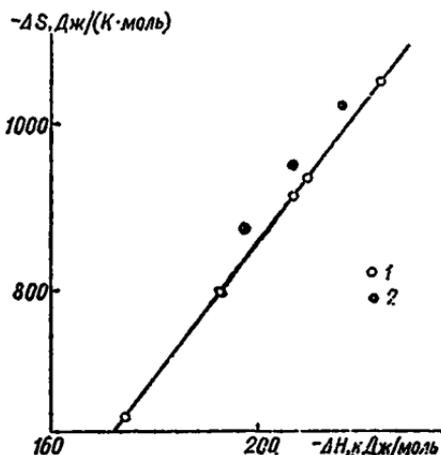


Рис. 4.9. Зависимость ΔH от ΔS процесса оксигенации Co(сален) в растворителе В, молекулы которого координируются без (1) и с пространственными затруднениями (2).

ней координационной сферы позволяют рассматривать молекулярный кислород как «мягкую» кислоту, а комплексы Co (II) и Fe (II) — как «мягкие» основания, т. е. как взаимодействие «мягкого» основания и «мягкой» кислоты [44, 127]. Конечно, такой подход весьма приближенный: здесь пренебрегают кислотно-основным взаимодействием по σ -типу в обратном направлении (Co (II) — акцептор, O_2 — донор).

Таким образом, получены термодинамические характеристики процесса оксигенации для комплексов кобальта, содержащих лиганды нескольких типов: амины, аминокислоты, комплексоны, порфирины, шиффовые основания. Большинство параметров определено из температурной зависимости константы образования комплекса с O_2 .

Термодинамические характеристики процесса связывания O_2 комплексами кобальта зависят от природы лигандов внутренней координационной сферы кобальта: комплексы с простыми порфиринами образуют наименее прочные соединения. Стабильность их повышается при переходе к стерически затрудненным «частокольным» и «шапочным» порфиринам, а также в присутствии растворителей, образующих водородные связи с координированной молекулой кислорода. Данные по термодинамике оксигенации свидетельствуют не только о *транс*-, но и о *цис*-закреплении и *цис*-ослаблении связи металл — молекула кислорода.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ, ЗАКРЕПЛЕННЫЕ В МАТРИЦАХ

Известные до настоящего времени координационные соединения с O_2 медленно и необратимо разлагаются в растворе, в результате чего степень окисления центрального иона металла повышается. Необратимое разложение может быть следствием восстановления координированного в комплексе O_2 неоксигенированной формой того же комплекса [245]. Образующиеся продукты реакции не способны связывать O_2 . Например, реализация 15 циклов оксигенации — деоксигенации путем попеременного создания щелочной или кислой среды и пропускания через раствор кислорода или аргона приводит к необратимому окислению двуядерного оксигенированного комплекса кобальта с гистидином. Если концентрация кислорода в водном растворе намного больше концентрации комплекса кобальта с гистидином, то оксигенированный комплекс сохраняется более 1 месяца [245].

Один из способов замедления необратимого разложения оксигенированных комплексов заключается в закреплении их на жесткой матрице, что препятствует протеканию реакции между закрепленными частицами, которая приводит к необратимому окислению. Аналогичный результат можно получить при использовании гибкой полимерной матрицы [287, 288]. Однако во многих случаях способность к обратимой оксигенации комплексов, закрепленных на полимерных матрицах, терялась вследствие изменения конформации матрицы и создания стерических препятствий на пути обратимой оксигенации [289].

Для стабилизации оксигенированных комплексов кажется перспективным применение жесткой непористой поверхности для их закрепления. Такой поверхностью обладают аэросилы — дисперсные кремнеземы, состоящие из отдельных частиц размером $(50—500) \times 10^2$ пм. Закрепление на них комплексов позволяет не только замедлить процессы необратимого окисления, но и сохранить возможность для диффузии кислорода к закрепленному комплексу, который расположен на поверхности непористой частицы аэросила. Способность к обратимой оксигенации у комплекса в твердом состоянии — важное свойство. В настоящее время область исследования координационных соединений, обратимо связывающих O_2 в твердом состоянии, ограничена комплексами кобальта с основаниями Шиффа [92]. Мы изучаем оксигенированные соединения кобальта с азотсодержащими лигандами, закрепленными на поверхности аэросила [117, 134, 150, 290—292, 305]. Опубликованы работы А. Андреева и К. А. Ташковой

по получению оксигенированных комплексов кобальта с фталоцианином [50] и основанием Шиффа — бис-салицилаль-*о*-фенилендиамином [69], закрепленных на поверхности аэросила.

5.1. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ, ЗАКРЕПЛЕННЫХ В МАТРИЦАХ РАЗЛИЧНОГО ХАРАКТЕРА

Можно рассматривать три типа матриц, содержащих комплексы переходных металлов с молекулярным кислородом:

полимерные соединения, инертные или с функциональными группами — лигандами;

ионообменники, цеолиты или полимеры;

непористые дисперсные частицы, например аэросил, содержащий на поверхности функциональные группы, способные к комплексообразованию.

Свойства этих материалов, пригодных в качестве матриц для закрепления оксигенированных комплексов, определяют методы получения иммобилизованных соединений с молекулярным кислородом. Полимерные матрицы используются для повышения устойчивости к необратимому окислению синтетических переносчиков O_2 — комплексов железа с различными порфиринами. Первая классическая модель природного переносчика кислорода [28] представляет собой обратимо связывающий кислород 1-(2-фенилэтил)имидазолдиметилвый эфир гема, включенный в матрицу, состоящую из смеси полистирола и 1-(2-фенилэтил)имидазола).

Получен комплекс Fe (II) с протопорфирином, координационно связанный с поли(4-винилпиридином) и поли(*L*-лизинном) [25]. Эти координационные соединения связывают O_2 в соотношении Fe : O_2 = = 1 : 1 в твердом состоянии. Синтезировано аналогичное соединение кобальта с продуктом сополимеризации 4-винилпиридина и стирола [287]. Константа устойчивости такого оксигенированного комплекса, образующегося при низких температурах ($-70^\circ C$), в два — семь раз выше, чем в отсутствие полимерного лиганда.

Наблюдалось повышение устойчивости кислородных комплексов железа с основанием Шиффа в результате закрепления лиганда на водорастворимом полистироле [293], а также комплексов гема с производными имидазола после включения в циклодекстрин [294]. Созданы кислородсвязывающие мембраны на основе комплекса Co (II) с полиэтиленамином [288].

Рассмотрено влияние *транс*-лиганда (полимера) на комплекс кобальта с салькомином и гистидином [289, 295]. Показано, что циклический режим оксигенации — деоксигенации затруднен, так как способность к обратимой оксигенации теряется после I—III циклов вследствие пространственных изменений в полимере.

Наиболее эффективно препятствуют процессам необратимого окисления и повышают прочность оксигенированных комплексов переходных металлов полимерные соединения, содержащие группы, координирующиеся у иона металла. Однако они часто не могут сохранить

ячейку постоянной конфигурации около места связывания O_2 . Такой недостаток отсутствует у жестких пористых материалов, к которым относятся цеолиты и некоторые катионообменники.

В настоящее время имеются три способа формирования комплексов переходных металлов в цеолитах [26]: обмен гидратированного иона, сопровождающийся дегидратацией и координацией лиганда из газовой фазы; прямой обмен комплексного иона; обмен лиганда и связывание иона металла.

Методом ЭПР установлено обратимое образование низкоспиновых соединений $[Co^{III}L_xO_2]^{2+}$ в больших ячейках Co (II) — Y-цеолита [26, 296] ($L-NH_3$, CH_3NH_2 , $n-CH_3CH_2CH_2NH_2$ при $X \approx 5$ и L — ep при $X = 2$) и $[Co^{III}LQO_2]^{2+}$ (L — дипиридил, Q — 2,2',2''-трипиридил) [297]. Путем ионного обмена удалось ввести ион Cr (II) в безводный цеолит A-типа и обратимо связать молекулу кислорода в этой простой системе [298]. Описаны одноядерные соединения с O_2 комплексов кобальта с аммиаком, метиламином, этилендиамином, синтезированных с помощью ионного обмена на катионообменниках Amberlyst [299, 300].

Использование пористых жестких ионообменников для закрепления комплексов переходных металлов и получения переносчиков кислорода способствует образованию одноядерных соединений и замедляет процесс их необратимого окисления. Так, одноядерный оксигенированный смешаннолигандный комплекс кобальта с ди- и трипиридилем в цеолите сохраняется в атмосфере кислорода при $25^\circ C$ в течение 10 дней.

К недостаткам рассмотренных систем относится возможность ионообменного замещения переносчиков кислорода при их контакте с растворами электролитов. Особый интерес вызывает закрепление комплексов переходных металлов, способных связывать O_2 , на твердой поверхности, которая не изменяется в процессе проведения циклов оксигенации — деоксигенации и содержит функциональные группы — потенциальные лиганды. К поверхностям такого типа относятся, например, модифицированный силикагель и аэросил. Создан твердый переносчик кислорода в результате закрепления на силикагеле комплекса железа с тетрафенилпорфирином (TPP) [271]. Силикагель содержит 3-имидазолпропильные группы (IPG), связанные с атомом кремния на поверхности. Комплекс $Fe(TPP)(B)_2$ (B — пиридин или пиперидин) закреплялся на поверхности модифицированного силикагеля путем замещения одной молекулы пиридина или пиперидина имидазольной группой. Нагревание системы в атмосфере инертного газа приводит к удалению второй молекулы основания B и образованию свободного для координации O_2 места во внутренней сфере закрепленного на поверхности комплекса. Связывание кислорода этой системой характеризуется $p_{1/2} = 30,7$ кПа при $0^\circ C$, а миоглобином человека — $p_{1/2} = 0,019$ кПа при $0^\circ C$ [26]. Относительно слабое связывание кислорода здесь объясняется образованием на поверхности железосодержащих центров различной активности по отношению к O_2 [26].

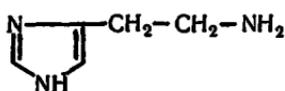
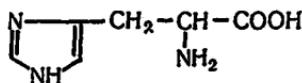
Во всех приведенных работах в матрицах закрепляли неоксигенированные формы комплекса в инертной атмосфере, а затем их оксигенировали. Мы разработали методы закрепления оксигенированных форм комплекса в присутствии кислорода путем замещения лабильных групп внутренней координационной сферы функциональными азот- или кислородсодержащими группами поверхности аэросила. Такой подход позволяет закреплять оксигенированную форму комплекса и получать присоединяющие O_2 комплекссодержащие центры одинакового состава и строения.

5.2. СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ 3d-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ АЭРОСИЛА

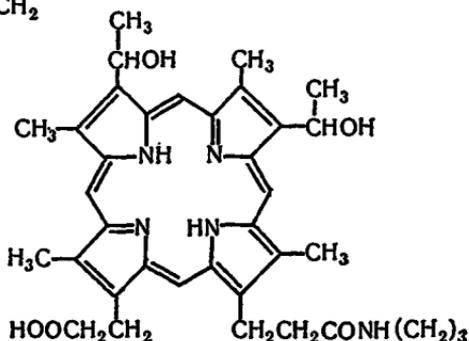
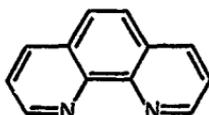
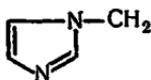
Нами исследованы оксигенированные комплексы кобальта с гистидином, гистамином, фенантролином, диэтилентриамином, закрепленные на поверхности дисперсного кремнезема, содержащего различные группы — силанольные, аминогруппы, имидазольные, гематопорфириновые:



где $L-NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$,



$R-OH, NH_2(CH_2)_3,$



При разработке метода синтеза указанных соединений оказалось, что оптимальный вариант закрепления достигается, если раствор, с которым взаимодействует дисперсный кремнезем, содержит преимущественно оксигенированный комплекс в одной форме. Второе условие заключается в наличии лабильных лигандов или групп полидентатного лиганда, которые могут быть замещены функциональными группами, связанными с поверхностью дисперсного кремнезема. Например, карбоксильная группа гистидина может быть замещена амино- и имидазольными группами, связанными с поверхностью. Указанные, а также силанольные группы могут замещать молекулу воды или гидро-

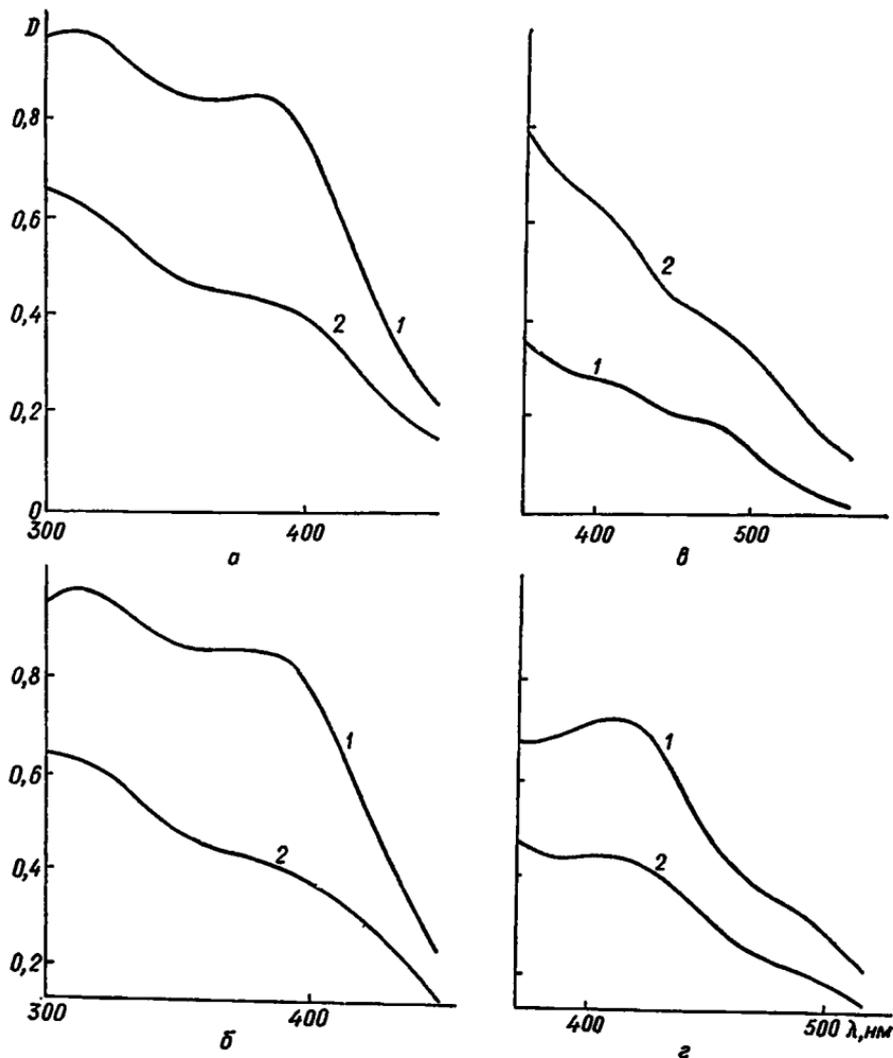


Рис. 5.1. Спектры поглощения оксигенированных комплексов в растворе (1) и закрепленных на поверхности дисперсного кремнезема (2):

a — $\text{Co}_2\text{hist}_4 \cdot \mu\text{-O}_2$, аминопропилаэросил; *б* — $\text{Co}_2\text{hist}_4 \cdot \mu\text{-O}_2$, аэросил, модифицированный имидазолом; *в* — $[\text{Co}_2\text{phen}_4(\mu\text{-O}_2, \text{OH})]^{3+}$, аэросил; *г* — $[\text{Co}_2\text{dien}_3 \cdot \mu\text{-O}_2]^{4+}$, аэросил.

кислородную группу, включая мостиковую, во внутренней координационной сфере оксигенированного комплекса.

К сожалению, получить оксигенированный комплекс на основе аэросила, модифицированного основаниями Шиффа, не удалось, так как изменение состава и строения после закрепления приводит к потере способности связывать O_2 у соединений такого типа.

Спектрофотометрическим и трилометрическим методами исследовано равновесие закрепления оксигенированных комплексов кобальта из водных и диметилформамидно-водных растворов [117, 150].

Используя методику [301], можно выполнить количественные спектрофотометрические измерения концентрации закрепленных оксигенированных комплексов и времени установления равновесия. Электронные спектры поглощения оксигенированных комплексов кобальта содержат интенсивные полосы переноса заряда $1\pi_g^*O_2 \rightarrow d_2Co$ в ближней ультрафиолетовой или видимой области (300—400 нм), что позволяет легко обнаружить комплексы, закрепленные на поверхности, и сопоставить их с соответствующими соединениями в растворе. Во всех

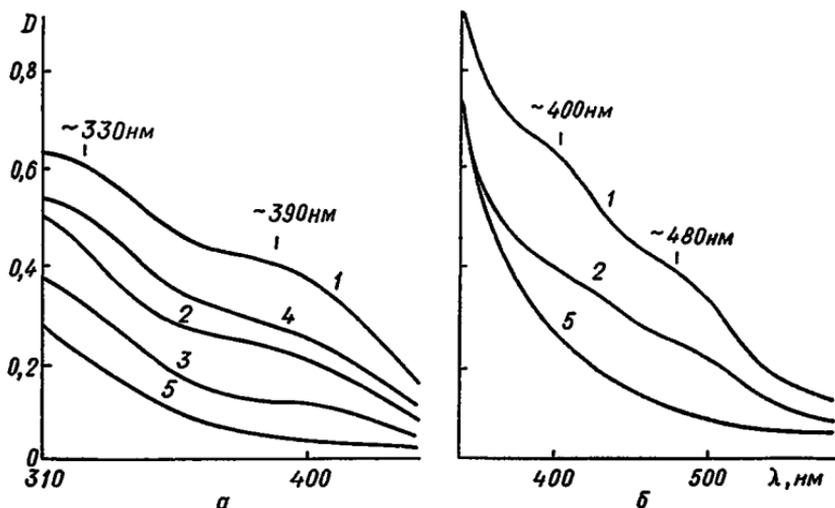


Рис. 5.2. Спектры поглощения комплексов $Co_2hist_4 \cdot \mu-O_2$ (а) и $[Co_2phen_4 \cdot (\mu-O_2, OH)]^{3+}$ (б), закрепленных на аминопропилаэросиле и аэросиле соответственно:

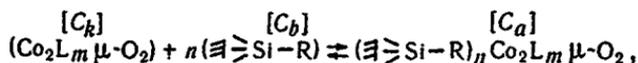
1 — исходный; 2 — оксигенация после II цикла оксигенации — деоксигенации 10 мин; 3 — оксигенация после III цикла 10 мин; 4 — оксигенация после III цикла 60 мин; 5 — деоксигенированный комплекс.

случаях спектры поглощения комплексов в растворе и соответствующих оксигенированных комплексов кобальта, закрепленных на поверхности дисперсного кремнезема, идентичны (рис. 5.1).

Индивидуальные (не закрепленные в матрице) комплексы кобальта с гистидином, фенантролином (оксигенированные комплексы кобальта с гистамином или диэтилентриамином не выделены) в твердом состоянии способностью к обратимой оксигенации не обладают в отличие от растворенных или привитых комплексов. После закрепления на поверхности аэросила оксигенированные комплексы могут обратимо связывать O_2 в твердом состоянии, причем лучше всех — комплексы кобальта с гистидином. Оксигенация закрепленных комплексов протекает на воздухе или в атмосфере кислорода при комнатной температуре, деоксигенация — при нагревании до 70—90 °С. В качестве примера на рис. 5.2 приведены циклы оксигенации — деоксигенации комплексов кобальта с гистидином и с фенантролином, из которых видно, что реакция оксигенации — процесс достаточно медленный.

Комплексы $[\text{Co}_2\text{dien}_3\mu\text{-O}_2](\text{NO}_3)_4$ и $[\text{Co}_2\text{phen}_4\mu\text{-O}_2, \text{OH}](\text{NO}_3)_3$, закрепленные на дисперсном кремнеземе А-300, проявляют тенденцию к обратимой оксигенации в условиях 100 %-ной влажности или в водной суспензии. Вероятно, молекулы воды на поверхности дисперсного кремнезема принимают участие (например, за счет образования водородных связей) в сохранении такого строения активного центра молекулы комплекса, которое обеспечивает обратимое связывание O_2 . Высушивание привитых комплексов на воздухе приводит к их деоксигенации, о чем свидетельствует отсутствие в спектре поглощения полосы переноса заряда в области 380—400 нм.

Для описания равновесия в системе раствор оксигенированного комплекса кобальта — дисперсный кремнезем использован подход, разработанный П. В. Шиндлером и сотрудниками [302]. В системах рассматривается равновесие (заряды не указаны):



где $\text{L} = \text{hist}$, $\text{R} = (\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ при $m = 4$, $n \approx 4$; $\text{L} = \text{hist}$, $\text{R} = \text{CH}_2-\text{N}-\text{CH} = \text{CH}-\text{N} = \text{CH}$ при $m = 4$, $n \approx 1,5$; $\text{L} = \text{phen}$, $\text{R} = \text{O}^-$ при $m = 4$, $n \approx 2$; $\text{L} = \text{dien}$, $\text{R} = \text{O}^-$ при $m = 3$, $n \approx 1$; $[\text{C}_a]$, $[\text{C}_k]$ — равновесная концентрация привитого и свободного оксигенированных комплексов в суспензии соответственно, моль/л; $[\text{C}_b]$ — равновесная концентрация силанольных групп в суспензии, моль/л. Эффективную константу закрепления комплекса в указанных системах, если приравнять к нулю эффективный потенциал двойного электрического слоя на поверхности частицы кремнезема [302], можно представить в виде

$$\beta = \frac{[\text{C}_a]}{[\text{C}_k][\text{C}_b]^n}.$$

Введение такого допущения несущественно изменяет константы равновесия взаимодействия этилендиаминовых и дипиридинных комплексов меди с дисперсным кремнеземом А-200. Пользуясь методом пересечения кривых, можно оценить эффективные константы равновесия (табл. 5.1) и определить число мест закрепления (n). Величина его для изученных систем изменяется от 1 до 4. Большие n можно объяснить взаимодействием частиц аэросила ($5 \cdot 10^3$ — $5 \cdot 10^4$ пм) между собой и с комплексом (их «слипанием» в процессе закрепления, как в коллоидных системах). Такое взаимодействие может приводить к укрупнению частиц, признаки чего заметны при отделении дисперсного кремнезема от раствора. Дисперсный кремнезем с закрепленным комплексом значительно быстрее отделяется от раствора фильтрованием или центрифугированием. Различная размерность β не позволяет сопоставить прочности закрепления в ряду соединений (см. табл. 5.1) на данном этапе исследований.

Способ закрепления двуядерного оксигенированного комплекса кобальта с гистидином на поверхности аминопропилаэросила установлен методом ИК-спектроскопии. Закрепление комплекса на поверхности приводит к сдвигу частот валентных NH -колебаний ν_s и ν_{as} в амногруппе поверхности аэросила более чем на 100 см^{-1} (рис. 5.3,

Т а б л и ц а 5.1. Константа устойчивости (β) оксигенированных комп

Комплекс	Функциональная группа кремнезема (R)	n
$\text{Co}_2\text{hist}_4\mu\text{-O}_2$	$\text{≡Si-(CH}_2\text{)}_3\text{-NH}_2$	4
$\text{Co}_2\text{hist}_4\mu\text{-O}_2$	$\text{≡Si-CH}_2\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	1,5
$[\text{Co}_2\text{phen}_4(\mu\text{-O}_2\text{OH})]^{3+}$	≡Si-O^-	2
$[\text{Co}_2\text{dien}_3\mu\text{-O}_2]^{4+}$	≡Si-O^-	1

кривые 4, 5), что свидетельствует о координации аминогруппы во внутренней сфере комплекса. Координация аминогруппы может проходить путем замещения карбоксильной группы гистидина, что видно из сопоставления частот валентных колебаний ν_{as} (COO^-) в оксигенированном закрепленном на аминоаэросиле (см. рис. 5.3, кривая 1), оксигенированном свободном (кривая 2) и деоксигенированном закрепленном (кривая 3) комплексах. В ИК-спектре первого соединения содержится одна полоса валентных колебаний 1660 см^{-1} свободной карбоксильной группы гистидина. В ИК-спектре деоксигенированного в вакууме при $110 - 120 \text{ }^\circ\text{C}$ привитого комплекса (см. рис. 5.3, кривая 3) появляется дополнительная полоса (1618 см^{-1}) координированной карбоксильной группы. Оксигенированный свободный (не-

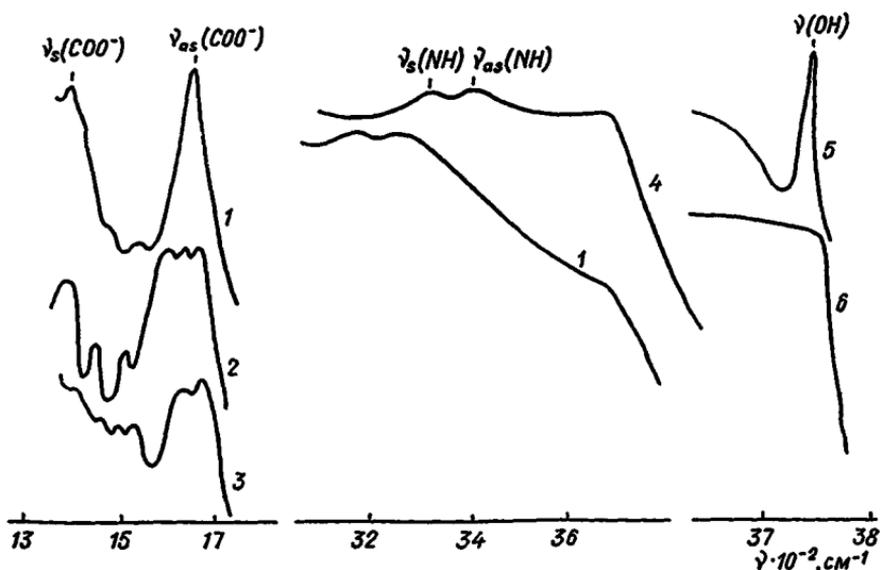


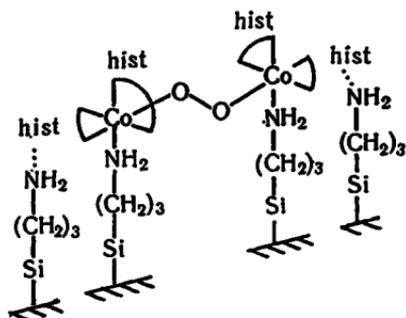
Рис. 5.3. ИК-спектры поглощения комплекса $\text{Co}_2\text{hist}_4(\mu\text{-O}_2)$, оксигенированного закрепленного на аминоаэросиле (1), оксигенированного свободного (2), деоксигенированного закрепленного (3), а также аминоаэросила (4), немодифицированного аэросила (5) и комплекса $[\text{Co}_2\text{phen}_4(\mu\text{-O}_2, \text{OH})]^{3+}$, закрепленного на аэросиле (6).

Тип кремнезема	C_R , ммоль/л	β	$\lg \beta$
A-175	0,35	$(2,5 + 0,9) \cdot 10^8$ моль $^{-1}$	8,4
A-175	0,31	$(4,2 + 0,6) \cdot 10^2$ моль $^{-1,5}$	2,6
A-300	0,67	$(2,3 + 0,2) \cdot 10^4$ моль $^{-2}$	4,4
A-300	0,67	$(4,5 + 1,1) \cdot 10^2$ моль $^{-1}$	2,7

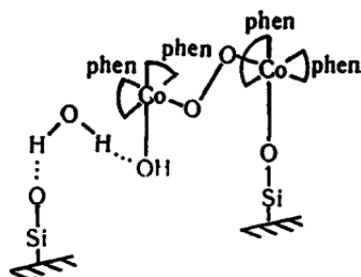
закрепленный) комплекс имеет свободную и координированную карбоксильные группы [11] и соответственно две полосы валентных колебаний (1618 и 1656 см $^{-1}$).

В ИК-спектрах комплекса кобальта с фенантролином, закрепленного на дисперсном кремнеземе (см. рис. 5.3, кривая 6), отсутствует полоса валентных колебаний свободной гидроксильной группы, которая имеется в ИК-спектре дисперсного кремнезема А-300 в области 3750 см $^{-1}$ (кривая 5).

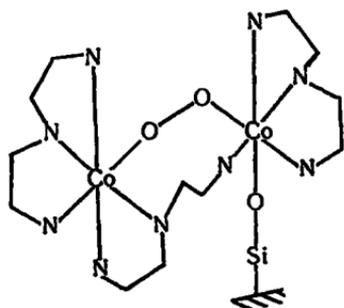
Таким образом, результаты физико-химических исследований комплексов кобальта с O $_2$, закрепленных на дисперсном кремнеземе, позволяют построить предполагаемые модели этих соединений на поверхности частиц:



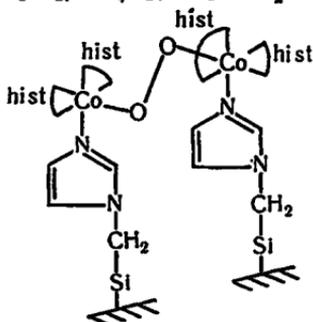
$Co_2 hist_4 O_2$ на $\equiv Si-(CH_2)_3 NH_2$



$[Co_2 phen_4 O_2, OH]^3+$ на $\equiv SiO^-$



$[Co_2 dien_2 O_2]^4+$ на $\equiv SiO^-$



$[Co_2 hist_4 O_2]$ на $\equiv Si-CH_2 Im$

При построении моделей учитывалось, что расстояние между функциональными группами дисперсного кремнезема составляет примерно 0,7 нм [303], и принималась во внимание возможность замещения функциональными группами поверхности лабильных группировок полидентатного лиганда во внутренней координационной сфере комплекса. Координационные соединения, закрепленные на частицах дисперсного кремнезема, присоединяя молекулу кислорода, активируют ее и катализируют некоторые реакции окисления кислородом. Комплекс кобальта с фенантролином катализирует стадию зарождения радикалов в реакции окисления кумола [304], комплексы кобальта с диэтилентриамином и гематопорфирином — процесс окисления гидразина. Полученные результаты позволяют сделать вывод о целесообразности поиска катализаторов окисления кислородом на основе закрепленных на дисперсном кремнеземе комплексов кобальта, способных к оксигенации. Использование такого дисперсного непористого материала, как аэросил, представляется перспективным для получения твердых переносчиков кислорода.

РЕАКЦИИ ОКСИГЕНИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ 3d-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Координация молекулярного кислорода комплексами переходных металлов — один из способов активации этого наиболее распространенного окислителя. Наиболее эффективный путь активации кислорода реализуется ферментами. Восстановление с участием металлоферментов — сложный процесс, в результате которого происходит одно-, двух- и четырехэлектронное восстановление O_2 . Одно- и двухэлектронное восстановление протекает без разрыва связи кислород — кислород, а четырехэлектронное — приводит к ее разрыву и присоединению одного или двух образовавшихся оксид-ионов к субстрату.

В относительно простых комплексах переходных металлов координация молекулы кислорода сопровождается ее активацией. Эти соединения иногда можно рассматривать как модели не только переносчиков O_2 , но и металлоферментов — катализаторов процессов окисления. Если координация молекулы кислорода сопровождается значительным переносом на нее электронной плотности и заселением верхней наполовину вакантной $1\pi_g^*$ -орбитали O_2 , разрывается связь кислород — кислород и на O_2 появляется отрицательный эффективный заряд. В предельном случае координированная молекула кислорода представляет собой пероксид- или супероксид-ион.

Можно рассматривать активацию координированной молекулы кислорода как результат перехода в синглетное состояние вследствие расщепления вырожденной $1\pi_g^*$ -орбитали O_2 . Переход в синглетное состояние создает условия для того, чтобы реакция с участием кислорода была разрешенной по спине. Активация молекулярного кислорода в результате ее координации в комплексах переходных металлов представляет интерес для решения некоторых проблем гомогенного и гетерогенного катализа [161, 306], а также для моделирования биологических каталитических систем [61, 160, 309].

6.1. КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ ОКСИГЕНИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Одноядерные L_nMO_2 и двухядерные $L_nMO_2ML_n$ оксигенированные комплексы переходных металлов в большинстве случаев представляют собой реакционноспособные соединения, содержащие активированную молекулу кислорода. Они легко вступают в окислительно-

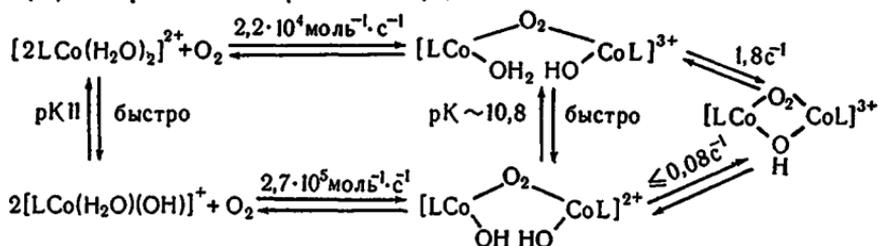
восстановительные реакции замещения. В настоящее время в области реакционной способности оксигенированных комплексов $3d$ -переходных металлов известны работы Коллмана [24], Басоло и соавторов [28], по кинетике процессов образования комплексов кобальта с O_2 и их деоксигенации — Вилкинса и сотрудников [11, 107], по реакциям оксигенированных аминных комплексов кобальта с ионами Fe^{2+} , Cr^{2+} — Сайкса и сотрудников [10], по реакциям оксигенированных комплексов кобальта, содержащих основания Шиффа, с фенолами и индолами — Нишинага и сотрудников [159, 160] и наши исследования реакций оксигенированных аминокислотных и аминных комплексов кобальта с органическими и неорганическими субстратами — восстановителями [30, 31, 34, 264, 304, 307, 308, 310, 312]. Однако круг оксигенированных комплексов и субстратов, рассматриваемых в указанных работах, остается ограниченным. Реакционная способность оксигенированных комплексов только сейчас начинает привлекать внимание ученых. Более детально изучены оксигенированные комплексы платины и платиновых металлов, содержащих в качестве лигандов производные фосфинов [157, 161, 231, 311]. Проанализированы отдельные кинетические характеристики реакций оксигенации и деоксигенации [14, 18], качественно описаны реакции оксигенированных фосфинсодержащих комплексов переходных металлов [12, 13], указаны константы скорости и активационные параметры или приведено описание окислительно-восстановительных процессов с участием оксигенированных соединений кобальта [18, 26].

Большинство реакций оксигенации и деоксигенации координационных соединений $3d$ -переходных металлов — процессы быстрые (табл. 6.1). Они требуют соответствующих методик для их изучения. Вилкинс [11] с помощью метода остановки струи получил кинетические характеристики оксигенации для комплексов $Co(II)$ с аммиаком, полиаминами и некоторыми аминокислотами (см. табл. 6.1, № 1—14), которые полностью соответствуют следующему ступенчатому механизму:



Кинетику процессов оксигенации исследовали преимущественно в водных растворах при различной ионной силе. Однако константы скорости очень слабо зависят от ионной силы. Как видно из табл. 6.1, связывание O_2 протекает значительно быстрее, если во внутренней координационной сфере имеется молекула воды. Полученный результат объясняется тем, что для всех этих реакций общим является замещение воды молекулярным кислородом, которое определяется скоростью обмена воды (в комплексах $Co(II)$ составляет 10^6 — 10^7 с $^{-1}$). В некоторых случаях после быстрого процесса оксигенации протекают более медленные реакции образования второго мостика (чаще — гидроксильного) между ионами кобальта [11, 18]. Кинетика таких процессов изучалась в работах [320, 321]. Наиболее полно описана оксигенация и последующие структурные изменения [117] для комплексов

Со (II) с триэтилентетраминном (L):



При исследовании кинетики реакции оксигенации комплексов кобальта с насыщенными азот- и серосодержащими макроциклическими лигандами показано [142, 173, 180], что образование комплекса CoLO_2 (1 : 1) протекает более медленно, чем соединения LCoO_2CoL (2 : 1) (см. табл. 6.1, № 25—29). Интересно, что процесс оксигенации проходит примерно в 10^4 раз быстрее, чем комплексообразование CoL . Введение пятого донорного атома азота во внутреннюю координационную сферу ускоряет связывание молекулы кислорода в 10^3 раз (см. табл. 6.1, № 28 и 29) [179].

Таким образом, в известных работах по кинетике образования комплексов с O_2 описываются реакции оксигенации через двухступенчатый механизм. Подавляющее большинство реакций — быстрые процессы. Однако возможность выделения одноядерных соединений говорит о том, что можно замедлить реакцию образования двуядерных комплексов состава $\text{Co} : \text{O}_2 = 2 : 1$.

Получающиеся в результате оксигенации комплексы часто неустойчивы, необратимо окисляются¹ до комплексов металлов в более высокой степени окисления, которые не способны связывать O_2 . Механизм таких процессов сейчас исследуется в первую очередь на примере координационных соединений железа [24], кобальта [23, 31] и марганца [25].

В настоящее время можно сказать, что процессы необратимого окисления оксигенированных комплексов могут протекать в результате реакции этого комплекса с его же неоксигенированной формой [31, 24], реакции внутрисферного окисления — восстановления между координированной молекулой кислорода и другим лигандом того же комплекса [315], реакции замещения пероксида во внутренней сфере комплекса [316, 317]. Бывают и более сложные варианты процессов необратимого окисления. По мнению [318], оксигенация комплекса Fe (II) с образующим полость макробизициклическим азалигандом препятствует окислению комплексного соединения, а одновременное необратимое окисление протекает путем внешнесферного переноса электрона с шестикоординационного бескислородного комплекса Fe (II) на некоординированную молекулу кислорода. В результате получается свободный супероксид-ион. Аналогичные реакции внешнесферного окисления обнаружены для гексаазамакроциклических комплексов Co (II) [323].

¹ В дальнейшем термин «необратимое окисление» будет использоваться для обозначения указанных реакций.

Т а б л и ц а 6.1. Кинетические характеристики процесса оксигенации и деоксигенации

№ п/п	Комплекс	Оксигена	
		k_{-1} , моль ⁻¹ с ⁻¹	ΔH^\ddagger , кДж/моль
1	Со (2-Аминотетрагидропиридин) ₂ ²⁺	47	71,1
2	Со (NH ₃) ₆ ²⁺	≤ 10 ³	—
3	Со (Диэтилентриамин) ₂ ²⁺	1,2 · 10 ³	41,8
4	Со (Этилендиамин) ₂ ²⁺	≤ 10 ⁴	—
5	Со (Гистамин) ₃ ²⁺	6,8 · 10 ⁴	33,5
6	Со (NH ₃) ₅ (H ₂ O) ²⁺	2,5 · 10 ⁴	16,7
7	Со (2-Аминотетрагидропиридин) ₂ · (H ₂ O) ₂ ²⁺	7,2 · 10 ²	25,1
8	Со (D,L-Гистидин) ₂	2,6 · 10 ³	25,1
9	Со (L-Гистидин) ₂	3,5 · 10 ³	20,9
10	Со (Гистамин) ₂ · (H ₂ O) ₂ ²⁺	1,8 · 10 ⁴	20,9
11	Со (Триэтилентетрамин) (H ₂ O) ₂ ²⁺	2,5 · 10 ⁴	29,3
12	Со (Триэтилентетрамин) · (OH) (H ₂ O) ⁺	2,8 · 10 ⁵	33,5
13	Со (Тетраэтиленпентамин) · (H ₂ O) ²⁺	~ 10 ⁵	—
14	Со (Этилендиамин) ₂ · (H ₂ O) ₂ ²⁺	4,7 · 10 ⁵	62,8
15	Со (Дипиридил) ₂ · (H ₂ O) ₂ ²⁺	$k_{эф}^1 = 2,5 \cdot 10^{-6}$	$E_{эф}^\ddagger = 83,7$
16	Со (Лизин)	2,29 · 10 ⁻²	—
17	Со (Глицилглицин) ₂ ²⁻	7 · 10 ³	—
18	[Со-цис-(C ₆ H ₅) ₂ PCN=CHP(C ₆ H ₅) ₂] ¹⁺	1,7 · 10 ⁴	14,2
19	Со (L-Гистидин) ₂ ²⁻	2,6 · 10 ⁴	—
20	Со (Глицилглицинамид) ₂ ²⁻	1 · 10 ⁵	—
21	Со (L-Цистеин) ₃ ⁻	2 · 10 ⁵	—
22	Со (CN) ₅ ³⁻	1 · 10 ⁵	—
23	[Соen ₂ (NH ₃) (H ₂ O)] ²⁺	—	—
24	[Соen ₂ (NO ₂)] ⁺	3,4 · 10 ⁵	—
25	Со (1-Тиа-4,7,10-триазациклодекан)	3,9 · 10 ²	—
		1,8 · 10 ⁴	—
26	Со (1,4,7,10-Тетраазациклодекан)	7,2 · 10 ²	—
27	Со (1,4,7,10-Тетраазациклотридекан)	8,25 · 10 ²	—
28	Со (1,4,7,11-Тетраазациклотетрадекан)	1,06 · 10 ²	—
29	Со (1,4,7,10,13-Пентаазациклогексадекан)	2,2 · 10 ⁵	—
30	Гемонанин	1,5 · 10 ⁷	—
31	Гемоглобин (человека)	—	—
32	Fe-Со-Гибридный гемоглобин	—	—
33	Ti (ЭДТА) (H ₂ O) ⁻	1,2 · 10 ⁴	—

$$k_{эф}^1 = \frac{\omega_0}{\text{Со (дипиридил)}_2}$$
 где ω_0 — начальная скорость оксигенации.

ция	Деоксигенация, k_{-2} , с ⁻¹	Примечание
20,9	—	—
-50,2	$1,6 \cdot 10^{-2}$	—
—	—	—
-33,5	—	—
-105	56	Деоксигенация: $\Delta H^\ddagger = 75,3$, $\Delta S^\ddagger = 37,7$
—	84	Деоксигенация: $\Delta H^\ddagger = 73,2$, $\Delta S^\ddagger = 36,4$ [319]
-105	—	—
-96,2	0,043	Деоксигенация: $\Delta H^\ddagger = 69,9$, $\Delta S^\ddagger = 37,7$
-105	0,47	$t = 4 \text{ }^\circ\text{C}$
-96,2	$1,4 \cdot 10^{-2}$	Деоксигенация: $\Delta H^\ddagger = 54,4$, $\Delta S^\ddagger = 154$
-62,8	—	—
-29,3	—	—
—	—	—
-79,5	$1,5 \cdot 10^{-3}$	—
—	—	—
—	—	$k^* = kK$, pH 7,10
—	—	pH ~ 11—12
-117	—	Хлорбензол, Co (I)
—	—	0,8 моль [OH ⁺]
—	—	pH ~ 11—12
—	—	pH 7,5 и 10,5
—	—	$t = 5 \text{ }^\circ\text{C}$
—	$4,9 \cdot 10^{-3}$	Деоксигенация: $\Delta H^\ddagger = 132$, $\Delta S^\ddagger = 151$ [320]
—	—	В ацетонитриле [314]
—	—	В H ₂ NC(CH ₂ OH) ₃ , pH 7,5 [185]
—	—	В ацетатном буфере, pH 5,7 [180]
—	—	В ацетатном буфере, pH 5,3 [180]
—	—	В ацетатном буфере, pH 5,2 [180]
—	—	В лутидиновом буфере, pH 7 [180]
—	—	[179]
—	—	pH 7
—	26	k — скорость диссоциации четвертой молекулы O ₂ , pH 7,1 [313]
—	30	То же
—	—	[196]

Т а б л и ц а 6.2. Времена полупревращения двухядерных оксигенированных комплексов кобальта в соединения Co (III)

№ п/п	Комплекс	$t_{1/2}$ (25 °C)	Ссылка
1	$[\text{CoA}_2]_2 \mu\text{-O}_2$, где А — диаминобутират-ион	500 м	[23]
2	орнитинат-ион	400 м	[23]
3	диаминопропионат-ион	90 м	[23]
4	$[(\text{NH}_3)_5 \text{CoO}_2 \text{Co} (\text{NH}_3)_5]^{4+}$	0,14 с	[23]
5	$[\text{Co} (\text{AA})_2]_2 \mu\text{-O}_2$, где АА — глицилглицинамид	3 м	[33]
6	гистидилглицин	16 м	[33]
7	диэтилентриамин	18 м	[33]
8	валилглицин	1 ч	[33]
9	глицинамид	4 ч	[33]
10	гистидинамид	6 ч	[33]
11	глицилгистидин	7 ч	[33]
12	2,3-аминопропионат-ион	24 ч	[33]
13	глициллейцин	5 дней	[33]
14	этилендиамин	8 дней	[33]
15	гистамин	12 дней	[33]
16	глицилвалин	3 мес	[33]
17	$[(\text{CoA}_2)_2 \mu\text{-O}_2, \text{OH}]$, где А — N, N' -этилендиаминдиацетат	7 ч	[23]
18	N, N' -этилендиаминдиацетат	24 ч	[23]
19	диэтилентриаминацетат-ион (симметрич- ный)	6 мес	[23]
20	диэтилентриаминмоноацетат-ион Fe (L) (MeIm) · O ₂ , где L —	6 мес	[23]

21 ¹	R^1 — <i>m</i> -ксилилен, R^2 — CH ₃ , R^3 — CH ₃ ;	1 м	[236]
22 ¹	R^1 — <i>m</i> -ксилилен, R^2 — CH ₂ C ₆ H ₅ , R^3 — CH ₃ ;	3 м	[236]
23 ¹	R^1 — <i>m</i> -ксилилен, R^2 — CH ₃ , R^3 — C ₆ H ₅ ;	15 м	[236]
24 ¹	R^2 — <i>m</i> -ксилилен, R^3 — C ₆ H ₅ ;	24 ч	[236]

¹ Растворитель ацетон ; 1-Ме Im : H₂O = 3 : 1 : 1 ; 20 °C ; 98 кПа.

Сопоставление скоростей реакций необратимого окисления комплексов, содержащих O_2 , показывает, что наиболее медленно они протекают у комплексов кобальта. Скорости реакций зависят от природы лиганда внутренней координационной сферы. Так, макроциклические лиганды, создающие стерические затруднения, замедляют реакции необратимого окисления.

Поиски способов стабилизации оксигенированных комплексов кобальта требуют детальных исследований кинетики и механизма их необратимого окисления. Вместе с тем механизм многих таких реакций (табл. 6.2) остается не ясным.

Имеющиеся количественные данные о кинетике окислительно-восстановительных процессов с участием оксигенированных комплексов переходных металлов приведены в табл. 6.3. В нее включены также константы скорости, энергии и энтропии активации реакций восстановления супероксокомплексов ионами двухвалентных металлов. Супероксокомплексы синтезированы окислением соответствующих оксигенированных комплексов с помощью $Ce(IV)$.

Сопоставление констант скорости оксигенированных и супероксокомплексов (см. табл. 6.3) показывает, что последние подвергаются быстрому одноэлектронному восстановлению. Продукты реакции — пероксокомплексы — аналогичны продуктам оксигенации соединений $Co(II)$.

Оксигенированные соединения кобальта, на примере которых обсуждаются окислительно-восстановительные реакции координированной молекулы кислорода, могут реагировать с неорганическими и органическими субстратами-восстановителями. Количество восстановителей, исследованных в реакциях с оксигенированными комплексами $3d$ -переходных металлов, ограничивается ионами $Mn(II)$, $Eu(II)$, $Cr(II)$, $Fe(II)$, $Co(II)SO_3^{2-}$, аскорбиновой кислотой, гидразином, фенолами и их производными, трифенилфосфинами, гидразобензолом (см. табл. 6.3).

В результате анализа работ [324, 341] по изучению реакций оксигенированных аминных комплексов кобальта с ионами $Fe(II)$ (см. табл. 6.3, № 7—10) и с комплексами $Co(II)$ (№ 30—32) сделан вывод [326] о том, что константы скорости реакций приведенных комплексов характеризуют не указанные процессы, а индуцированное ионами водорода гидролитическое разрушение двудерных координационных соединений.

Мы не рассматриваем многочисленные процессы, в которых предполагается образование оксигенированных комплексов в качестве короткоживущих интермедиатов.

Механизм окислительно-восстановительных реакций оксигенированных комплексов переходных металлов зависит от природы как оксигенированного комплекса, так и восстановителя. Разнообразие путей реакций с участием оксигенированных комплексов требует систематизации, что очень важно для поиска аналогий с реакциями металлоферментов (оксидаз, оксигеназ, цитохромов) и для выяснения механизма многочисленных каталитических реакций окисления молекулярным кислородом.

Т а б л и ц а 6.3. Кинетические характеристики окислительно-восстановительных реакций оксигенированных комплексов ($t = 25^\circ\text{C}$)

№ п/п	Комплексный ион	Восстановитель	Характеристика	Ссылка	
Оксигенированные ионы					
1	[Co ₂ (H ₋₁ GG) ₄ μ-O ₂] ⁴⁺ , где GG — глицилглицин	Глицилглицин	$k_1 = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$	[23, 315]	
2		глицил-L-аланин	$k_1 = 0,097 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$	[23, 315]	
3		L-аланилглицин	$k_1 = 0,73 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$	[23, 315]	
4		глицил-L-серин	$k_1 = 0,08 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$	[23]	
5		L-серилглицин	$k_1 = 0,087 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$	[23]	
6		L-аланилаланин	$k_1 = 0,25 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$	[23]	
7	[CoL _n (μ-O ₂ , OH)CoL _n] ³⁺ , где L — этилендиамин, n = 2	Fe ²⁺	$k_1 = 400 \pm 20 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $E^\# = 17,6 \text{ кДж/моль}$	[341]	
8		диэтилентриамин, n = 1	Fe ²⁺	$k = 140 \pm 10 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $E^\# = 29,3 \text{ кДж/моль}$	[341]
9		триэтилететрамин, n = 1	Fe ²⁺	$k = 25 \pm 3 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[341]
10		тетраэтиленпентамин, n = 1	Fe ²⁺	$k = 3 \pm 0,5 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[341]
11	[(Coen) ₂ μ-O ₂ NH ₂] ³⁺ [(CoA ₂) ₂ μ-O ₂], где A — гистидинат-ион	Cr ²⁺	$k = 2 \cdot 10^3 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[346]	
12		Co ²⁺	$k = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $E^\# = 70 \pm 13 \text{ кДж/мол}$, $\Delta S^\# = -96 \pm 13 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}$	[31, 245]	
13	гистидинат-ион	Аскорбат-ион	$k_{22,2^\circ\text{C}} = 18 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $E^\# = 33,9 \pm 0,4 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S^\# = 150 \pm 1 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}$	[307]	
14	гистидинат-ион	SO ₃ ²⁻	$k_{22,2^\circ\text{C}} = 11 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $E^\# = 113 \pm 4 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S^\# = 84 \pm 13 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}$	[308]	

15	гистидинат-ион	Mn^{2+}	$k = 0,16 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ $E^\ddagger = 40,6 \pm 1,3 \text{ кДж/моль}$ $\Delta S^\ddagger = -167 \pm 4 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}$	[310]
16	гистидинат-ион	N_2H_4	$k_{22,2} \text{ } ^\circ C = 0,03 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ $E^\ddagger = 85 \pm 2 \text{ кДж/моль}$ $\Delta S^\ddagger = -33 \pm 7 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}$	[264]
17	$(Co \text{ (Сален)})_2 \mu-O_2$	Изопропиловый спирт	$k_{30} \text{ } ^\circ C = 1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ $E^\ddagger = 144 \text{ кДж/моль}$	[336]
18	$(Co \text{ (Сален)})_2 \mu-O_2 + PPh_3$	То же	$k_{30} \text{ } ^\circ C = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ $E^\ddagger = 59,4 \text{ кДж/моль}$	[336]
19	$Co \text{ (Сален)} \cdot O_2$	Гидрохином	$k \geq 10^{-3} \text{ с}^{-1}$	[337]
20	$Co \{EtP (OEt)_2\}_3 Cl_2 \cdot O_2$	$EtP (OEt)_2$	$k = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ $E^\ddagger = 87,9 \text{ кДж/моль}$	[335]
21	$Pt (PPh_3)_2 \cdot O_2$	PPh_3	$k = 0,15 \pm 0,01 \text{ моль}^{-1}$	[23]
22	$Ru (NCS) (NO) (PPh_3)_2 \cdot O_2$	PPh_3	$k = 1,26 \pm 0,03 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$	[23]
23	MbO_2	NO	$k_{10} \text{ } ^\circ C = 31 \cdot 10^6 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ pH 7,0	[338]

Супероксидсодержащие ионы

24	$[[Co (NH_3)_5]_2 \mu-O_2]^{5+}$	Fe^{2+}	$k = 3 \cdot 10^{-2} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ $E^\ddagger = 28,9 \pm 1,3 \text{ кДж/моль}$ $\Delta S^\ddagger = -171 \pm 6 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}$	[344]
25	$[[Co (NH_3)_5]_2 \mu-O_2]^{5+}$	Eu^{2+}	$k = 3,03 \cdot 10^4 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[23]
26	$[[Co (NH_3)_5]_2 \mu-O_2]^{5+}$	Cr^{2+}	$k = 2,3 \cdot 10^3 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ $E^\ddagger = 21 \pm 2 \text{ кДж/моль}$ $\Delta S^\ddagger = -172 \pm 4 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}$	[23]
27	$[[Co en_3]_2 \mu-O_2]^{5+}$	Fe^{2+}	$k > 8 \cdot 10^3 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[341]

№ п/п	Комплексный ион	Восстановитель	Характеристика	Ссылка
28	$[(\text{Co trien})_2 \mu\text{-O}]^{5+}$	Fe^{2+}	$k = 430 \pm 10 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[341]
29	$[(\text{Co tetren})_2 \mu\text{-O}_2]^{5+}$	Fe^{2+}	$k = 380 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[341]
30	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]_2 \mu\text{-O}_2]^{5+}$	$[\text{Co}(\text{trpy})_2]^{2+}$	$k = (6,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-3} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 18,8 \text{ кДж/моль}$	[324]
31	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]_2 \mu\text{-O}_2]^{5+}$	$[\text{Co}(\text{bpy})_2]^{2+}$	$k = (3,8 \pm 0,2) \cdot 10^2 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[324]
32	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]_2 \mu\text{-O}_2]^{5+}$	$[\text{Co}(\text{phen})_2]^{2+}$	$k = (1,88 \pm 0,15) \cdot 10^2 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[324]
33	$[(\text{Coen})_2 \mu\text{-O}_2, \text{NH}_2]^{4+}$	Fe^{2+}	$k > 2,11 \cdot 10^1 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $E^\ddagger = 28,9 \pm 2,9 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S^\ddagger = -117 \pm 12 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}$	[344]
34	$[(\text{Co en})_2 \mu\text{-O}_2, \text{NH}_2]^{4+}$	Cr^{2+}	$k > 1 \cdot 10^5 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[346]
35	$[(\text{Co dipy})_2 \mu\text{-O}_2, \text{NH}_2]^{4+}$	Fe^{2+}	$k = 7 \cdot 10^3 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[345]
36	$[(\text{Co phen})_2 \mu\text{-O}_2, \text{NH}_2]^{4+}$	Fe^{2+}	$k = 1 \cdot 10^4 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[345]
37	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2 \mu\text{-O}_2, \text{NH}_2]^{4+}$	Fe^{2+}	$k = 2,52 \cdot 10^1 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $E^\ddagger = 26,8 \pm 2 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S^\ddagger = -121 \pm 6 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}$	[23]
38	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2 \mu\text{-O}_2, \text{NH}_2]^{4+}$	$[\text{Co}(\text{trpy})_2]^{2+}$	$k = (10,25 \pm 0,9) \cdot 10^2 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 17,6 \text{ кДж/моль}$	[324]

39	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2 \mu\text{-O}_2, \text{NH}_2]^{4+}$	$[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$	$k = 90 \pm 8 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[324]
40	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2 \mu\text{-O}_2, \text{NH}_2]^{4+}$	$[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$	$k = 32 \pm 2 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[324]
41	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2 \mu\text{-O}_2, \text{NH}_2]^{4+}$	CO_2^-	$k = 5,4 \cdot 10^9 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[342]
42	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_1 \mu\text{-O}_2, \text{NH}_2]^{4+}$	$\cdot\text{CH}_2\text{OH}$	$k = 1,2 \cdot 10^8 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[342]
43	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2 \mu\text{-O}_2, \text{NH}_2]^{4+}$	$\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	$k = 1,0 \cdot 10^8 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[342]
44	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2 \mu\text{-O}_2, \text{NH}_2]^{4+}$	$(\text{CH}_3)_2\text{COH}$	$k = 1,49 \cdot 10^9 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[342]
45	$[(\text{Co en})_2 \mu\text{-O}_2, \text{NH}_2]^{4+}$	e	$k = 98,0 \cdot 10^9 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[342]
46	$[(\text{Co en})_2 \mu\text{-O}_2, \text{NH}_2]^{4+}$	CO_2^-	$k = 5,7 \cdot 10^9 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[342]
47	$[(\text{Co en})_2 \mu\text{-O}_2, \text{NH}_2]^{4+}$	$\cdot\text{CH}_2\text{OH}$	$k = 4 \cdot 10^7 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[342]
48	$[(\text{Co en})_2 \mu\text{-O}_2, \text{NH}_2]^{4+}$	$\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	$k = 2 \cdot 10^7 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[342]
49	$[(\text{Co en})_2 \mu\text{-O}_2, \text{NH}_2]^{4+}$	$(\text{CH}_2)_2 \dot{\text{C}}\text{OH}$	$k = 1,26 \cdot 10^9 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[342]
50	$[\text{Co}(\text{CN})_5]_2 \mu\text{-O}_2]^{5-}$	e	$k = 29 \cdot 10^9 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[342]
51	$[\text{Co}(\text{CN})_5]_2 \mu\text{-O}_2]^{5-}$	CO_2^-	$k = 1,7 \cdot 10^7 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[342]
52	$[\text{Co}(\text{CN})_5]_2 \mu\text{-O}_2]^{5-}$	$\cdot\text{CH}_2\text{OH}$	$k = 2,8 \cdot 10^8 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[342]
53	$[\text{Co}(\text{CN})_5]_2 \mu\text{-O}_2]^{5-}$	$\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	$k = 1,2 \cdot 10^8 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[342]
54	$[\text{Co}(\text{CN})_5]_2 \mu\text{-O}_2]^{5-}$	$(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	$k = 2,6 \cdot 10^8 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	[342]

Примечание. В соединениях № 1—6 продукты окисления дипептидов определялись в работе [315], в соединении № 17 продукт окисления (ацетон) идентифицирован в работе [336]

В качестве экспериментального материала для систематизации послужили не только реакции, охарактеризованные количественно (см. табл. 6.1—6.3), но и процессы, для которых имеются соответствующие механизмы. Представляет интерес классификация реакций с участием оксигенированных комплексов в зависимости от получающихся продуктов на реакции трех типов. Она охватывает только те реакции, в которых принимает участие координированная в комплексе молекула кислорода:

Тип реакции оксигенированного комплекса	Частицы в продуктах реакции
I	O_2 и M (II)
IIА	O_2^- или O_2^{2-} , M (III) или M (IV)
IIБ	O_2^- или O_2^{2-} , M (II)
IIIА	O^{2-} , M (III) или M (IV)
IIIБ	O^{2-} , M (II)

Реакции I типа протекают с образованием O_2 и комплекса металла (M (II)) в той же степени окисления, которая была и до оксигенации (II — условное обозначение степени окисления металла до оксигенации). Реакции II типа проходят с получением свободных пероксид- или супероксид-ионов и комплекса металла в степени окисления более высокой, чем до оксигенации (M (III) или M (IV); тип IIА), или такой же, как до оксигенации (M (II), тип IIБ). Реакции III типа приводят к появлению в продуктах O^{2-} и M (III), или M (IV) (тип IIIА), или M (II) (тип IIIБ).

Предлагаемый способ систематизации относится к реакциям одноядерных и двухядерных оксигенированных комплексов. Однако в дальнейшем для описания схем реакций различных типов мы будем использовать одноядерные оксигенированные комплексы. Для двухядерных схемы аналогичны.

6.2. РЕАКЦИИ I ТИПА

Все реакции деоксигенации — отщепление O_2 от комплексного иона — представляют собой реакции I типа:

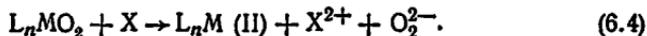
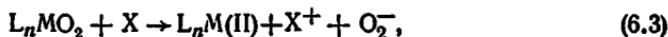
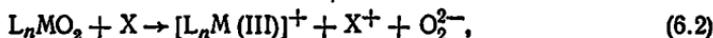
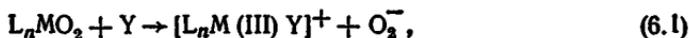


Если деоксигенируется твердое вещество, то часто это — реакции диссоциации. Деоксигенация в растворах в большинстве случаев представляет собой реакцию замещения O_2 растворителем или другим лигандом. Такие реакции, формально протекающие как реакции диссоциации или замещения, могут представлять собой внутримолекулярные окислительно-восстановительные процессы, если в оксигенированном комплексе на молекулу кислорода переносится электронная плотность, близкая к единице.

Примеры реакций I типа приведены в табл. 6.1. Мы [89, 244] изучили кинетику деоксигенации твердых оксигенированных смешанно-лигандных комплексов кобальта с аминокислотно-ионом и имидазолом (см. гл. 3). Процессы деоксигенации обсуждаются в обзорах [18, 14].

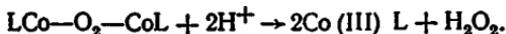
Константы скорости реакции деоксигенации изменяются в широких пределах (от 84 до $0,0049 \text{ с}^{-1}$, см. табл. 6.1). Высказано предположение [320], что лимитирующей стадией процессов деоксигенации является внутримолекулярный перенос электрона от координированной молекулы кислорода к центральному иону металла. Возможно, реакция деоксигенации определяет скорость реакций замещения во внутренней сфере оксигенированного комплекса. Например, установлено [320], что кинетические параметры реакций деоксигенации комплекса $[(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Co}^{3+}(\mu\text{-O}_2^{2-})\text{Co}^{3+}(\text{NH}_3)(\text{en})_2]^{4+}$, а также процессы замещения в нем аммиака ионом NO_2^- или гидроксильным ионом, образующим второй мостик между ионами $\text{Co}(\text{III})$, практически одинаковы. На этом основании сделан вывод [320, 321], что процессы замещения в оксигенированных комплексах кобальта проходят через стадии предварительной деоксигенации, последующей перестройки внутренней координационной сферы в лабильных комплексах $\text{Co}(\text{II})$ и оксигенации нового соединения. Количественные характеристики реакций I типа, как и других реакций оксигенированных комплексов, очень ограничены.

6.3. РЕАКЦИИ II ТИПА



Реакции (6.1) и (6.2) относятся к типу IIА, реакции (6.3) и (6.4) — к типу IIБ. Образующиеся пероксидные и супероксидные частицы могут находиться в свободном и в связанном состояниях. Уравнение (6.1) характеризует процесс замещения, если в оксигенированном комплексе на координированную молекулу кислорода переносится электронная плотность, близкая к единице. Реакции (6.2) — (6.4) описывают окислительно-восстановительные процессы, в результате которых в продуктах реакции появляются пероксид- или супероксид-ионы. Однако в продуктах реакций (6.1) и (6.2) степень окисления иона металла выше, чем до оксигенации, а в продуктах реакций (6.3) и (6.4) совпадает со степенью окисления иона металла до оксигенации. Продукты реакций (6.3) и (6.4) — комплексы металла, способные к дальнейшей оксигенации. Таким образом, замыкается цикл каталитического окисления субстрата X молекулярным кислородом.

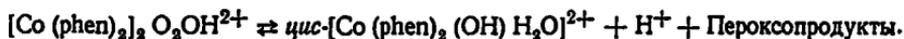
К типу IIА относится реакция медленного разложения ($k = 3 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$) [322] оксигенированного иона $[(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$:



Вероятно, разрыв связи кобальт — кислород становится возможным вследствие протонирования координированной частицы O_2^{2-} . На образование H_2O_2 вследствие медленного разложения оксигенированных комплексов кобальта с ди- и полиаминами указано в обзоре [8].

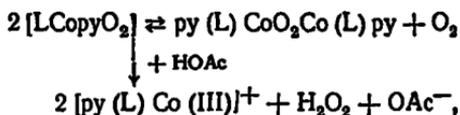
Пероксид водорода получается при двухстадийном кислотном гидролизе *трис*-(NO₂, O₂) [μ-пероксо-*бис*- {нитрито-*бис*- (этилендиамин) Co (III)}] [325].

Мартелл и сотрудники [120, 266] предположили, что разложение оксигенированных комплексов кобальта с полиаминами, в частности с фенантролином, проходит по уравнению



В водных растворах, содержащих хлорид калия, кластерный кислородный комплекс Pd₃ phen (OAc)₃ (O₂)₃ разлагается до KPd₃ phen Cl₃ (OAc) и H₂O₂ [327] (реакция типа IIА). Изучены реакции типа IIА с участием комплекса Pt(PPh₃)₂O₂ [328, 329] и протонированного порфиринового комплекса железа с O₂ [330].

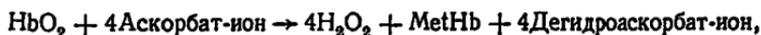
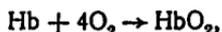
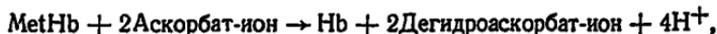
Существуют механизмы реакций с участием координационных соединений, содержащих O₂, которые могут включать реакции различных типов. Например, согласно [331], необратимое окисление комплекса LCoryO₂, где L — N, N'-этилен-*бис*-(ацетилацетонимин), состоит из отдельных стадий, приводящих не только к кислороду, но и к пероксиду водорода:



т. е. из реакций I и IIА типов.

Реакции типа IIБ можно рассматривать в качестве моделей действия оксидаз, катализирующих восстановление O₂ до H₂O₂. К таким оксидазам относятся ксантиноксидаза, альдегидоксидаза — молибден- и железосодержащие ферменты, а также уратоксидаза, аминоксидазы — медьсодержащие ферменты [1]. Процессы химического гемолиза [332], окисления гемоглобина нитрит-ионом [333], протекающие с образованием супероксид-иона, относятся к реакциям типа IIБ.

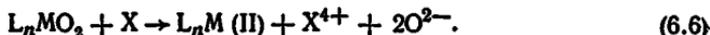
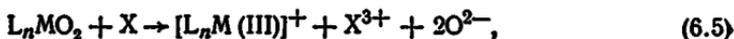
При исследовании реакции метгемоглобина (Met Hb) с аскорбиновой кислотой [334] определены расход аскорбиновой кислоты, поглощение кислорода в соотношении аскорбиновая кислота: O₂, равном 2 : 1, количество пероксида водорода. В общую схему механизма этой реакции входят следующие стадии:



которые относятся к реакции типа IIБ.

Приведенные реакции II типа иллюстрируют три вероятные причины, приводящие к отщеплению супероксо- или пероксогруппы из комплекса: замещение другим лигандом, протонирование координированной дикислородной группировки или восстановление центрального иона металла, что ослабляет связь металл — кислород. Тип IIА включает реакции стехиометрического окисления, а тип IIБ — каталитические реакции окисления молекулярным кислородом.

К реакциям III типа относятся процессы восстановления координированного молекулярного кислорода до оксо-ионов, сопровождающиеся разрывом связи кислород — кислород:



Реакции типа IIIA (реакция (6.5)) отличаются от реакций типа IIIB (реакция (6.6)) тем, что в первом случае степень окисления иона металла в продуктах реакции выше, чем в исходных оксигенирующихся комплексах, а во втором — степени окисления равны, т. е. тип IIIA характеризует процессы стехиометрического окисления субстрата X, а тип IIIB — реакции, составляющие необходимый этап гомогенно-каталитических процессов окисления молекулярным кислородом. Субстрат X может представлять собой лиганд в оксигенированном комплексе.

К реакциям типа IIIA относятся многие процессы необратимого разложения оксигенированных комплексов (см. табл. 6.2), процессы окисления кислородом воздуха комплексов Fe (II), Cr (II), Mn (II), V (II), протекающие через стадию образования оксигенированных комплексов [24, 25, 157, 236, 339, 340], и стехиометрические окислительно-восстановительные реакции оксигенированных комплексов с некоторыми субстратами-восстановителями (см. табл. 6.3, № 1—10, 12, 13).

Окисление многих комплексов переходных металлов (Cr (II), Fe (II), V (II)) кислородом через стадию оксигенирования с образованием продуктов типа M—O—M протекает быстрее, чем комплексов Co (II). При исследовании реакции необратимого разложения комплекса $\{[CoL \times \times (H_2O)_2 O_2] (ClO_4)_4 (L - 5,7,12,14\text{-тетраметил-1,4,8,11-тетраазациклодека-4, 11-диен})\}$ в водном растворе мы установили, что это — процесс типа IIIA и описывается уравнением, аналогичным уравнению для окисления оксигенированного комплекса кобальта с гистидином. Активационные параметры реакции следующие: $E^\# = 54 \pm 4$ кДж/моль, $\Delta S^\# = -142 \pm 17$ Дж/(К · моль). Экспериментальные константы скорости реакции не зависят от концентрации оксигенированного комплекса в области от $5 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Скорость ее описывается кинетическим уравнением для реакций первого порядка. С помощью электрода Кларка определена равновесная концентрация кислорода в водном растворе оксигенированного комплекса и оценена общая константа устойчивости

$$\beta = \frac{[(H_2O) LCoO_2CoL (H_2O)]^{4+}}{[CoL (H_2O)^{2+}]^2 [O_2]} = 3 \cdot 10^9 \text{ моль}^{-2}.$$

В растворе содержится 12 % неоксигенированной формы комплекса.

По-видимому, когда в системе отсутствуют какие-либо посторонние субстраты-восстановители и лиганд не способен окисляться координированным кислородом, реакции необратимого разложения комплекса протекают подобно процессу для оксигенированного гистидинатного и тетраазамакроциклического комплексов кобальта. В этих

случаях в продуктах реакции нет свободного пероксида водорода и содержатся комплексы Co (III), что позволяет отнести процесс к типу IIIA.

Нами изучено медленное превращение двуядерного оксигенированного комплекса кобальта с гистидинат-ионом (A) $\text{Co}_2\text{A}_4\text{O}_2$ и выяснена роль Co (II) [31, 245]. Оказалось, что при избытке O_2 , когда в водном растворе практически отсутствуют неоксигенированные формы комплексов Co (II), оксигенированный комплекс $\text{Co}_2\text{A}_4\text{O}_2$ не разлагается. Введение гистидинатного комплекса приводит к медленной реакции глубокого восстановления кислорода до оксоформ (см. табл. 6.3, № 12):



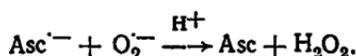
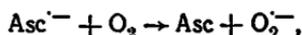
На образование в качестве продуктов окисления октаэдрических комплексов Co (III) указывает анализ электронных спектров поглощения. Отсутствие пероксида водорода доказано перманганометрически [245]. Вероятно, многие реакции медленного разложения оксигенированных комплексов (см. табл. 6.2) протекают благодаря наличию в растворе восстановителя — неоксигенированного комплекса металла в низкой степени окисления.

Если в стабильный во времени водный раствор $\text{Co}_2\text{A}_4\text{O}_2$ ввести вместо комплекса Co (II) другой восстановитель, например аскорбиновую кислоту, то наблюдается более быстрая реакция, чем с комплексом Co (II) [307].

По поводу механизма реакции окисления аскорбиновой кислоты (H_2Asc) молекулярным кислородом до дегидроаскорбиновой кислоты (Asc) в присутствии комплексов Co (II) имеются разногласия: предполагается каталитический путь окисления аскорбиновой кислоты, включающий образование в качестве интермедиата тройного комплекса аскорбат-ион — соединение Co (II) — O_2 , и некаталитический [47]. В случае комплекса $\text{Co}_2\text{A}_4\text{O}_2$ происходит стехиометрическое окисление аскорбиновой кислоты [307]:



Несмотря на образование некоторого количества пероксида водорода, мы относим процесс (6.7) к типу IIIA, так как, вероятно, пероксид водорода является побочным продуктом реакции анион-радикалов Asc^- с растворенным в воде кислородом:



Основной путь реакции (6.7) приводит к гидроксокомплексам Co (III) и дегидроаскорбиновой кислоте [307]. По-видимому, медленная стадия, определяющая скорость всей реакции, представляет собой перенос атома водорода от аскорбат-иона на кислородный мостик в комплексе $\text{Co}_2\text{A}_4\text{O}_2$ [307].

Разногласия по поводу каталитического (IIIB) и некаталитического путей (IIIA) окисления молекулярным кислородом аскорбиновой кислоты в присутствии различных комплексов Co (II) объясняются

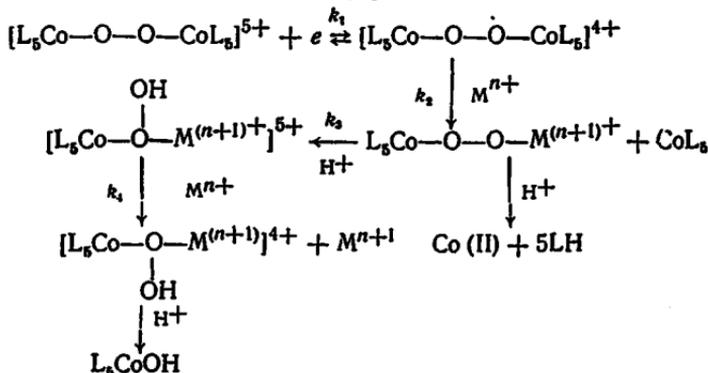
возможностью образования в одних случаях тройного комплекса аскорбат-ион — комплекс $\text{Co}(\text{II}) - \text{O}_2$ и отсутствием такой возможности в других случаях [120]. В тройном комплексе создаются благоприятные условия для внутрисферного переноса электрона как на центральный ион металла, так и на координированную молекулу кислорода, что и позволяет реализовать III тип реакций оксигенированных комплексов. Действительно, оксигенированные комплексы кобальта с ионами диаминомасляной, диаминопропионовой кислот и орнитинат-ионом стехиометрически окисляют аскорбиновую кислоту [360]. Продукты реакции — соответствующие гидроксо- или аквакомплексы $\text{Co}(\text{III})$. Такой путь реакции (тип IIIA) объясняется, вероятно, тем, что аскорбиновая кислота как слабый лиганд неспособна заместить во внутренней координационной сфере диаминокислоту, координированную через amino- и карбоксильную группы.

Полярнографическим, спектрофотометрическим и потенциометрическим методами изучены реакции типа IIIA — окислительные преобразования двуядерных оксигенированных комплексов кобальта с дипептидами (GG) (см. табл. 6.3, № 1—6) в одноядерные комплексы $\text{Co}(\text{III})$ [315, 343]. Высказано мнение [343], что первая, более быстрая стадия процесса заключается в окислении одной координированной молекулы дипептида и образовании гидроксогрупп после протонирования дикислородного мостика и разрыва связи кислород — кислород:



Далее следует более медленная стадия, состоящая в замещении окисленного дипептида избытком лиганда. В результате идентификации продуктов реакции установлено [315], что окисление дипептида протекает по концевой аминокгруппе.

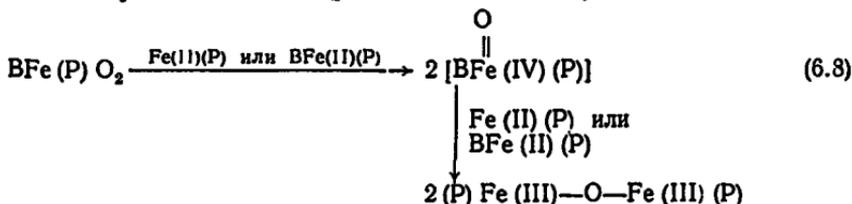
Результаты исследования [10, 326, 344, 345] различных реакций восстановления двуядерных оксигенированных и супероксокомплексов кобальта с аммиаком и полиаминами позволяют отнести их к III типу (см. табл. 6.3, № 24, 33—36). Супероксокомплексы подвергаются быстрому одноэлектронному восстановлению по внешнесферному механизму до μ -пероксокомплексов, дикислородная группа которых далее восстанавливается (Fe^{2+} , Cr^{2+} , V^{2+}) до воды; восстановление протекает в соответствии с внешнесферным механизмом [341, 344]:



Такая схема подтверждена данными [341] для реакции восстановления двуядерных двумостиковых ($\mu\text{-O}_2$, OH) оксигенированных комплексов кобальта с полиаминами.

Высказано сомнение [326], что комплексы № 7 и 9 (см. табл. 6.3) быстро восстанавливаются с помощью Fe (II), как утверждается в работе [341]. По мнению авторов [326], изученная в работе [341] реакция представляет собой индуцированное протонами разрушение гидроксостика, приводящее к моноядерным продуктам; процесс восстановления этих соединений ионами Fe (II) либо отсутствует, либо протекает значительно медленнее [326].

Синтетические модели связывающих кислород гемопротенинов на основе комплексов железа с тетраазамакроциклами (см. табл. 6.2, № 21—24) необратимо разлагаются в растворах значительно быстрее, чем оксигенированные комплексы кобальта. По данным Коллмена [24], комплексы железа с порфиринами VFe (P) O_2 разлагаются в соответствии со следующей схемой (реакции типа IIIA):

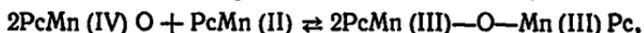


где P — порфирин; V — азотсодержащее основание. Схема (6.8) принципиально близка предполагаемому нами механизму медленного необратимого разложения оксигенированного гистидинатного комплекса кобальта [245]. Существенную роль в таком механизме играет наличие неоксигенированной формы комплекса. Раствор оксигенированного гистидинатного комплекса кобальта не изменяется в течение нескольких десятков суток, если в растворе практически отсутствует неоксигенированная форма комплекса. Ведение ее в раствор вызывает разложение оксигенированного соединения.

В присутствии Co (II) процесс необратимого разложения двуядерных оксигенированных комплексов кобальта с полиаминами, протекающий с образованием моноядерных комплексов Co (III), ускоряется [347], что подтверждает обсуждаемый механизм. Альтернативным указанному механизму является окисление макроциклических комплексов Fe (II), обратимо связывающих O_2 , не через оксигенированные соединения, а путем внешнего переноса электрона с соответствующего комплекса Fe (II) на свободную молекулу кислорода [318].

Систематические исследования кинетики и механизма реакций оксигенированных комплексов других (кроме кобальта и железа) $3d$ -переходных металлов отсутствуют. Многие процессы окисления кислородом комплексов Mn (II) [25] и Cr (II) [339] протекают через образование оксигенированных комплексов. Продукты таких реакций часто представляют собой комплексы Mn (IV) и Cr (IV), содержащие оксидные или гидроксидные частицы. По-видимому, в этих системах имеют место реакции типа IIIA. Так, согласно [206], механизм реакции необратимого разложения оксигенированного ком-

плекса марганца с фталоцианином (Pc) следующий:



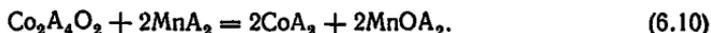
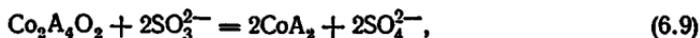
т. е. описывает реакции типа IIIA.

Реакции типа IIIB (см. уравнение (6.6)) входят во многие каталитические химические [157] и биологические [1] процессы окисления субстратов молекулярным кислородом. Реакции типа IIIB моделируют действие оксидаз (лакказ, церулоплазмина, аскорбатоксидазы, цитохром-с-оксидазы), катализирующих восстановление O_2 до H_2O , и оксигеназ (монооксигеназы, диоксигеназы, α -кетоглутаратоксигеназы), катализирующих восстановление O_2 до оксид-ионов, из которых один или два переходят в субстрат [1].

Состав продуктов реакции III типа (см. уравнения (6.5) и (6.6)) указан условно, так как после восстановления и разрыва связи кислород — кислород оксид-ионы могут координироваться у иона металла, входить в состав продуктов окисления или воды. Восстановитель включается во внутреннюю, координационную, сферу металла или остается свободным.

Многие реакции окисления молекулярным кислородом катализируются комплексными соединениями переходных металлов [157—161]. Один из необходимых этапов этих процессов — образование соединений с O_2 . Поскольку концентрация таких интермедиатов при протекании гомогенно-каталитических процессов невелика, их трудно обнаружить. Поэтому изучение реакционной способности оксигенированных комплексов, которые представляют собой промежуточные реакционноспособные комплексы в сложных каталитических реакциях, является актуальным. В настоящее время можно привести только некоторые примеры исследования отдельных стадий катализируемых $3d$ -переходными металлами реакций окисления различных субстратов молекулярным кислородом (значительно более полные данные [348, 311] имеются о подобных реакциях с участием более тяжелых переходных металлов).

Нами изучены кинетика и механизм реакции двуядерного оксигенированного гистидинатного комплекса кобальта $\text{Co}_2\text{A}_4\text{O}_2$ с двухэлектронными восстановителями — комплексом MnA (A — ион гистидина) и ионом сульфита [30, 308, 310]. Установлено, что $\text{Co}_2\text{A}_4\text{O}_2$ — промежуточный комплекс, получающийся при каталитическом окислении указанных восстановителей:

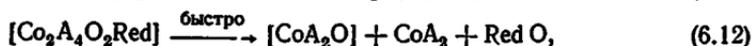


Кинетика процессов (6.9) и (6.10) удовлетворительно описывается уравнением для реакций второго порядка

$$-d[\text{Co}_2\text{A}_4\text{O}_2]/dt = k'_{\text{эксн}}[\text{Co}_2\text{A}_4\text{O}_2][\text{Red}].$$

Предполагаемый на основании анализа кинетики реакции, продуктов реакции и сопоставления активационных параметров (см. табл. б.3,

№ 14, 15) механизм процесса состоит в следующем:



Лимитирующей стадией служит образование нестабильных интермедиатов между окислителем и восстановителем. По-видимому, активированный комплекс в реакции (6.11) близок к продукту этой реакции. Процесс (6.9), где интермедиат содержит напряженный

четырёхчленный цикл $\left[\begin{array}{c} \text{A}_2 - \text{Co} - \text{O} \cdots \text{O} - \text{Co} - \text{A}_2 \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{O} \cdots \text{S} \cdots \text{O} \\ \vdots \\ \text{O} \end{array} \right]^{2-}$ характеризуется высо-

кими значениями энергии активации ($E^\ddagger = 113 \pm 4$ кДж/моль). Большая положительная величина энтропии активации ($\Delta S^\ddagger = 83 \pm \pm 13$ Дж/(К · моль)) объясняется значительным выходом молекул воды из гидратной оболочки SO_3^{2-} после координации. Формирование интер-

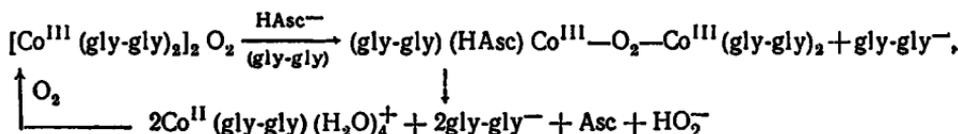
медиата $\left[\begin{array}{c} \text{A}_2 - \text{Co} - \text{O} \cdots \text{O} - \text{Co} - \text{A}_2 \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{A} - \text{Mn} - \text{A} \end{array} \right]$ требует меньшей энергии активации, так

как за счет координации полидентатного лиганда А возможно образование ненапряженного шести- или пятичленного цикла ($E^\ddagger = 40,6 \pm \pm 1,3$ кДж/моль). Энтропия активации $\Delta S^\ddagger = -167 \pm 4$ Дж/(К · моль) соответствует резкому уменьшению числа частиц в активированном состоянии. Один из продуктов реакций $\text{Co}_2\text{A}_4\text{O}_2$ с SO_3^{2-} или MnA_2 представляет собой гистидинатный комплекс Co (II), способный к обратной оксигенации, что свидетельствует о возможности реализации процесса в каталитическом режиме [310]. Вероятно, наиболее эффективно катализ автоокисления наблюдается для двухэлектронных восстановителей по сравнению с одноэлектронными. Для двухэлектронных восстановителей сокращается количество этапов в многоступенчатом процессе четырехэлектронного восстановления молекулярного кислорода.

Аскорбиновая кислота является двухэлектронным восстановителем, но ее окисление оксигенированными комплексами кобальта не всегда проходит в каталитическом режиме [47]. Наиболее вероятным представляется следующее объяснение. В оксигенированных комплексах кобальта, по мнению авторов [14, 18, 28, 57], осуществляется значительный перенос электронной плотности с иона кобальта на O_2 . Поэтому восстановление такого комплекса требует передачи электронов как на окисленный под действием координированного кислорода ион кобальта, так и на частично восстановленную группу кислород — кислород. Если у металла координированы неабильные лиганды и аскорбиновая кислота не может войти во внутреннюю координационную сферу комплекса, то она стехиометрически окисляется, а восстанавливается только координированная молекула кислорода до оксид-иона за счет переноса атома водорода от аскорбиновой кислоты

к группе кислород — кислород [307]. Если у металла есть свободные координационные места, аскорбиновая кислота входит во внутреннюю координационную сферу и создаются благоприятные условия для восстановления не только кислорода, но и иона металла.

В оксигенированных комплексах кобальта с глицилглицином и полиаминами, где есть лабильные лиганды во внутренней координационной сфере, возможно восстановление аскорбиновой кислотой до $\text{Co}(\text{II})$ и O_2^{2-} [158]. В двухядерном оксигенированном комплексе с диэтилентриамином (1 : 1) для координации с аскорбат-ионом доступны два координационных места у каждого иона кобальта, а в комплексе с глицилглицином (gly-gly) (1 : 2) один из глицилглицинатов связан слабо бидентатным способом и может замещаться аскорбат-ионом [158]:



Вероятно, подобные реакции могут проходить с более глубоким восстановлением молекулярного кислорода не до пероксид-иона (тип IIБ), а до оксид-иона подобно реакциям (6.9) или (6.10) (тип IIIБ):

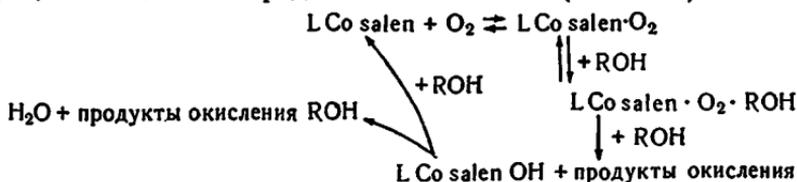
В результате исследования кинетики и механизма реакции оксигенированного комплекса $\text{Co}_2\text{A}_4\text{O}_2$ с четырехэлектронным восстановителем (гидразином) нами показано [264], что процесс окисления гидразина кислородом катализируется комплексом $\text{Co}(\text{II})$ с гистидином CoA_2 . Каталитический процесс окисления протекает в водном растворе (рН 6,8—7,0):



Эмпирическое кинетическое уравнение имеет вид $-d[X]/dt = k_{\text{набл}}[X]$, где $k_{\text{набл}} = k'[\text{N}_2\text{H}_4]$ ($[X]$ — текущая концентрация $\text{Co}_2\text{A}_4\text{O}_2$, определенная спектрофотометрическим методом). Стадия процесса, лимитирующая его скорость, представляет собой, как предполагается в работе [264], реакцию образования двуместикового промежуточного комплекса $\text{A}_2\text{Co}(\mu\text{-O}_2, \text{N}_2\text{H}_4)\text{CoA}_2$. Получение такого интермедиата способствует дальнейшим внутримолекулярным процессам переноса электронов, в результате которых координированная пероксидгруппа восстанавливается до оксид-ионов, а $\text{Co}(\text{III})$ — до $\text{Co}(\text{II})$. В этих условиях гидразин реагирует как четырехэлектронный восстановитель по отношению к O_2 . В реакции окисления гидразина кислородом комплексы кобальта с основаниями Шиффа, которые могут обратимо связывать O_2 , действуют каталитически [349].

Нишинага и сотрудники [159, 160] исследовали реакции оксигенированных комплексов кобальта с основаниями Шиффа, представляющие собой отдельные этапы механизма каталитического (катализатор — комплекс Co (II) с основанием Шиффа) селективного окисления органических молекул, играющих важную роль в биологических системах [160]. Такие соединения Co (II) проявляют диоксигеназный тип активности. К нему относятся избирательный оксигенолиз замещенных индолов и флавонолов (тип IIIB) и включение диклорородной группы в 2,6-ди-*трет*-бутилфенолы с образованием пероксохинолятных комплексов Co (III) (тип IIA). Возможен также монооксигеназный или фенолазный тип активности — селективное образование *n*-хинонов или бензохинонов из фенолов (тип IIIB). В результате изучения отдельных стадий каталитических процессов на примере реакций супероксидных комплексов $[Co^{III} (CN)_5 O_2]^{3-}$ и $[(3-MeOsalen) \times \times Co^{III} O_2]$ с фенолами и фенокисильными радикалами установлено [160], что роль оксигенированных комплексов кобальта заключается в активации субстрата и создании условий для избирательности реакций окисления. Достигается это путем образования интермедиата, содержащего оксигенированный комплекс и субстрат. Оксигенированный комплекс способен отщепить атом водорода и далее реагировать с фенокисильным радикалом [350].

Определена роль оксигенированных комплексов кобальта с диметилглиоксимом как активаторов кислорода в реакциях окисления гидрохинона, трифенилфосфина, гидразобензола и *n*-фенилендиамина (реакции типа IIIB) [188, 355]. Примерами каталитических процессов типа IIIB служат реакции окисления кислородом первичных и вторичных спиртов до альдегидов и кетонов в присутствии трифенилфосфина [336] и гидрохинона до бензохинона [337]. Катализаторами являются известный переносчик O_2 — комплекс кобальта с N, N'-*бис*-(салицилиден) этилендиамином (salen) и пиридином (L). В реакции образуются лабильные интермедиаты типа оксигенированный комплекс — субстрат, что видно из предполагаемой схемы (тип IIIB) [337]:



В работе [26] приведен краткий обзор результатов исследования каталитического действия комплексов кобальта и других переходных металлов с порфиринами, фталоцианинами, ацетилацетонатами в реакциях окисления с помощью O_2 различных субстратов. В качестве субстратов рассматриваются некоторые алифатические углеводороды, производные катехолов, гидразин, гидроксилламин, аскорбиновая кислота, цистеин. Полученные данные показывают, что протекающие процессы включают стадию образования оксигенированного комплекса, активирующего O_2 . Оксигенированный комплекс не является исходным реагентом, однако сложный механизм каталитических реакций включает отдельные стадии, относящиеся к процессам типа IIIB.

Многостадийные процессы селективного окисления кислородом, проходящие с образованием пероксидных комплексов *d*-переходных металлов [161], также представляют собой реакции типа IIБ.

Часто реакции окисления лиганда координированным кислородом, протекающие во внутренней сфере комплекса, — некаталитические процессы. Так, в комплексе $O_2CoCl_2L_3$ ($L = EtP(OEt)_2$) лиганд окисляется координированным кислородом [35]. Если в растворе содержится избыток лиганда, то процесс протекает в каталитическом режиме в соответствии с типом IIБ.

Анализ различных процессов с участием металлоферментов, в результате которых восстанавливается и расщепляется O_2 в живых организмах, выходит за рамки задач монографии. Следует только отметить, что каталитические реакции восстановления кислорода до оксидионов с участием диоксигеназ и монооксигеназ относятся к типу IIБ. Интересно, что природный переносчик O_2 — гемоглобин — в особых условиях под действием гемолитического реагента может функционировать как пероксидаза [352].

Таким образом, имеются экспериментальные подтверждения активации O_2 в координированном состоянии. Даже ограниченные данные по окислительно-восстановительной способности оксигенированных комплексов свидетельствуют о разнообразии механизмов этих процессов, что, по-видимому, обусловлено различной степенью активации координированного молекулярного кислорода.

Известны три возможные причины повышения реакционной способности координированного молекулярного кислорода. Первая из них — переход O_2 после координации из триплетного состояния в синглетное, что облегчает реакции с синглетными молекулами субстрата. Однако описан высокоспиновый комплекс $Ru(AsPh_3)_3Cl_2O_2$, который быстро реагирует с SO_2 [353]. Вторая причина заключается в одной или двухэлектронном внутримолекулярном восстановлении кислорода, третья — в связывании металлом кислорода и субстрата в один комплекс. Вторая и третья причины представляются наиболее существенными, поэтому мы привели возможные схемы активации молекулярного кислорода за счет переноса на него электронной плотности в процессе координации, а также отдельные примеры, подтверждающие важную роль координации субстрата у металла в каталитическом его окислении.

Реакции типа IIБ и IIIБ интересны для моделирования металлоферментной активности и для объяснения сложных механизмов окислительных гомогенно-каталитических процессов. Реакции типа IIА и IIIА иногда могут представлять собой начальные стадии каталитических процессов. В таких случаях цикл замыкается, если имеется подходящий субстрат-восстановитель. Реакции типа IIА и IIIА нежелательны при осуществлении транспорта O_2 , а также для реализации каталитических режимов окисления молекулярным кислородом.

Необходимыми условиями катализа реакций автоокисления служит восстановление координированного O_2 и центрального иона металла — комплексообразователя. Путей реакций, где эти условия соблюдаются, может быть несколько:

гомолитический разрыв связи кислород — кислород в координированной O_2 , образование реакционноспособных радикалов, приводящих к окислению субстрата (возможен и гетеролитический разрыв связи $O—O$), ион металла восстанавливается под действием субстрата; замещение в окисгенированном комплексе пероксид- или супероксид-иона и последующее раздельное восстановление иона металла и частиц O_2^- и O_2^{2-} субстратом-восстановителем;

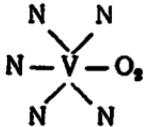
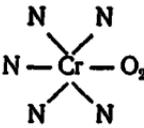
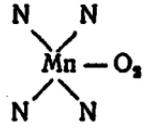
образование в комплексе многоцентровой MO металл — молекулярный кислород — восстановитель. В таком комплексе возможно осуществление переноса двух электронов.

По-видимому, многоэлектронные восстановители важны для реакций, протекающих по третьему пути, но не играют особой роли для процессов, протекающих по первому и второму путям.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П.1. Координационные соединения 3d-переходных металлов (кроме кобальта) с молекулярным кислородом

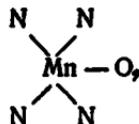
№ п/п	Комплекс или система, поглощающая O ₂	Возможный хромофор	Примечание	Ссылка
1	[Ti (ЭДТА · O ₂)] ⁿ⁻		Получены в результате реакции с кислородом пероксо- и супероксокомплексы; необратимое связывание	[196]
2	Ti (TRP) (F) · O ₂ , где TRP — ион тетрафенилпорфирина		Супероксо-комплекс	[197]
3	TiCl ₃ (поли-4-винилпиридин) · O ₂	—	Обнаружен интермедиат — супероксокомплекс Ti ⁴⁺ — O ₂ ⁻	[198]
4	Ti (III) + тартрат-ион + H ₂ O	—	Обнаружен интермедиат — супероксокомплекс	[199]
5	V(3,5-Ди-трет-бутилкатехол) ₂ · O ₂	—	Обратимо связывает O ₂ в растворах	[201]
6	V (Диметилфенилфосфин) (L) · O ₂ , где L — октагил-, мезо-тетрафенил-, мезо-тетра-м-толил-, мезо-тетра-п-толил-порфирины		Образуется супероксокомплекс как интермедиат при окислении твердых комплексов V (II) кислородом	[202]

№ п/п	Комплекс или система, поглощающая O ₂	Возможный хромофор	Примечание	Ссылка
7	V (N,N'-Этилен-бис-(салицилденимин)) · O ₂ ⁺ в пиридине		Кинетически и спектрофотометрически показано образование интермедата с O ₂	[200]
8	VCl ₃ + пиридин + O ₂	—	Есть указания, что в этой системе обратимо образуется кислородный аддукт	[203]
9	Cr (II) + H ₂ O + O ₂	Cr — O ₂ ²⁺	Спектрофотометрически показано образование относительно долгоживущего интермедата CrO ₂ ²⁺	[205]
10	Cr(O ₂)(TPP) (py)		Образуется при окислении твердого кристаллического комплекса	[204]
11	Mn (Тетрасульфоталоцианин) · O ₂		Образуется в растворе; выделен в твердом состоянии	[207, 211]
12	Mn (Фталоцианин) · O ₂	То же	Выделен в твердом состоянии; ν _{O-O} = 1075—1175 см ⁻¹	[206]

13 Mn (Октаэтилпорфирин) $\cdot O_2$ 

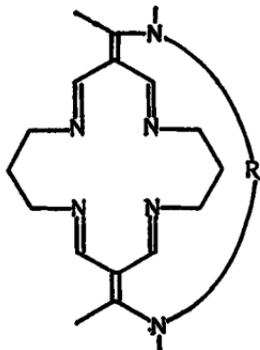
Получен в аргонной матрице при низких температурах;
 $\nu_{O-O} = 992-983 \text{ см}^{-1}$

[208]

14 Mn (*para*-Замещенные тетрафенилпорфирины) $\cdot O_2$ 

Обратимое связывание O_2 при низких температурах ($-79^\circ C$)

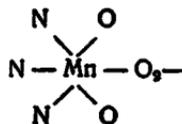
[212, 213]

15 $Mn(II) + L +$ диметилсульфоксид, где L —R — $(CH_2)_6$; *m*-ксилил

То же

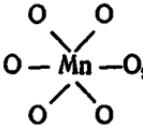
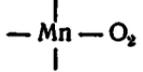
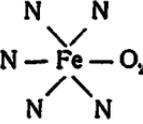
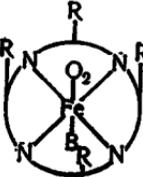
Необратимое связывание O_2

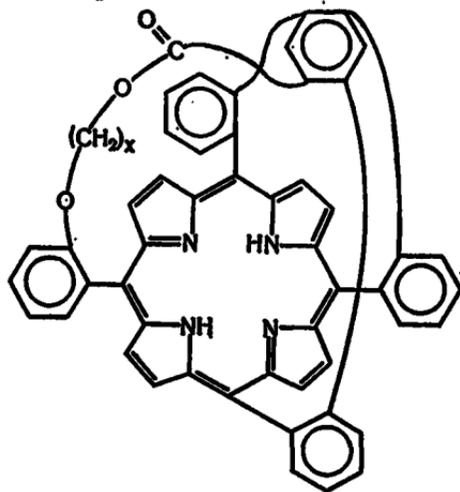
[214]

16 $Mn_2 (O_2) L_2$,
где L — основание Шиффа, образованное замещенным салициловым альдегидом и триамином

Разлагается при нагревании в вакууме с выделением O_2

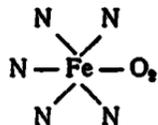
[215]

№ п/п	Комплекс или система, поглощающая O ₂	Возможный хромофор	Примечание	Ссылка
17	[Mn(ДТБСQ) ₂ (ДТВС)(ОН) ₂ · O ₂ ³⁻ , где ДТБСQ — 3,5-ди- <i>трет</i> -бутил- <i>о</i> -бензохинон, ДТВС — 3,5-ди- <i>трет</i> -бутилкатехол		Обратимо образуется в слабощелочном ацетонитриле	[218]
18	Mn(PR ₃) ₂ X ₂ · O ₂ , где PR ₃ — триалкил- и фенилдиалкилфосфины, X — ион галогена		Обратимо оксигенируются в апротонных растворителях в твердом состоянии	[219—221, 223, 224]
19	Fe (Тетрафенилпорфирин) В · O ₂ , где В — метилимидазол, пиридин		Оксигенируются при —79 °С	[28]
20	Fe [Пиррогем-N-(3-(1-имидазол)пропил)амид] · O ₂		Оксигенируется при —45 °С	[28]
21	Fe (мезо-Тетра (α,α,α,α-о-пивалоиламидо-фенил)порфирин) В · O ₂ , где В — метилимидазол, пиридин, их производные		Обратимо оксигенируются при комнатной температуре в неводных растворах и твердом состоянии	[24, 28, 226—228]

22 $\text{FeLB} \cdot \text{O}_2$, где L —

$x = 2; 3$; В — производные имидазола, пиридина и др.

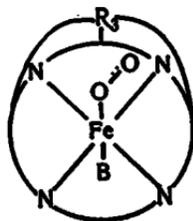
23 $\text{Fe}(\text{R-Тетрафенилпорфирин}) \text{В} \cdot \text{O}_2$,
где В — производные пиридина или
имидазола; R_2 — 1,3,5-(CH_2) $_x$ C(=O)NH,
 $x = 1-3$

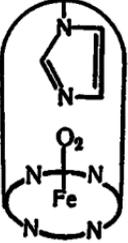
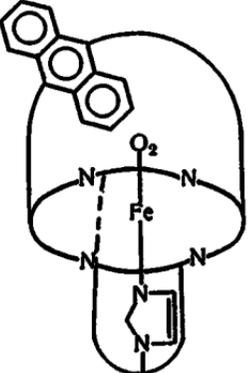
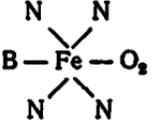
Обратно связывают O_2

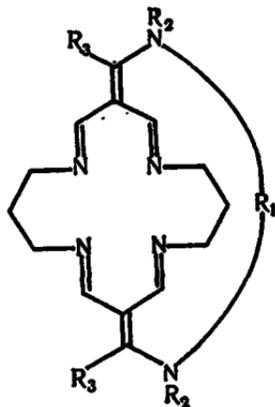
[28]

То же

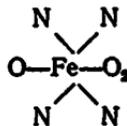
[228]



№ п/п	Комплекс или система, поглощающая O ₂	Возможный хромофор	Примечание	Ссылка
24	Fe(L) · O ₂ , где L — порфирин типа «корзина с ручкой»		Обратно связывают кислород	[229]
25	Fe(L) · O ₂ , где L — порфирины «двухкрышечные»		Обратно связывают O ₂ в мягких условиях	[230]
26	[Fe(L)B · O ₂] ²⁺ , где L —		Обратно оксигенируются в растворах ацетон — вода (3 : 1)	[236, 237]



R_1 — *m*-ксилил, R_2 — $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, бензил,
 R_3 — CH_3 , фенил, $(\text{CH}_2)_6$; В — 1-метил-
 имидазол, нон хлора



—

—

—

Обратно связывает O_2

[14]

Получено светло-красное соединение, не выделяющее O_2 в вакууме

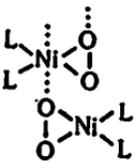
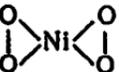
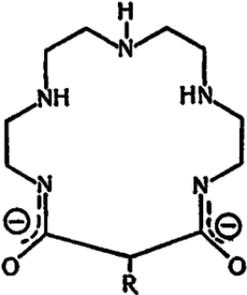
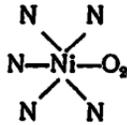
[14]

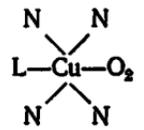
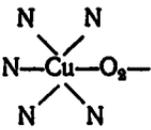
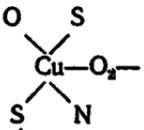
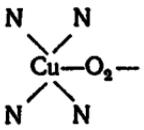
Интермедиаы в процессе окисления трифенилфосфина кислородом разлагаются при температуре выше -35°C

[14]

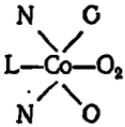
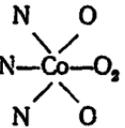
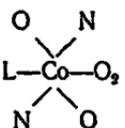
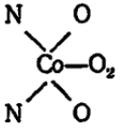
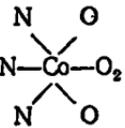
Предполагается образование интермедиаы в нейтральных растворах (рН 7—8); $\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$

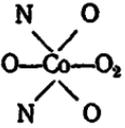
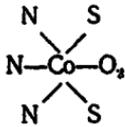
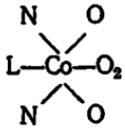
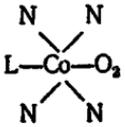
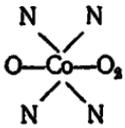
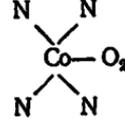
[14]

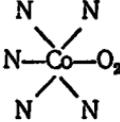
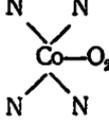
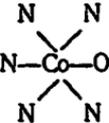
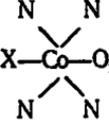
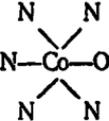
№ п/п	Комплекс или система, поглощающая O ₂	Возможный хромофор	Примечание	Ссылка
31	Ni (трет-БутилNC) ₂ · O ₂		Выделены в твердом состоянии; при нагревании до 60 °С в вакууме O ₂ не выделяется	[14]
32	Ni (Циклогексил NC) ₂ · O ₂	То же	То же	[14]
33	O ₂ · Ni (0) · O ₂		Получены конденсацией атомов Ni на кислородной матрице при 4,2—10 К	[14]
34	Ni (L) · O ₂ , где L — 		Обратимо связывает O ₂ в водном растворе	[253]

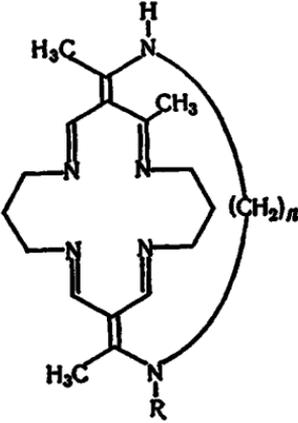
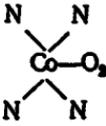
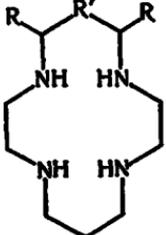
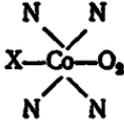
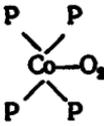
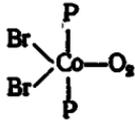
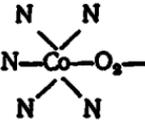
35	$R - H, CH_2C_6H_5$ Cu (Тетраглицин) $\cdot O_2$		Предполагается образование в качестве интермедиата; $\lambda_{max} \sim 350$ нм	[14]
36	Cu_2 (бис-2,6-[1-(2-Импазол-4-илэтилимино)этил]пиридин) $_2 \cdot O_2$		Обратимо связывает O_2 в растворах и в мягких условиях	[258]
37	$[Cu_2$ (1,4-бис-(1-Окси-4,10-дитиа-7-азациклододекан-7-илметил)бензол) $\cdot O_2]$ $[BF_4]_2$		Обратимо связывает O_2 в твердом состоянии	[256]
38	$Cu_4Cl_4L_2 \cdot O_2$, где L — пиридин, 4-пиколин, 2,4-лутидин, 2,2-дипиридил	—	Образуется путем связывания O_2 комплексом в эфирной суспензии	[257]
39	$[Cu$ (tet $\cdot b$) $O_2]^+$		Образуется в растворе ДМСО из соответствующего комплекса и супероксид-иона; O_2 выделяется из комплекса в атмосфере аргона	[259]

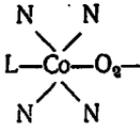
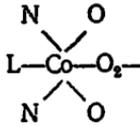
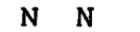
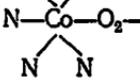
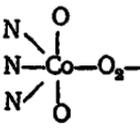
Т а б л и ц а П.2. Координационные соединения Со (II) с молекулярным кислородом

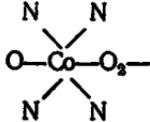
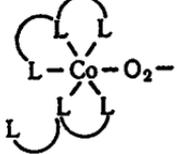
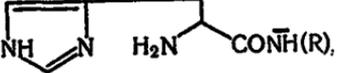
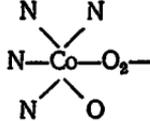
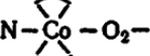
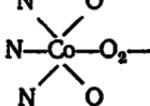
№ п/п	Комплекс	Хромофор	Ссылка
$M : O_2 = 1 : 1$			
1	Со [N,N'-Этилен-бис-(R-салицил-иденимин) L] · O ₂ , где L — пиридин, диметил-формаид, диметилсульфоксид, имидазол, хинолин, 3-пиколин, 2-пиколин, 4-пиколин, 2,6-лутидин; R — H, OCH ₃		[90—95, 147].
2	Со (Ди- <i>n</i> -пропиламин-бис-салицилиденимин) · O ₂		[94, 95]
3	Со [(R-Салицилальдегидимин) ₂] · O ₂ , где R — H, 2-CH ₃ , 2,4-CH ₃ , 2,4,6-CH ₃ , 4-OCH ₃ , 2-OCH ₃ ; растворители — пиридин, диметилформаид		[96, 97]
4	Со (N,N'-Этилен-бис-(ванилаллимин)) · O ₂	То же	[96, 97]
5	Со (N,N'-Пропилен-бис-(ванилаллимин)) · O ₂	» »	[96, 97]
6	Со (N,N'-Фенилен-бис-(ванилаллимин)) · O ₂	» »	[97]
7	СоL · O ₂ , где L — основания Шиффа с различными заместителями		[182, 183]
8	Со (Салицилальдегид-1,2-дифенил-этилендинимин) ру · O ₂		[135]
9	Со (Салицилальдегидциклогексил- <i>m</i> -диамин) ру · O ₂	То же	[135]
10	Со (Глицинат) ₂ (имидазол) · O ₂	» »	[29, 32, 35, 80]
11	Со (Аланинат) ₂ (имидазол) · O ₂	» »	[29, 32, 35, 80]
12	Со (Норвалинат) ₂ (имидазол) · O ₂	» »	[29, 32, 35, 80]
13	Со (Аминобутират) ₂ (имидазол) · O ₂	» »	[29, 32, 35, 80]
14	Со (Норлейцинат) ₂ (имидазол) · O ₂	» »	[29, 32, 35, 80]

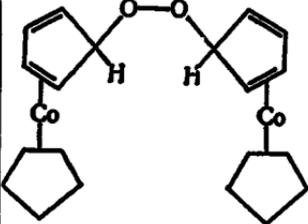
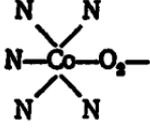
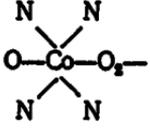
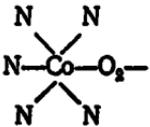
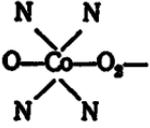
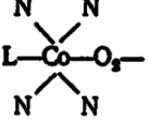
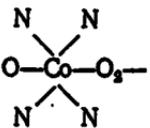
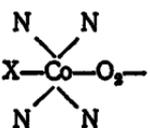
№ п/п	Комплекс	Хромофор	Ссылка
15	Со (Серинат) ₂ (имидазол) · O ₂	То же	[29, 32, 35, 80]
16	Со (Саркозинат) ₂ (имидазол) · O ₂	» »	[29, 32, 35, 80]
17	Со (Пролинат) ₂ (имидазол) · O ₂	» »	[29, 32, 35, 80]
18	Со (Глутаминат) ₂ (имидазол) · O ₂	» »	[29, 32, 35, 80]
19	Со (Аспарагинат) ₂ (имидазол) · O ₂	» »	[29, 32, 35, 80]
20	СоLO ₂ , где L — пятидентатное основание Шиффа, содержащее дополнительную фенольную группу		[187]
21	СоL · O ₂ , где L — тетрадентатное основание Шиффа, содержащее тиогруппы		[190, 192, 194]
22	Со (N,N'-Фенилен-бис-(салицил-алимин)) · O ₂	—	[97]
23	Со (N,N'-Этилен-бис-(ацетилацетонимин) L) · O ₂ , где L — диметилформамид, пиридин, 4-NH ₂ py, 4-CH ₃ py, 4-CNpy		[28, 90, 93, 98, 99]
24	Со (N,N'-Этилен-бис-(бензоилацетонимин) py) · O ₂	—	[100]
25	Со (α,β,γ,δ-Тетра(п-ОСН ₃ -фенил)порфинато-ион) L · O ₂ , где L — py, 3,4-лутидин, n-гексиламин		[101]
26	Со (бис-(α,α'-Дипиридил) (H ₂ O)) · O ₂		[102]
27	Кобальтоглобин · (O ₂) ₄	—	[26]
28	Витамин В _{12r} · O ₂	—	[26, 103]
29	Со (Тетрасульфоталацианин) · O ₂		[104, 105]

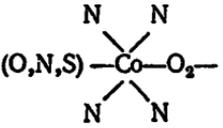
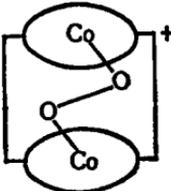
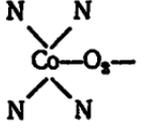
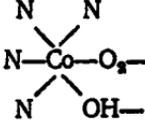
№ п/п	Комплексы	Хромофор	Ссылка
30	Кобальтгемоцианин	—	[195]
31	Со (Тetra-($\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -о-пivalамидо-фенил)порфирин) (Me-Im) \cdot O ₂		[133]
32	Со {5-[2-(4-(3-Пиридилкарбамид)- <i>n</i> -бутоксифенил)-10,15,20-триптолилпорфирин]} \cdot O ₂		[136]
33	Со{5-[2-(3-Пиридил)пропоксил]-фенил-10,15,20-триптолилпорфирин} \cdot O ₂	То же	[136]
34	Со [(CN) ₅ \cdot O ₂] ³⁻		[145]
35	Со (N,N'-Диметилэтилендиамин) ₂ X \cdot O ₂ ⁿ⁺		[28]
36	Co (Гистидин) (цАМФ) \cdot O ₂	—	[146]
37	Со (1,4,8,11-Тетраазациклотетрадекан-5,7,-дион) X \cdot O ₂ , где X — пиридин, имидазол, лутидин		[168]
38	[Со (Me ₆ td) (имидазол) \cdot O ₂] ²⁺ , где Me ₆ td — 5,7,7,12,14,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадека-4,11-диен	То же	[171]
39	[Со (Me ₆ tet- <i>b</i>) (3-бромпиридин) \cdot O ₂] ²⁺ , где Me ₆ tet- <i>b</i> — 5,7,7,12,14,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадекан	» »	[172]
40	CoL (py) \cdot O ₂ , где L — 7,8,15,16,17,18-гексагидро-3,12-динитробензо[<i>e</i> , <i>m</i>] [1,4,8,11] тетраазациклотетрадецин	» »	[176]

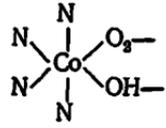
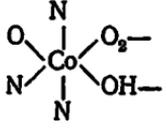
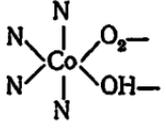
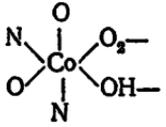
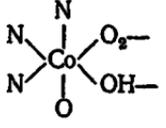
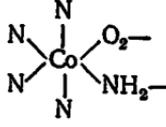
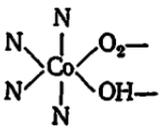
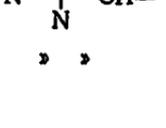
№ п/п	Комплекс	Хромофор	Ссылка
41	$[\text{CoL} \cdot \text{O}_2]^{2+}$, где L —  $n = 4, 5, 6$		[177]
42	$[\text{CoL}(\text{X}) \cdot \text{O}_2]^{n+}$, где L — 		[178]
43	$[\text{Co}(\text{cis}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}=\text{CHP} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{cis}-1,2\text{-bis}(\text{дифенилфосфино)этилен})_2 \cdot \text{O}_2]^{+}$		[106]
44	$[\text{CoBr}_2\text{L}_2 \cdot \text{O}_2]$, где L — PMePh_2 , PMe_2Ph , PMe		[193]
$\text{M} : \text{O}_2 = 2 : 1$			
45	$\mu\text{-O}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]_2^{4+}$		[18, 28]

№ п/п	Комплекс	Хромофор	Ссылка
46	$\mu\text{-O}_2 [\text{CoL}_1\text{L}_2]_2^{4+}$, где L_1 — диэтилентриамин, триметилендиамин, 1,2-пропи- лендиамин, аммиак, этилен- диамин, фенантролин, дипи- ридил; L_2 — диэтилентри- амин, этилендиамин, <i>трис</i> - (2-аминоэтил)амин, триэти- лентетрамин, 2,2',2''-терпири- дин	То же	[18, 28, 190]
47	$\mu\text{-O}_2 [\text{Co} (\text{Тетраэтиленпентамин})]_2^{4+}$	» »	[18, 28, 107]
48	$\mu\text{-O}_2 [\text{Co} (\text{Диметилглиоксим } \text{L})_2]$, где L — py , $\text{N} (\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P} (\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{As} (\text{C}_6\text{H}_5)_3$		[103]
49	$\mu\text{-O}_2 [\text{Co} (1,4,8,11\text{-Тетраазацикло-}$ $\text{тетрадекан}) \text{L}]_2^{n+}$, где L — Cl^- , NO_2^- , NCS^- , H_2O	То же	[109]
50	$\{\mu\text{-O}_2 [\text{Co-N,N' \text{-Этилен-бис-} (R, R' \text{-}$ $\text{салицилиденимин}) \text{L}]_2\}^{n+}$, где $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$ (сален), L — DMF , DMSO , py , SCN^- , N_3^- , CH_3COO^- ; $\text{R} = \text{OCH}_3$, $\text{R}' = \text{H}$, $\text{L} = \text{DMSO}$, py ; $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{Cl}$, $\text{L} = \text{DMSO}$, py		[94, 110]
51	$\mu\text{-O}_2 [\text{Co} (\text{NH}_3)_2 \text{en}_2]_2 (\text{SCN})_4$		[111]
52	$\mu\text{-O}_2 [\text{Co} (\text{NH}_3)_2 \text{L}]_2 (\text{SCN})_4$, где L — триэтилететрамин, три(2-аминоэтил)амин		[111]
53	$\mu\text{-O}_2 [\text{Co} (\text{Триэтиленпентамин})]_2 \cdot$ $\cdot (\text{SCN})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	То же	[111]
54	$\{\mu\text{-O}_2 [\text{Co} (\text{H}_2\text{L})]_2\}^{8-}$, где H_2L — N,N,N''N'''' -ди- глицилэтилендиаминтетраук- сусная кислота	» »	[112]
55	$\{\mu\text{-O}_2 [\text{Co-1,9-бис-(2-Гидрокси-}$ $\text{фенил)-2,5,8-триазонан}]_2\}^{3+}$		[14]

№ п/п	Комплекс	Хромофор	Ссылка
56	$\mu\text{-O}_2 [\text{Co} (\text{Орнитин})_2]_2$		[113]
57	$\mu\text{-O}_2 [\text{Co} (2,4\text{-Диаминобутират})_2]_2$	То же	[113]
58	$\mu\text{-O}_2 [\text{Co} (\text{Лизин})_2]_2$	« »	[113]
59	$\mu\text{-O}_2 [\text{Co} (\text{L-2,3-Диаминопропионат})_2]_2$	» »	[130]
60	$\mu\text{-O}_2 [\text{Co} (\text{Глицилглицинамид})_2]_2^{4-}$		[114]
61	$\mu\text{-O}_2 [\text{Co} (\text{Глицилглицин})_2]_2^{4-}$	То же	[114]
62	$\mu\text{-O}_2 [\text{Co} (\text{Гистидинамид})_2]_2$	» »	[114]
63		» »	[114, 191]
64	$\text{O}_2 [\text{Co} (\text{Гистидин})_2]_2$		[14, 18, 28]
65	$\{\mu\text{-O}_2 [\text{Co} (\text{Трипептид})_2]_2\}^{n+}$, где трипептид — глицилглицилглицин, L-аланилглицилглицин, глицилглицил-D-лейцин, L-аланил-L-аланил-L-аланин	—	[14]
66	$\mu\text{-O}_2 [\text{Co} (\text{S}) \text{аланин}_3 \cdot \text{B}]_2$, где B — имидазол, пиридин		[115]
67	$\mu\text{-O}_2 [\text{Co} (\text{Имидазол}) (\text{глицин})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		[32]

№ п/п	Комплекс	Хромофор	Ссылка
68	$\mu\text{-O}_2 [\text{Co} (\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2$		[14]
69	$[\mu\text{-O}_2 (\text{NC})_3 \text{Co}]_2^{6-}$		[14, 18]
70	$[\mu\text{-O}_2 \{\text{Co} (\text{Фенантролин}) (\text{ион дипептида})\}_2]^{n+}$	—	[155, 156]
71	$[\mu\text{-O}_2 \{\text{CoX} (\text{Me}_3\text{ttd})_2\}]^{n+}$, где X — H_2O , SCN^- , Me_3ttd — 5,12-диметил-1,4,8,11-тетрааза- циклотетрадека-4,11-диен		[169, 172]
72	$[\mu\text{-O}_2 \text{CoL}_1\text{L}_2]^{n+}$, где L_1 — 1,4-бис-(бис-(2-ами- ноэтил)аминноэтил)бензол, L_2 — этилендиамин или нон глицина		[170]
73	$[\mu\text{-O}_2 \{\text{Co} (\text{H}_2\text{O}) \text{Me}_3\text{ttd}\}_2]^{4+}$		[173]
74	$[\mu\text{-O}_2 \{\text{Co} (\text{X}) \text{Me}_3\text{ttd}\}_2]^{n+}$, где X — H_2O , пиридин, имидазол, аммиак, цианид		[174, 175]
75	$[\mu\text{-O}_2 \{\text{Co} (\text{H}_2\text{O}) \text{Me}_3\text{tet}\}_2]^{4+}$		[174, 175]
76	$[\mu\text{-O}_2 \{\text{CoL} (\text{X})\}_2]^{n+}$, где L — 16-членные цикличе- ские пентамины, 14-членные 5,7-диоксо-1,4,8,11-тетрамины		[178, 179]

№ п/п	Комплексы	Хромофор	Ссылка
77	$[\mu-O_2 Co_2 L_2]^{n+}$, где L — 1,4,10,13-тетрааза-7-оксотридекан, 1,4,10,13-тетрааза-7-тиатридекан, 1,9-бис-(2-пиридил)-2,8-диаза-5-тианонан, серосодержащие макроциклы, образованные полиаминами	 $(O,N,S) \begin{array}{c} N \quad N \\ \diagdown \quad / \\ Co-O_2- \\ / \quad \diagdown \\ N \quad N \end{array}$	[138, 142]
78	$[\mu-O_2 \cdot Co_2 L]^{n+}$, где L — двуциклический порфирин типа «face to face»		[186]
80	$[\mu-O_2 \{Co(1,2-Фенилендиамин)_2\}_2]^{4+}$		[188]
81	$[\mu-O_2(OH) \{Co en_2\}_2]^{3+}$		[107, 118—120]
82	$[\mu-O_2(OH) \{Co(Диэтилентриамин)_2\}_2]^{3+}$	То же	[14, 18]
83	$[\mu-O_2(OH) \{Co(Триэтилентетрамин)_2\}_2]^{3+}$	» »	[14, 18, 120]
84	$[\mu-O_2 OH (CoL_2)_2] (SCN)_3 H_2O$, где L — en ₂ , триэтилентетрамин, три(2-аминоэтил)амин	» »	[111]
85	$[\mu-O_2, OH \{Co-N,N'-бис-(4,5-Имидазолилметил)этилендиамин\}_2]^{3+}$	» »	[14]
86	$[\mu-O_2, OH \{CoN-(2-Пиколилэтилендиамин)_2\}_2]^{3+}$	» »	[14]
87	$[\mu-O_2, OH \{CoN(2-Пиколиллоксамид)_2\}_2]^{3+}$	» »	[14]
88	$[\mu-O_2, (OH) \{CoL\}_2]^{3+}$, где L — 1,6-бис-(2-пиридил)-2,5-диазагексан	» »	[14]
89	1-(2-пиридил)-6-(2-гидрокси-фенил)-2,5-диазагексан	» »	[14]

№ п/п	Комплекс	Хромофор	Ссылки
90	1,6-бис-(2-гидроксифенил)- 2,5-триазагексан		[14] [14]
91	[$\mu\text{-O}_2\text{,OH} \{ \text{Co-1,8-Диамино-3,6-дизаоктан} \}_2 \}^{3+}$	То же	
92	[$\mu\text{-O}_2(\text{OH}) \{ \text{Co-(Глицинамид)}_2 \}_2 \}^{-}$	» »	[14]
93	[$\mu\text{-O}_2\text{,OH} \{ \text{Co-(4,7-Диметил-1,4,7,10-тетраазадекан)} \}_2 \}^{3+}$	» »	[184]
94	[$\mu\text{-O}_2\text{,OH} \{ \text{CoL}_1\text{L}_2 \}_2 \}^{n+}$, где L_1 — фенантролин или о дипиридил; L_2 — ионы амин- кислот		[152—154]
95	[$\mu\text{-O}_2\text{,OH} \{ \text{Co (Гистамин)}_2 \}_2 \}^{3+}$		[18]
96	[$\mu\text{-O}_2\text{,OH} \{ \text{CoL}_2 \}_2 \}^{-}$, где L— N,N'-этилендиамин- диуксусная кислота		[137]
97	N,N-этилендиаминдиуксусная кислота	То же	[137]
98	N,N-бис-(2-аминоэтил)глицин	—	[137]
99	диэтилентриамин-N-уксусная кислота		[137]
100	[$\mu\text{-O}_2\text{,NH}_2 \{ \text{CoL}_n \}_2 \}^{3+}$, где L — аммиак, этиленди- амин, триэтилентетрамин, трис-(2-аминоэтил)амин, фенантролин, дипиридил; $n = 1, 2, 3, 4$.		[18, 28]
101	[$\mu\text{-O}_2\text{,OH} \{ \text{CoL} \}_2 \}^{2+}$, где L — 1,4,7,10-тетраазацик- лододекан и -тетрадекан		[178, 180]
102	[$\mu\text{-O}_2\text{,OH} \{ \text{Co (phen)}_2 \}_2 \}^{3+}$		[148, 149]
103	[$\mu\text{-O}_2\text{,OH} \{ \text{Co (dipy)}_2 \}_2 \}^{3+}$	» »	[151]

1. *Bennett L. E.* Metalloprotein redox reactions in inorganic chemistry // *Progr. Inorg Chem.*— 1973.— 18.— P. 1—176.
2. *McCord J. M., Fridovich J.* Superoxide dismutase // *J. Biol. Chem.*— 1969.— 244, N 22.— P. 6049—6055.
3. *Ballou D., Palmer L., Massey V.* Direct demonstration of superoxide anion production during the oxidation of reduced iron-sulphur proteins with oxygen // *Biochem. and Biophys. Res. Commun.*— 1969.— 36, N. 6.— P. 898—904.
4. *Orne-Johnson W. H., Beinert H.* Formation of superoxide anion radical during the reaction of reduced iron-sulphur proteins with oxygen // *Ibid.*— P. 905—911.
5. *Keele B. B., McCord J. M., Fridovich J.* Superoxide dismutase from *Escherichia coli* B // *J. Biol. Chem.*— 1970.— 245, N 22.— P. 6176—6180.
6. *Vogt L. H., Faigenbaum H. M., Wiberley S. E.* Synthetic reversible oxygen-carrying chelates // *Chem. Revs.*— 1963.— 63, N 3.— P. 269—277.
7. *Martell A. E., Calvin M.* Chemistry of metal chelate compounds.— New York : Prentice Hall Inc., 1953.— 336 p.
8. *Байер Е., Шретцман П.* Обратимое присоединение кислорода комплексами металлов // Структура и связь.— М. : Мир, 1969.— Т. 2.— С. 279—346.
9. *Connor J. A., Ebsworth E. A.* Peroxy compounds of transition metals // *Adv. Inorg. Chem. and Radiochem.*— 1964.— 6. P. 279—381.
10. *Sykes A. L., Weil J. A.* The formation, structure and reactions of binuclear complexes of cobalt // *Progr. Inorg. Chem.*— 1970.— 13.— P. 1—106.
11. *Wilkins R.* Uptake of oxygen by cobalt (II) complexes in solution // *Adv. Chem. Ser.*— 1971.— 100, N 3.— P. 111—134.
12. *Choy V. J., O'Connor C. J.* Chelating dioxygen compounds of the platinum metals // *Coord. Chem. Revs.*— 1972/73.— 9, N 1/2.— P. 145—170.
13. *Valentine J.* The dioxygen ligand in mononuclear group VIII transition metal complexes // *Chem. Revs.*— 1973.— 73, N 3.— P. 235—246.
14. *Братушко Ю. И., Яцимирский К. Б.* Координационные соединения 3d-переходных металлов с молекулярным кислородом // *Успехи химии координационных соединений.*— Киев : Наук. думка, 1975.— С. 7—71.
15. *Савицкий А. В., Нелюбин В. И.* Активация молекулярного кислорода при взаимодействии с комплексами переходных металлов // *Успехи химии.*— 1975.— 44, № 2.— С 214—235.
16. *Klevan L., Peone J., Madan S. K.* Molecular oxygen adducts of transition metal complexes. Structure and mechanism // *J. Chem. Educ.*— 1973.— 50, N 10.— P. 670—675.
17. *Heurici-Olive, Olive S.* Kinetic and magnetic moments on the radical decomposition of a cobalt oxygen carriers // *Macromol. Chem.*— 1976.— 177, N 11.— P. 1003—1012.
18. *McLendon G., Martell A. E.* Inorganic oxygen carriers as models for biological systems // *Coord. Chem. Revs.*— 1976.— 19, N 1.— P. 1—39.
19. *Vaska L.* Dioxygen-metal complexes: toward a unified view // *Accounts Chem. Res.*— 1976.— 9, N 5.— P. 175—183.
20. *Erskine R. W., Field B. O.* Reversible oxygenation // *Struct. and Bond.*— 1976.— 28.— P. 1—50.
21. *Lever A. B. P., Gray H. B.* Electronic spectra of metal-dioxygen complexes // *Accounts Chem. Res.*— 1978.— 11, N 9.— 348—355.

22. *Lever A. B. P.* The charge transfer electronic spectra of dioxigen containing metal complexes // *J. Mol. Struct.*— 1980.— 59, N 2.— P. 123—135.
23. *Братушко Ю. И.* Электронная структура и реакционная способность комплексов переходных металлов с молекулярным кислородом // Биологические аспекты координационной химии.— Киев : Наук. думка, 1979.— С. 27—62.
24. *Collman J. P.* Synthetic models for the oxygen-binding hemoproteins // *Accounts. Chem. Res.*— 1977.— 10, N 7.— 265—272.
25. *Coleman W. M., Taylor L. T.* Dioxigen reactivity-structure correlations in manganese (II) complexes // *Coord. Chem. Revs.*— 1980.— 32, N 1.— P. 1—31.
26. *Smith T. D., Pilbrow J. R.* Recent developments in the studies of molecular oxygen adducts of cobalt (II) compounds and related systems // *Ibid.*— 1981.— 39, N 3.— P. 295—383.
27. *Singh R., Subramanian J.* Synthetic oxygen carriers // *J. Sci. and Ind. Res.*— 1981.— 40, N 1.— P. 24—33.
28. *Jones R. D., Summerville D. A., Basolo F.* Synthetic oxygen carriers related to biological systems // *Chem. Revs.*— 1979.— 79, N 2.— P. 139—179.
29. Синтез и исследование методом рентгеноэлектронной спектроскопии кислородных комплексов кобальта, содержащих аминокислоту и имидазол / К. Б. Яцимирский, В. В. Немошкаленко, В. Г. Алешин, Ю. И. Братушко и др. // Теорет. и эксперим. химия.— 1977.— 13, № 1.— С. 22—29.
30. *Яцимирский К. Б., Братушко Ю. И., Зацны И. Л.* Гомогенный катализ L-гистидинатом кобальта (II) реакций окисления молекулярным кислородом сульфита и гистидината марганца (II) в водных растворах // Докл. АН СССР.— 1977.— 232, № 2.— С. 346—349.
31. *Яцимирский К. Б., Братушко Ю. И., Зацны И. Л.* Реакционная способность дивалентных аминокислотных комплексов кобальта (II) с молекулярным кислородом // Там же.— 1975.— 225, № 3.— С. 590—592.
32. *New Co (II) complexes, reversibly binding oxygen in aqueous solution* // *B. Jezowska-Trzebiatowska, A. Vogt, H. Kozlowski et al.* // *Bull. Acad. pol. sci. Ser. chim.* 1972.— 20, N 3.— P. 187—192.
33. *Michaelidis M., Martin R. B.* Oxygenation and oxidation of cobalt (II). Chelates of amines, amino acids, and dipeptides // *J. Amer. Chem. Soc.*— 1969.— 91, N 17.— P. 4683—4689.
34. *Yatsimirskii K. B., Bratushko Yu. I., Satsny I. L.* Reactivity of dioxigen coordinated by aminoacid cobalt (II) complexes // *Proc. XVIII Int. Conf. Coord. Chem.*— San Paulo, 1977.— P. 41.
35. *Братушко Ю. И., Мельникова Н. Г.* Получение и свойства аминокислотноимидазольных комплексов кобальта с молекулярным кислородом // Журн. неорганич. химии.— 1981.— 26, № 11.— с. 3007—3013.
36. *Яцимирский К. Б.* Введение в бионеорганическую химию.— Киев : Наук. думка, 1976.— 92 с.
37. *Electronic structure of the simple symmetric diatomic molecules. I. Dioxigen molecule* // *M. Kotani, Y. Mizuno, K. Kayama, E. Ishiguro* // *J. Phys. Soc. Jap.*— 1957.— 12, N 4.— P. 707—712.
38. *Meckler O.* Electronic energy levels of molecular oxygen // *J. Chem. Phys.*— 1953.— 21, N 10.— P. 1750—1761.
39. *Pople G. A., Beverige D. L.* Approximate molecular orbital theory.— New York : McGraw-Hill, 1970.— 88 p.
40. *Слатер Д.* Электронная структура молекул.— М. : Мир, 1965.— 586 с.
41. *Chatt J., Duncanson L. A.* Olefin coordination compounds. Pt III. Infrared spectra and structure: attempted preparation of — acetylene complexes // *J. Chem. Soc.*— 1963.— N 10.— P. 2939—2947.
42. *McGinnety J. A., Doedens R. J., Ibers G. A.* Structure of $\text{IrO}_2 \cdot (\text{CO}) [\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2 \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$ the oxygen adduct of a synthetic irreversible molecular oxygen carrier // *Inorg. Chem.*— 1967.— 6, N 12.— P. 2243—2250.
43. *McGinnety J. A., Doedens R. J., Ibers G. A.* Structural aspects of reversible molecular oxygen uptake // *Science.*— 1967.— 155, N 3763.— P. 709—710.
44. *Уго Р.* Координация и хемосорбция — новый вид фотохимического возбуждения : V Междунар. конгр. по катализу.— Новосибирск : Ин-т катализа СО АН СССР, 1973.— 30 с.

45. *Комтон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия.— М. : Мир, 1969.— Т. 2. 494 с.
46. *Ellison F. O., Shull H.* Molecular calculation. 1. LCAO MO selfconsistent field Treatment of the ground state of H₂O // *J. Chem. Phys.*— 1955.— 23, N 12.— P. 2348—2357.
47. *Мартелл А. Е., Такуи Хан М. М.* Катализ ионами металлов реакций молекулярного кислорода // *Неорганическая биохимия.*— М. : Мир, 1978.— Т. 2.— С. 53—93.
48. *Fridowich J.* The biology of oxygen radical // *Science.*— 1978.— 201, N 4359.— P. 875—880.
49. *Чаркин О. П., Дяткина М. Е.* Строение молекул и квантовая химия.— Киев : Наук. думка, 1970.— 163 с.
50. *Tashkova K., Andreev A.* Co (II) phtalocyanine complex with pyridine bounded to silica and its saturation with oxygen // *Inorg. chim. acta.*— 1984.— 84, N 1.— P. 31—34.
51. *Zerner M., Gouterman M., Kobayashi H.* Porphyrins. VIII. Extended Hueckel calculation on Fe complexes // *Theor. chim. acta.*— 1966.— 4, N 1.— P. 44—63.
52. *Halton M. P.* SCC-FH-MO calculations on the bonding and electric field gradient in Oxyhemoglobin and other hame derivatives // *Ibid.*— 1972.— 24, N 1.— P. 89—98.
53. *Halton M. P.* MO calculations on nitrosyl and carbon monoxide adducts of hemoglobin and coboglobin // *Inorg. chim. acta.*— 1974.— 8, N 2.— P. 131—142.
54. *Hyla-Kryspin J., Natkaniec L., Jezowska-Trzebiatowska B.* The electronic structure of the [(NH₃)₅CoO₂Co(NH₃)₅]¹⁵⁺ ion // *Chem. Phys. Lett.*— 1975.— 35, N 3.— P. 311—315.
55. *Heitler-London* calculation on the bonding of oxygen to hemoglobin. 1. Singlet States in the case of O=O axis parallel to heme plane / Y. Seno, J. Otsuka, O. Matsoka, N. Fuchikami // *J. Phys. Soc. Jap.*— 1972.— 33, N 6.— P. 1645—1660.
56. *Goddard W. A., Olafson B. D.* Ab initio GVB-CI calculation for FeO₂ unit with the bent and perpendicular structure // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.*— 1975.— 72, N 10.— P. 2335—2339.
57. *Dedieu A., Veillard A.* Electronic aspects of dioxygen binding to cobalt-Schiff-base-complexes // *Theor. chim. acta.*— 1975.— 36, N 4.— P. 231—235.
58. *Boon-Keng T., Wai-Kee L.* Linear, bent and triangular M—O₂ bonding in some dioxygen complexes of cobalt // *Inorg. Chem.*— 1976.— 15, N 8.— P. 2005—2008.
59. *Братушко Ю. И., Назаренко Ю. П.* Расчет электронного строения комплексов 3d-переходных металлов с молекулярным кислородом // *Теорет. и эксперим. химия.*— 1974.— 10, № 1.— С. 36—43.
60. *Братушко Ю. И.* Расчет способа координации молекулярного кислорода у атома металла в комплексах MO₂ и M(O₂)₂ расширенным методом Хюккеля // *Там же.*— 1975.— 11, с. 462—469.
61. *Ochiat E. I.* Bioinorganic chemistry of oxygen // *J. Inorg. and Nucl. Chem.*— 1975.— 37, N 6.— P. 1503—1509.
62. *Hanson L.* Axial ligand effects on iron and manganese porphyrins: extended Huckel calculations of Cyt-P450 analogs and of O₂ binding to iron and manganese // *Int. J. Quant. Chem.*— 1979.— 6, N 1.— P. 73—87.
63. *Hanson L. K., Hoffman B. M.* Griffith model bonding in dioxygen complexes of manganese porphyrins // *J. Amer. Chem. Soc.*— 1980.— 102, N 14.— P. 4602—4609.
64. *Blyholder G., Head J., Ruetle F.* Semiempirical calculation of iron-oxygen interaction // *Inorg. Chem.*— 1982.— 21, N 4.— P. 1539—1545.
65. *Boča R.* Molecular orbital study of coordination dioxygen. 4. Dioxygen activation of amine complexes of the first row transition metals // *J. Mol. Catal.*— 1981.— 10, N 2.— P. 187—194.
66. *Boča R.* Molecular orbital study of coordinated dioxygen. 5. Catalytic oxydation of toluene on cobalt-dioxygen complexes // *Ibid.*— 12, N 3.— P. 351—358.
67. *Boča R.* Molecular orbital study of coordinated dioxygen. 6. Axial base influence on iron-dioxygen bonding // *Ibid.*— 1982.— 14, N 3.— P. 307—312.
68. *Boča R.* Molecular orbital study of coordinated dioxygen. 7. Dioxygen activation on cyanate complexes of Mn, Fe, Co, Ni and Cu // *Ibid.*— P. 313—322.

69. *Tashkova K. A., Andreev A.* Interaction of oxygen with complex of cobalt (II) bisalicylal-o-phenylenediamine with pyridine fixed on the surface of silica // *J. Mol. Struct.*—1984.—115, N 1.— P. 55—58.
70. *Boča R.* Molecular orbital study of coordinated dioxygen. 8. Dioxygen activation on aqua complexes of Mn, Fe, Co, Ni, Cu // *J. Mol. Catal.*—1983.—18, N 1.— P. 41—47.
71. *Rohmer M. M., Dedieu A., Veillard A.* End-on versus sid-on coordination of dioxygen model "ab initio" calculations for adducts of Co(acacen) // *Theor. chim. acta.* 1975.—39, N 3.— P. 189—195.
72. *Dedieu A., Rohmar M. M., Veillard A.* Binding of dioxygen to metal complexes. The oxygen adduct of Co(acacen) // *J. Amer. Chem. Soc.*—1976.—98, N 19.— P. 5789—5800.
73. *Oxygen binding to iron porphyrins. An "ab initio" calculation* // A. Dedieu, M. M. Rohmar, M. Benard, A. Veillard // *Ibid.*— N 12.— P. 3717—3718.
74. *The nature of oxygen binding in heme models* / A. Dedieu, M. M. Rohmer, H. Veillard, A. Veillard // *Bull. Soc. chim. belg.*—1976.—85, N 12.— P. 953—962.
75. *Loew G. H., Kirchner K. F.* Semiempirical calculation of model oxyheme variation of calculated electromagnetic properties with electronic configuration and oxygen geometry // *J. Amer. Chem. Soc.*—1977.—99, N 14.— P. 4639—4646.
76. *Lang G., Marshall W.* The effect of Messbayer in some compounds of hemoglobin // *Proc. Phys. Soc. London.*—1966.—87, N 1.— P. 3—34.
77. *Gorgensen C. K.* Modern aspects of ligand field theory.—Amstermda : North Holland Publ., 1971.—600 p.
78. *Tourog B. S., Kitko D. J., Drago R. S.* Nature of the bound O₂ in a series of cobalt dioxygen adducts // *J. Amer. Chem. Soc.*—1976.—98, N 17.— P. 5144—5153.
79. *Burness J. H., Dillard J. G., Taylor L. T.* An X-ray photoelectron spectroscopic study of cobalt (II) schiff base complexes and their oxygenation products // *Ibid.*—1975.—97, N 21.— P. 6080—6088.
80. *Изучение методом рентгеноэлектронной спектроскопии оксигенированных комплексов кобальта* / Ю. И. Братушко, К. Я. Яцимирский, В. В. Немошкаленко и др. // *Теорет. и эксперим. химия.*—1983.—19, № 4.— С. 499—455.
81. *Drago R. S., Corden B. B.* Spin-pairing model of dioxygen binding and its application to various transition-metal systems as well as hemoglobin cooperativity // *Accounts. Chem. Res.*—1980.—13, N 9.— P. 353—360.
82. *Weschler C. J., Hoffman B. M., Basolo F.* Synthetic oxygen carrier a dioxygen adduct of a manganese porphyrin // *J. Amer. Chem. Soc.*—1975.—97, N 17.— P. 5278—5280.
83. *Fantucci P., Valenti V.* Molecular orbital study of a cobalt reversible oxygen carrier // *Ibid.*—1976.—98, N 13.— P. 3832—3838.
84. *Chromium (II) porphyrins and an irreversible dioxygen complex* / S. K. Cheung, C. J. Crimes, J. Wong, C. A. Reed // *Ibid.*— N 16.— P. 5028—5030.
85. *Dinuclear iron (II) complexes showing unusual reversible oxidation-reduction behavior with dioxygen* // N. Herron, W. P. Schammel, S. C. Jackels et al. // *Inorg. Chem.*—1983.—22, N 10.— P. 1433—1440.
86. *The first peroxometalloporphyrin with dioxygen symmetrically bonded by both atoms; synthesis and X-ray crystal structure of peroxotitaniumoctaethylporphyrin* / R. Guilard, M. Foutesse, R. Fournari et al. // *Chem. Commun.*—1976.— N 5.— P. 161—163.
87. *Chevrier B., Diebold Th., Weiss R.* A trans-diperoxomolybdenum (VI) porphyrin. Synthesis and crystal structure // *Inorg. chim. acta.*—1976.—19, N 3.— P. L57—L58.
88. *Яцимирский К. Б., Братушко Ю. И.* О взаимном влиянии лигандов в биокомплексах // *Координац. химия.*—1976.—2, № 10.— С. 754—761.
89. *Масс-спектрометрическое исследование термической деоксигенации аминоксидонимидазольных комплексов кобальта* / В. А. Покровский, Ю. И. Братушко, К. Б. Яцимирский, Э. Н. Король // *Теорет. и эксперим. химия.*—1978.—14, № 6.— С. 760—767.
90. *Crumbliss A. L., Basolo F.* Monomeric oxygen adducts of N, N-ethylene-bis-(acetylacetoniminato) ligand cobalt (II) preparation and properties // *J. Amer. Chem. Soc.*—1970.—92, N 1.— P. 55—60.

91. *Савицкий А. В.* Строение и каталитические свойства оксигенильных соединений переходных металлов. 2. Термодинамика обратимого связывания кислорода хелатным комплексом кобальта в растворе // Журн. общ. химии.— 1972.— 42, № 10.— С. 2126—2130.
92. *Зеленцов В. В., Луппов А. С.* Обратимая оксигенация координационных соединений; особенности твердофазных систем // Журн. неорган. химии.— 1984.— 29, № 2.— С. 525—534.
93. *Hoffman B. M., Diemente D. L., Basolo F.* Electron spin resonance studies of 1 : 1 cobalt-oxygen adducts // Chem. Commun.— 1970.— N 8.— P. 467—468.
94. *Floriani C., Calderazzo F.* Oxygen adducts of Schiff's base complexes of cobalt prepared in solution // J. Chem. Soc. A.— 1969.— N 6.— P. 946—953.
95. *Misono A., Koda S.* An ESR of 1 : 1 adducts of bis-salicylaldehydeimine cobalt (II) complexes with oxygen in solution // Bull. Chem. Soc. Jap.— 1969.— 42, N 10.— P. 3048.
96. *Парамагнитный резонанс некоторых комплексов Co^{II} с шиффовыми основаниями / Ю. В. Яблоков, В. К. Воронкова, В. Ф. Шишков и др.* // Журн. неорган. химии.— 1972.— 17, № 2.— С. 410—414.
97. *Строение и взаимодействие с кислородом некоторых производных азометинов кобальта / Ю. В. Яблоков, Е. Г. Рухадзе, В. К. Воронкова и др.* // Теорет. и эксперим. химия.— 1973.— 9, № 1.— С. 92—98.
98. *Hoffman B. M., Diemente D. L., Basolo F.* Electron paramagnetic resonance studies of some cobalt(II) Schiff base compounds and their paramagnetic oxygen adducts // J. Amer. Chem. Soc.— 1970.— 92, N 1.— P. 61—67.
99. *Crumbliss A. L., Basolo F.* Monomeric cobalt-oxygen complexes // Science.— 1969.— 164, N 3884.— P. 1168—1170.
100. *Rodley G. A., Robinson W. T.* Structure of a monomeric oxygen-carrying complex // Nature.— 1972.— 235, N 5339.— P. 438—439.
101. *Walker F. A.* An electron spin resonance study of coordination to the fifth and sixth position of α , β , γ -tetra (*p*-methoxyphenyl)porphinatocobalt (II) // J. Amer. Chem. Soc.— 1970.— 92, N 14.— P. 4235—4244.
102. *Скурлатов Ю. И., Пурмаль А. П.* Связывание O_2 комплексами Co^{2+} с 2,2'-дипиридиллом // Журн. физ. химии.— 1970.— 44, № 5.— С. 1364—1365.
103. *Schrauser G. N., Lee L. P.* Cobaloximes(II) and vitamin B_{12r} as oxygen carriers. Evidence for monomeric and dimetric peroxides and superoxides // J. Amer. Chem. Soc.— 1970.— 92, N 6, p. 1551—1557.
104. *Abel E. W., Pratt J. M., Whelan R.* Formation of a 1 : 1 oxygen adduct with the cobalt(II)tetrasulphophthalocyanine complex // Chem. Commun.— 1971.— N 9.— P. 449—450.
105. *Gruen L. C., Blagrove R. J.* The aggregation and reaction with oxygen of the tetrasodium salt of cobalt phthalocyanine-4,4,4,4-tetrasulphonic acid // Austral. J. Chem.— 1973.— 26, N 2.— P. 319—324.
106. *Terry N. W., Amma E. L., Vaska L.* Molecular oxygen binding in monomeric cobalt complex. The crystal and molecular structure of dioxygen-bis-[*cis*-1,2-(diphenylphosphino)ethylene] cobalt tetrafluoroborate // J. Amer. Chem. Soc.— 1972.— 94, N 2.— P. 653—655.
107. *Miller F., Simplicio J., Wilkins R. G.* The kinetics of the rapid interaction of some cobalt (II) chelates with oxygen // Ibid.— 1969.— 91, N 8.— P. 1962—1967.
108. *Взаимодействие растворов диметилглиоксиматов кобальта с водой и кислородом / Е. В. Махонина, Н. В. Шарова, М. Б. Розенкевич, Ю. А. Сахаровский* // Координац. химия.— 1983.— 9, № 12.— С. 1683—1686.
109. *Bosnich B., Poon C. K., Tobe M. L.* Peroxocomplexes of cobalt (III) with a cyclic quadridentate secondary amine // Inorg. Chem.— 1966.— 5, N 9.— С. 1514—1517.
110. *Structural aspects of the synthetic oxygen-carrier N,N-ethylene-bis(salicylideneimine) cobalt(II): structure of the addition compound with oxygen containing dimethyleformamide / M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio, A. Ripamonti* // J. Chem. Soc. A.— 1970.— N 7.— P. 1069—1074.
111. *Zehnder M., Fallab S.* Preparative Darstellung von μ -Disauerstoff-bis-kobalt(II) chelaten // Helv. chim. acta.— 1972.— 55, N 5.— P. 1691—1696.
112. *Nakon R., Martell E.* N,N,N',N'-diglycylethylenediaminetetraacetic acid // Inorg. Chem.— 1972.— 11, N 5.— P. 1002—1006.

113. *Mumakata M.* Some new oxygenated cobalt complexes // *Bull. Chem. Soc. Jap.*—1971.—44, N 7.—P. 1791—1796.
114. *Michaelidis M., Martin R. B.* Oxygenation and oxidation of cobalt(II): chelated of amines, amino acids, and dipeptides // *J. Amer. Chem. Soc.*—1969.—91, N 17.—P. 4683—4689.
115. *Bagger S., Gibson K.* Reaction of molecular oxygen with mixed cobalt (II) complexes containing (S)-alanine and heterocyclic nitrogen bases // *Acta chem. scand. A.*—1972.—26, N 7.—P. 2972—2974.
116. *Sibert H.* Zur kenntnis der μ -peroxo-bis-(pentacyanokobaltate (III)). Neuartige darstellung, beschreibung eines μ -hydroperoxokomplexes $K_6[CO_2OOH(CN)_{10}] \times \times 2H_2O$ und eine μ -peroxocarbonatkomplexes $K_6[CO_2CO_4(CN)_{10}] \cdot 2H_2O$ // *Z. anorg. und allg. Chem.*—1980.—N 4.—S. 155—162.
117. *Изучение окисгенированных комплексов кобальта, привитых к поверхности модифицированного аэросила / К. Б. Яцимирский, Ю. Б. Брагушко, Н. Н. Якубович и др. // Докл. АН СССР.*—1980.—252, № 2.—С. 376—379.
118. *Powell N. K. J., Nancollas G. H.* Coordination of oxygen by cobalt(II) complexes in aqueous. A calorimetry study // *J. Amer. Chem. Soc.*—1972.—94, N 8.—P. 2664—2668.
119. *Petri S.* Wiazanie tlenu czasteczkowego przez chelaty kobaltu(II) z poliaminami w roztworach wodnich. 4. Gazometryczne i pehametryczne badania reakcji tlenu z kompleksami Co(II) z etylenodwuamina // *Rocz. Chem.*—1972.—46, N 3.—S. 355—363.
120. *Nakon R., Martell A. E.* Oxygen complexes of polyalkylenepolyamine chelates of cobalt(II) // *J. Inorg. and Nucl. Chem.*—1972.—34, N 4.—P. 1365—1380.
121. *Kinetics of the reaction of amine complexes of cobalt(II) protoporphyrin IX dimethyls ester with oxygen. Evidence for hydrogen bonding with coordinated oxygen / D. V. Stynes, H. C. Stynes, J. A. Ibers, R. R. James / J. Amer. Chem. Soc.*—1973.—95, N 4.—P. 1142—1149.
122. *Carter M. J., Rillema D. P., Basolo F.* Oxygen carrier and redox properties of some neutral cobalt chelates. Axide and in plane ligand effects // *Ibid.*—1974.—96, N 2.—P. 392—400.
123. *Oxygen carrier and redox properties of some chelates, including vitamin B₁₂ / M. J. Carter, L. M. Engelhardt, D. P. Rillema, F. Basolo // Chem. Commun.*—1973.—N 21.—P. 810—812.
124. *X-ray and electrochemical investigation on a series of cobalt(II) complexes with quinuedentate ligands and their reactivity toward dioxygen / P. Zuello, R. Cini, A. Cinquantini, P. L. Orioli // J. Chem. Soc. Dalton Trans.*—1983.—N 10.—P. 2159—2166.
125. *Cabani S., Cecanti N., Gianni P.* Thermodynamic studies on the addition of molecular oxygen to cobalt(II) complexes. Pt 3. The cobalt(II) — tetraethylenepentamine—O₂ system in aqueous solution at 25 °C // *Ibid.*—1984.—N 3.—P. 307—310.
126. *Cabani S., Cecanti N., Conti G.* Thermodynamic studies on the addition of molecular oxygen to cobalt(II) complexes. Pt 1. The cobalt(II) — ethylenediamine — oxygen system in aqueous solution at 25 °C // *Ibid.*—1983.—N 7.—P. 1247—1251.
127. *Яцимирский К. Б.* Термодинамика диссоциации перекиси водорода // *Изв. вузов. Сер. хим.*—1959.—2, № 5.—С. 480—484.
128. *Folkesson B.* ESCA studies on the charge distribution in some dinitrogen complexes of rhenium, iridium, ruthenium and osmium // *Acta chem. scand. A.*—1973.—27, N 1.—P. 287—302.
129. *Folkesson B.* Infrared intensity and ESCA studies on the polarity of the nitrosyl ligand in some transition metal pentacyanonitrosyl complexes // *Ibid.*—1974.—28, N 5.—P. 491—498.
130. *Sew Kee Teng, Powell H., Kipton J.* Coordination of oxygen by cobalt(II)-L-ornitinate and-DL-2,3-diaminopropanoate complexes in aqueous solution // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*—1975.—N 20.—P. 2023—2027.
131. *Electrochemical investigation of a series of peroxo-bridged binuclear cobalt complexes // W. R. Harris, G. L. McLendon, A. E. Martell et al. // Inorg. Chem.*—1980.—19, N 1.—P. 21—26.

132. *Oxygen binding to myoglobin and their cobalt analogues* // M.— Y. R. Wang, B. M. Hoffman, S. J. Shire, F. R. W. Gurd // *J. Amer. Chem. Soc.*— 1979.— 101, N 24.— P. 7394—7401.
133. *Oxygen binding to cobalt porphyrins* / J. P. Collman, J. I. Brauman, K. M. Doxsee, T. R. Halbert et al. // *Ibid.*— 1978.— 100, N 9.— P. 2761—2766.
134. *Individual and surface-attached cobalt oxygen adducts with chelate and macrocyclic ligands* / Yu. I. Bratushko, T. N. Yakubovich, A. B. Kondratjuk, K. B. Yatsimirskii // *Proc. 9th conf. on coord. chem.*— Bratislava.— 1983.— P. 45—50.
135. *Optically active complexes of Schiff bases. Pt 5. An investigation of some solvent and conformational effects on the equilibria between cobalt(II) Schiff-base complexes and dioxygen* / E. Cesarotti, M. Gulotti, A. Pasini, R. Ugo // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*— 1977.— N 8.— P. 757—763.
136. *Molinaro F. S., Little R. G., Ibers J. A. Oxygen binding to a model for the active site in cobaltsubstituted hemoglobin* // *J. Amer. Chem. Soc.*— 1977.— 99, N 17.— P. 5628—5632.
137. *Martell A. E. Formation and stabilities of cobalt dioxygen complexes in aqueous solution* // *Accounts Chem. Res.*— 1982.— 15, N 5.— C. 155—162.
138. *Metal chelates of ether- and thioether-containing pentadentate ligands and oxygenation of the cobaltous complexes* / S. A. Bedell, J. H. Timmons, A. E. Martell, J. Murase // *Inorg. Chem.*— 1982.— 21, N 3.— P. 874—878.
139. *Simon J., LeMoigue J. Annelides II: catalysis in organized media. Preparation of micellar phases of transition metal complexes and applications towards dioxygen complexation and activation* // *J. Mol. Catal.*— 1980.— 7, N 1.— P. 137—140.
140. *Harris W. K., McLendon G., Martell A. E. Oxygenation equilibria of cobalt(II) complexes of amino acids and dipeptides* // *J. Amer. Chem. Soc.*— 1976.— 98, N 26.— P. 8378—8381.
141. *Drago R. S., Cannady J. P., Leslie K. A. Hydrogen-bonding interactions involving metal-bound dioxygen* // *Ibid.*— 1980.— 102, N 19.— P. 6014—6019.
142. *Metal chelates of sulphur-containing polyamine macrocycles and oxygenation of the corresponding cobalt complexes* / M. Kodama, T. Koike, N. Hoshida et al. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*— 1984.— N 4.— P. 673—678.
143. *Walker F. A. Reactions of monomeric cobaltoxygen complexes. 1. Thermodynamics of reaction of molecular oxygen with five- and six-coordinate amine complexes of a cobalt porphyrin* // *J. Amer. Chem. Soc.*— 1973.— 95, N 4.— P. 1154—1159.
144. *Stynes H. C., Ibers J. A. A pronounced solvent effect on the reversible oxygenation of a cobalt (II) porphyrin system* // *Ibid.*— 1972.— 94, N 14.— P. 5125—5127.
145. *Brown L. D., Raymond K. N. A σ -bonded dioxygen adduct of the pentacyanocobaltate(II) anion. Crystal structure of $[N(C_2H_5)_4]_2 [Co(CN)_5(O_2)] \cdot 5H_2O$* // *Inorg. Chem.*— 1975.— 14, N 11.— P. 2595—2601.
146. *Зацны И. Л., Братушко Ю. И., Мельникова Н. Г. Синтез и изучение свойств смешанных гистидиновых комплексов кобальта (II), содержащих гетероциклические основания* // *Журн. неорган. химии.*— 1980.— 25, № 8.— С. 2207—2212.
147. *Термомагнетохимическое исследование N,N'-этилен-бис-салицилиденимината Со(II) — твердого носителя молекулярного кислорода* / В. В. Зеленцов, М. Э. Гуревич, А. Луппов и др.— Там же.— № 7.— С. 1873—1876.
148. *Bogucki R. F., McLendon G., Martell A. E. Oxygen complexation cobaltous chelates of multidentate pyridyl-type ligands, equilibria, reactions, electron structure of the complexes* // *J. Amer. Chem. Soc.*— 1976.— 98, N 11.— P. 3202—3205.
149. *Паладе Д. М., Шаповалов В. В., Семькин В. С. Оксигенация дифенатролинового комплекса Со(II)* // *Журн. неорган. химии.*— 1980.— 25, С. 449—453.
150. *Братушко Ю. И., Якубович Т. Н. Изучение оксигенированного комплекса кобальта с фенатролином, привитого к поверхности аэросила* // Там же.— 1983.— 28, № 23.— С. 684—690.
151. *Паладе Д. М., Линькова В. С., Чудаева Г. В. Оксигенация бис-дипиридилного комплекса кобальта (II)* // Там же.— 1982.— 27, № 9.— С. 2311—2315.
152. *Семькин В. С., Паладе Д. М. Образование смешанных оксигенильных фенатролиновых комплексов кобальта* // Там же.— 1981.— 26, № 2.— С. 404—410.
153. *Паладе Д. М., Шаповалов В. В., Линькова В. С. Оксигенация смешанного глицинатодипиридилового комплекса кобальта (:I)* // Там же.— 1983.— 28, № 6.— С. 1495—1498.

154. Паладе Д. М., Шаповалов В. В., Семькин В. С. Оксигенация фенантролинминокислотных комплексов кобальта (II). // Там же.— № 8.— С. 2156—2157.
155. Ожерельев И. Д., Паладе Д. М., Шаповалов В. В. Оксигенированные смешаннолигандные комплексы кобальта (II) с фенантролином и глицилнорвалином и аланилнорвалином // Там же.— № 9.— С. 2297—2299.
156. Смешаннолигандный оксигенированный фенантролинглицилаланиновый комплекс кобальта (II) / Д. М. Паладе, В. В. Шаповалов, И. Д. Ожерельев, И. В. Ланина // Там же.— № 12.— С. 3067—3071.
157. Стерн Э. В. Гомогенное окисление органических соединений в присутствии комплексов металлов // Успехи химии.— 1973.— 42, № 2.— С. 232—272.
158. Taqui Khan M. M., Martell A. E. Homogenous catalysis by metal complexes.— New York: Acad. press, 1974.— Vol. 1. 422 p.
159. Nishinaga A. Reactions of cobalt-oxygen complexes with organic molecules // Biochemical and medicine aspects active oxygen.— Tokyo, 1977, p. 13—27.
160. Nishinaga A., Tomita H. Model catalytic oxygenation with Co(II)-Schiff base complexes and the role of cobalt-oxygen complexes in the oxygenation process // J. Mol. Catal., 1980.— 7, N 2.— P. 179—199.
161. Mimoun H. The role of peroxymetallation in selective oxidative process // Ibid.— N 1.— P. 1—29.
162. Martell A. E., Calvin M. Chemistry of metal chelate compounds.— New York: Prentice Hall Inc., 1953.— 336 p.
163. А. с. 821404 СССР, М. кл² С 01 В 13100 G 01 № 21/27. Способ определения концентрации растворенного в воде кислорода / К. Б. Яцимирский, Ю. И. Братушко, И. Л. Зацны, Я. Д. Лампека.— Оpubл. 15.04.81. Бюл. № 14.
164. Яцимирский К. Б. Термохимия диссоциации перекиси водорода // Изв. вузов. Сер. хим.— 1959.— 2, № 4.— С. 480—484.
165. Ruelle P., Sandorfy C. An ab initio study of O₂ and CO₂ transport by perfluorocarbons // Theor. chim. acta.— 1982.— 61, N 1.— P. 11—19.
166. Matheu F. M., Ellison F. O. Semiempirical scaled molecular orbital theory // J. Chem. Phys.— 1972.— 57, N 12.— P. 5183—5202.
167. Маррел Д., Кемпа С., Теддер Д. Теория валентности.— М.: Мир, 1968.— 198 с.
168. Low-spin five-coordinated Co(II) complexes of a 14-membered macrocyclic tetramine containing two deprotonated amides — a new reversible oxygen carrier // K. Ishizu, J. Hirai, M. Kodama, E. Kimura // Chem. Lett.— 1979.— N 21.— P. 1045—1048.
169. Barraclough C. G., Lawrance G. A. Evidence for a new μ -peroxobinuclear cobalt (III) complex of a macrocyclic tetraammina from Raman spectroscopy // Inorg. Nucl. Chem. Lett.— 1976.— 12, N 2.— P. 133—136.
170. Ng Chu Y., Martell A. E. Motekaitis Binuclear Chelates as oxygen carriers. I. The reactions of tetrakis(2-aminoethyl)- α, α' -diamino-*p*-xylene // J. Coord. Chem.— 1979.— 9, N 4.— P. 255—258.
171. Goedken V. L., Kildahl N. K., Busch D. H. Five-coordinate cobalt(II) complexes of macrocyclic ligands — a new reversible oxygen carrying system // Ibid.— 1977.— 7, N 1.— P. 89—103.
172. Lawrance G. A., Lay P. A. Some cobalt(III) complexes with coordinated dioxygen and multidentate and cyclic amine ligands // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1979.— 41, N 3.— P. 301—304.
173. Братушко Ю. И., Кондратюк А. Б. Синтез и свойства комплексов кобальта с ненасыщенным макроциклическим лигандом // Журн. неорган. химии.— 1983.— 28, № 10.— С. 2556—2563.
174. Яцимирский К. Б., Братушко Ю. И., Лампека Я. Д. Обратимая оксигенация комплексов Co (II) с тетраазамакроциклическим лигандом // Там же.— 1979.— 24, № 11.— С. 3125—3128.
175. McLendon L., Mason M. Macrocyclic-promoted oxygenation reactions: equatorial and axial ligand effects // Inorg. Chem.— 1978.— 17, N 2.— P. 362—365.
176. Determination of the solution O—O stretching frequency of monomeric dioxygen cobalt complex by resonance Raman spectroscopy / T. Szymanski, T. W. Cape, R. P. Van Suyne, F. Basolo // J. Chem. Soc. Chem. Commun.— 1979.— N 1.— P. 5—6.

177. *Stevens J. C., Busch D. H.* Totally synthetic coboglobin models with oxygen binding capabilities equiva l ent to those of coboglobin // *J. Amer. Chem. Soc.*—1980.— 102, N 9.— P. 3285—3286.
178. *Machida R., Kimura E., Kodama M.* Dioxygen uptake by cobalt (II) complexes of macrocyclic polyamines. Effect of chelate ring size and substituents // *Inorg. Chem.*—1983.— 22, N 14.— P. 2055—2061.
179. *Kodama M., Kimura E.* Effect of axial ligation on molecular oxygen binding by donor atoms built in saturated macrocycles. Equilibrium and kinetic study with cobalt(II) complexes of macrocyclic pentaamines and oxatetraamine // *Ibid.*—1980.— 19, N 7.— P. 1871—1875.
180. *Kodama M., Kimura E.* Reaction of cobalt(II) macrocyclic tetraamine complexes with dioxygen // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*—1980.— N 2.— P. 327—333.
181. *Sasaki Y., Tachibana M., Saito K.* Geometrical isomerization of μ -peroxo-bis-[diethylenetriamine(R)propylendiaminecobalt (III)] ions via labile cobalt(II) species // *Bull. Chem. Soc. Jap.*—1982.— 55, N 11.— P. 3651—3652.
182. *Jager E. G., Seidel D.* Neue oligomere produkte der stufenweisen reduction von O_2 durch cobaltschelate Schiffscher basen // *Z. Chem.*—1982.— 22, N 7.— S. 269—270.
183. *Влияние донорно-акцепторной природы удаленных заместителей в хелатах Co (II) на процесс оксигенации / Г. М. Ларин, В. В. Минин, Э. Г. Егер, П. Рейнер // Журн. неорган. химии.*—1980.— 25, № 1.— С. 183—187.
184. *Über reactionen oxygenierter kobalt(II)komplexe. X. 1,4,7,10-Tetraazadecankobalt(II) und 4,7—dimethyl-1,4,7,10-tetraazadecankobalt(II) als Sanerstoffträger, H. Mäcke, M. Zehnder, U. Thewalt, S. Fallab. // Helv. chim. acta.*—1979.— 62, N 187.— P. 1804—1815.
185. *Hay R. W., Jeragh B.* Transition-metal complexes of the macrocyclic ligand 5,7,12,14-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-4,11-diene // *J. Chem. Soc. Dalton.*—1977.— N 13.— P. 1261—1266.
186. *Dioxygen fixation by mixed-valence dicobalt cofacial porphyrin / Y. Mest, M. L. Her, J. Courtot-Coper et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun.*—1983.— N. 22.— P. 1286—1287.
187. *Kanda W., Okawa H., Kida S.* Synthesis and characterization of diamagnetic $Co^{III} - O_2$ complex with a salen analogue containing a pendant phenolic group // *Ibid.*— N 17.— P. 973—974.
188. *Nemeth S., Simandi L.* A new μ -peroxo cobalt(III) complex : Kinetics and mechanism of the oxygenation of the bis-(*o*-phenylenediamine) cobalt(II)ion // *Inorg. Chem.*—1983.— 22, N 21.— P. 3151—3155.
189. *Pickens S. R., Martell A. E.* Electronic structure of μ -peroxobis (pentadentate polyamine)Co(III) complexes // *Ibid.*—1980.— 19, N 1.— P. 15—21.
190. *Thermodynamic studies on (thio iminato)cobalt(II) oxygen carriers and the effect of chelate ring substituents // L. S. Chen, M. E. Koehler, B. S. Pestel, S. C. Cummings // J. Amer. Chem. Soc.*—1978.— 100, N 23.— P. 7243—7248.
191. *Farkas E., Sovago J., Gergely A.* Studies on transition-metalpeptide complexes. Pt 8. Parent and mixed-ligand complexes of histidine-containing dipeptides // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*—1983.— N 8.— P. 1545—1551.
192. *ERP and electrochemical studies of remote ring substituent effects in the coordination of dioxygen to (thio iminato)- and (keto iminato)cobalt (II) pyridine complexes // D. A. Roberts, J. M. Bush, Y. Y. Tsao et al. // Inorg. Chem.*—1983.— 22, N 12.— P. 1804—1809.
193. *Five-coordinated dioxygen adduct of cobalt(II) complexes / R. S. Drago, J. R. Stahlbush, D. J. Kitko, J. Breese // J. Amer. Chem. Soc.*—1980.— 102, N 6.— P. 1884—1889.
194. *Hay R. W., Norman P. R., McLaren F.* Cobalt(II) and alkylcobalt (III) complexes of N, N-bis-(thioformyl-2-phenylvinyl)trimethylenediamine. A cobalt(II) oxygen carrier // *Inorg. chim. acta.*—1980.— 44, N 3.— P. L125—L127.
195. *Structure of active site of hemocyanin. Cobalt(II)substituted squid hemocyanin / S. Suzuki, J. Kino, M. Kimura et al. // Ibid.*—1982.— 66, N 1.— P. 41—47.
196. *Kristine F. J., Shepherd R. E.* Formation of $Ti(O_2)$ (EDTA)²⁻ by the addition of molecular oxygen to $Ti(edta) (H_2O)^-$; $edta^{4-}$ ethylenediaminetetraacetate // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*—1980.— N 2.— P. 132—133.

197. *Latour J.-M., Marchon G.-C., Nakajima M.* Titanium (II) porphyrin and their dioxygen adducts // *J. Amer. Chem. Soc.*— 1979.— 101, N 14.— P. 3974—3976.
198. *Salemura L.* Polymer complexes $TiCl_3$ with O_2 // *Секубай.*— 1974.— 16, № 4.— С. 75.— *РЖ Химия*, 1975, 63883.
199. *Catton K., Premovic P.* Estimation of paramagnetic intermediates in reaction of the aqueous complexes $Ti(III)$ with dioxygen // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*— 1980.— N 18.— P. 863—864.
200. *Halko D., Swinehart J. H.* The vanadium (II) chloride-dioxygen reaction in ahydrous pyridine. Evidence for a vanadium (III) dioxygen adduct // *J. Inorg. and Nucl. Chem.*— 1979.— 41, N 11.— P. 1589—1594.
201. *Wilshire J. P., Sawyer D. T.* Reversible binding of dioxygen nitric oxide, carbon monoxide by *bis*-(3,4-di-*tert*-butylcatecholato)vanadium(IV) // *J. Amer. Chem. Soc.*— 1978.— 100, N 12.— P. 3972—3973.
202. *Vanadium(II) porphyrin* complexes. Synthesis and characterisation. Crystal structure of 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinato-*bis*-(dimethylphenylphosphine)vanadium (II) / *J. L. Poncet, J.-M. Barbe, R. Guillard et al.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*— 1982.— N 24.— P. 1421—1422.
203. *Swinehart J. H.* The N,N-ethylene-*bis*-(salicylaldiminato) vanadium (III) oxygen reaction in pyridine: evidence for a vanadium (II) oxygen adduct // *J. Chem. Soc. D.*— 1971.— N 22.— P. 1443—1444.
204. *Chromium(II) porphyrins* and an irreversible dioxygen complex / *S. K. Cheung, C. J. Grimes, J. Wong, C. A. Reed* // *J. Amer. Chem. Soc.*— 1976.— 98, N 16.— P. 5028—5030.
205. *Sellers R. M., Simic M. L.* Formation of CrO_2^{2+} in the oxidation of chromium(II) by molecular oxygen // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*— 1975.— N 11.— P. 401—402.
206. *Lever A. B. P., Wilshire J. P., Quan S. K.* Manganese phthalocyanine dioxygen molecular adduct // *J. Amer. Chem. Soc.*— 1979.— 101, N 13.— P. 3668—3669.
207. *Moxon N. T., Fielding P. E., Gregson A. K.* Manganese 4,4',4'',4'''-tetrasulpho-nated phthalocyanine its dioxygen adduct and ESR evidence for intramolecular electron transfer in solution // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*— 1981.— N 3.— P. 98—99.
208. *Watanabe T., Ama T., Nakamoto K.* Matrix-isolation infrared spectra of (octaethylporphyrinato)manganese(II) and (phthalocyaninato)manganese(II) and their dioxygen adducts // *Inorg. Chem.*— 1983.— 22, N 17.— P. 2470—2472.
209. *Hanson L. K., Hoffman B. M.* Griffith model bonding in dioxygen complexes of manganese porphyrins // *J. Amer. Chem. Soc.*— 1980.— 102, N 14.— C. 4602—4609.
210. *Przewarska-Boniecka H., Swirska H.* Metal phthalocyanine and zinc tetrasulfo-nated phthalocyanines with apohemoglobin // *J. Inorg. Biochem.*— 1980.— 13, N 4.— P. 283—296.
211. *New dioxygen complex of manganese phthalocyanine* / *K. Uchida, S. Naito, S. Mitsuyuki, T. Onishi, K. Tamaru* // *J. Chem. Soc.*— 1978.— N 6.— P. 217—218.
212. *Hoffman B., Weschler C. J., Basolo F.* The dioxygen adduct of *meso*-tetraphenylporphyrinmanganese (II), a synthetic oxygen carrier // *J. Amer. Chem. Soc.*— 1976.— 98, N 18.— P. 5473—5482.
213. *The dioxygen adducts of several manganese (II) porphyrins. Electron paramagnetic resonance studies* / *B. Hoffman, T. Szymanski, T. G. Brown, F. Basolo* // *Ibid.*— 1978.— 100, N 23.— P. 7253—7259.
214. *Herron N., Busch D. H.* Synthesis, characterization and properties of manganese complexes of macrocyclic lacunar ligands and their reactions with dioxygen species // *Inorg. Chem.*— 1983.— 22, N 23.— P. 3470—3475.
215. *Coleman W. M., Taylor L. T.* Reversible μ -peroxocomplexes of manganese (II) // *Inorg. chim. acta.*— 1978.— 30, N 6.— P. L291—L293.
216. *Magers K. D., Smith C. G., Sawyer D. T.* Electrochemical and spectroscopic studies of tris-(3,5-di-*tert*-butylcatecholato)manganese(IV) and its dioxygen adduct // *Inorg. Chem.*— 1980.— 19, N 2.— P. 492—496.
217. *Cooper S. R., Hartman J.-A.* Reversible binding of dioxygen by manganese complexes of 3,5-di-*tert*-butylcatechol: a reappraisal // *Ibid.*— 1982.— 21, N 12.— P. 4315—4317.

218. *Chin P. H., Sawyer D. T.* Rebuttal to a reappraisal of reversible binding of dioxygen by manganese complexes of 3,5-di-*tert*-butylcatechol // *Ibid.*— P. 4317—4318.
219. *Working haem analogues: reversible oxygenation of the manganese-tertiary phosphine complexes MnLX₂ / C. A. McAuliffe, H. Al-Khateeb, M. H. Jones et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun.*— 1979.— N 17. — P. 736—738.
220. *McDuliffe C. A.* Studies on tetrahydrofuran solutions of manganese(II) dihalides and tertiary phosphines and their reactions with dioxygen. A reply to a paper by Green, Mingos and coworkers // *J. Organometal. Chem.*— 1982.— 228, N 3.— P. 255—264.
221. *The coordination of small molecules by manganese (II) phosphine complexes. Pt 1. The reversible coordination of dioxygen by [MnX₂(PR₃)₃] (X = Cl, Br. I; R₃ = Buⁿ or PhBuⁿ) complexes in solution and an infrared criterion for predicting dioxygen binding activity in the diisothiocyanato (phosphine) manganese(II) complexes / Ch. A. McDuliffe, H. F. Al-Khateeb, D. S. Barratt et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans.*— 1983.— 10, N 10.— P. 2147—2153.
222. *Studies on tetrahydrofuran solution of manganese (II) dihalides and tertiary phosphines and their reactions with dioxygen / R. M. Brown, R. E. Bull, M. L. Green et al. // J. Organometal. Chem.*— 1980.— 201, N 2.— P. 437—446.
223. *Do complexes of composition MnLX₂ (L — tertiary phosphine) really exist. Do they reversibly bind dioxygen / H. D. Burkett, V. F. Newberry, W. E. Hill, S. D. Worley // J. Amer. Chem. Soc.*— 1983.— 105, N 12.— P. 4097—4099.
224. *Яцимирский К. Б., Братушко Ю. И., Ермохина Н. И.* Обратимое присоединение молекулярного кислорода в системе хлорид марганца — трипропилфосфин — толуол // Теорет. и эксперим. химия.— 1982.— 18, № 3.— С. 367—371.
225. *Metal ion activation of dioxygen / Ed. T. G. Spiro.*— New York etc.: Wiley, 1980.— 247 p.
226. *Models of the active site of oxygen-binding hemoproteins. Dioxygen binding properties and the structures of (2-methyl — imidazole)-meso-tetra (α, α, α, α-o-pivalamidophenyl) porphyrinatoiron(II) ethanol and its dioxygen adduct / G. B. Jamieson, F. S. Molinaro, J. A. Ibers et al. // J. Amer. Chem. Soc.*— 1980.— 102, N 9.— P. 3224—3237.
227. *Resonance Raman spectra of (dioxygen) (porphyrinato) (hinderedimidazole)iron(II) complexes : implication for hemoglobin cooperativity / M. A. Walters, T. G. Spiro, K. S. Suslick J. P. Collman // Ibid.*— N 22.— P. 6857—6858.
228. *Comparison of O₂ and CO binding to iron(II) "picket fence" and «pocket» porphyrins / J. P. Collman, J. I. Brauman, B. L. Iverson et al. // Biomimet. chem. proc. 2 Int. Kyoto conf. : New aspects organ. Chem.*— Kyoto, 1982.— P. 37—49.
229. *Iron(II) "hanging imidazole" porphyrin: synthesis and proximal ligand effect on CO and O₂ binding / M. Momenteau, B. Looock, D. Lavalette et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun.*— 1983.— N 17.— P. 962—964.
230. *Battersby A. R., Bartholomew S. A. J., Toyohiko Nitta.* Models for hemoglobin-mioglobin: studies with loosely and tightly strapped imidazole ligands // *Ibid.*— N 22.— P. 1291—1293.
231. *Model for the coordination site of iron in cytochrome P-450. Synthesis and spectroscopic properties of a dioxygen adduct of [(2,3,5,6-fluorophenyl)] thiolatoiron (II) tetrapenylnivaloylporphyrin / M. Schappacher, L. Richard, R. Weiss et al. // J. Amer. Chem. Soc.*— 1981.— 103, N 25.— P. 7646—7648.
232. *Interaction of (phthalocyaninato)iron(II) with molecular oxygen: synthesis and (μ-oxo)-bis-(phthalocyaninato)iron(III) / C. Ercolani, M. Gardini, F. Monacelli et al. // Inorg. Chem.*— 1983.— 22, N 18.— P. 2584—2589.
233. *Liposomal hane as oxygen carrier under semiphysiological condition / E. Hasegawa, Y. Matsushita, M. Kaneda et al. // Biochem. and Biophys. Res. Commun.*— 1982.— 105, N 4.— P. 1416—1419.
234. *Братушко Ю. И., Якубович Т. Н.* Катализ смешанным комплексом железа (II) с диметилглиоксимом и имидазолом процессов окисления аскорбиновой кислоты и гидразина молекулярным кислородом // Журн. неорган. химии.— 1979.— 24, № 11.— С. 3125—3128.
235. *Drake J. F., Williams R. J. P.* Uptake of molecular oxygen by ferrous complexes // *Nature (London).*— 1958.— 182, N 4642.— P. 1084—1084.

236. *A totally synthetic (nonporphyrin) iron (II) dioxygen carrier that is a fully functional under ambient conditions* / N. Herron, J. H. Cameron, G. L. Neer, D. H. Busch // *J. Amer. Chem. Soc.*— 1983.— 105, N 2.— P. 298—301.
237. *Herron N., Busch D. H. Reversible dioxygen binding by a totally synthetic non-porphyrin macrobicyclic iron(II) complex containing a persistent void* // *Ibid.*— 1981.— 103, N 5.— P. 1236—1237.
238. *Гелинопептидные комплексы — модели «активного центра» кислородпереносящих гемопротендов. Синтез и свойства* / Н. А. Казанова, В. А. Радюхин, В. Н. Лузгина и др. // *Журн. общ. химии.*— 1982.— 52, № 8.— С. 1886—1906.
139. *Давиденко Н. К., Манорик П. А. Обратимое присоединение молекулярного кислорода смешаннолигандными комплексами кобальта с нуклеотидами и гистицином* // Там же.— 1980.— 25, № 2.— С. 454—459.
240. *Ежовска-Тшебятовска Б. Комплексы металлов, обратным образом переносящие кислород, их значение в биологии и технике* // XI Менделеев. съезд по общ. и прикл. химии.— М.: Наука, 1975.— С. 3—5.
241. *Исследование действия растворов оксигенированных комплексов кобальта на восприимчивость к высотной гипоксии у белых крыс* / М. Х. Клиблей, И. Л. Зацны, Ю. И. Братушко, К. Б. Яцимирский // *Хим.-фармац. журн.*— 1980.— 14, № 2.— С. 12—15.
242. *Спектры ЭПР и магнитные свойства комплексов кобальта (II) с молекулярным кислородом, содержащих во внутренней координационной сфере аминокислоту и имидазол* / В. В. Зеленцов, А. П. Богданов, И. Л. Зацны, Ю. И. Братушко // *Журн. неорган. химии.*— 1977.— 22, № 6.— С. 1621—1623.
243. *Термомагнитный анализ комплекса Со(аспарагин)₂ (имидазол) O₂ · H₂O* / А. С. Луппов, В. В. Зеленцов, А. П. Богданов и др. // Там же.— 1979.— 24, № 8.— С. 2176—2179.
244. *Определение масс-спектрометрическим методом энергии активации процесса термической деоксигенации комплексов кобальта с молекулярным кислородом* / В. А. Покровский, Ю. И. Братушко, Н. Г. Мельникова и др. // *Теорет. и эксперим. химия.*— 1982.— 18, № 2.— С. 235—238.
245. *Братушко Ю. И., Яцимирский К. Б., Зацны И. Л. Исследование кинетики и механизма процесса разложения гистицинового комплекса Со(II) с молекулярным кислородом* // *Журн. неорган. химии.*— 1976.— 21, № 11.— С. 3014—3021.
246. *Vasilevski J., Olson D. C., Loos K. Reaction of oxygen with nickel(I) cyclic amine complex* // *J. Chem. Soc. D.*— 1970.— N 24.— P. 1718—1719.
247. *Otsuka S., Nakamura A., Tatsuno Y. Oxygen complexes of nickel and palladium. Formation, structure, and reactivities* // *J. Amer. Chem. Soc.*— 1969.— 91, N 25.— P. 6994—6999.
248. *Otsuka S., Nakamura A., Tatsuno Y. Reaction of dioxygen complexes of nickel and palladium* // *Ibid.*— 1972.— 94, N 11, P. 3761—3767.
249. *Oxygen-18 isotopic infrared study of dioxygen-transition metal complexes* / A. Nakamura, Y. Tatsuno, M. Yamamoto et al. // *Ibid.*— 1971.— 93, N 23.— P. 6052—6058.
250. *Pantago E. B., Weatherburn D. C., Margerum P. W. The reaction of nickel(II) peptide complexes with molecular oxygen* // *J. Chem. Soc. D.*— 1971.— N 22.— P. 1427—1428.
251. *Huber H., Ozin G. A. Binary dioxygen complexes of nickel; infrared spectroscopic evidence for Ni(O₂) and (O₂)₂Ni(O₂) in low temperature matrices* // *Can. J. Chem.*— 1972.— 50, N 22.— P. 3746—3747.
252. *Van Leisburg D. A., Decock C. W. Interaction of matrix isolated NiF₂ and NiCl₂ with CO, N₂, NO and O₂ and of CaF₂, CrF₂, MnF₂, and ZnF₂ with CO in argon matrices* // *J. Phys. Chem.*— 1974.— 78, N 2.— P. 134—142.
253. *Kimura E., Sakomaka D., Machida R. Novel nickel(II) complexes with doubly deprotonated dioxopentaamine macrocyclic ligands for uptake and activation of molecular oxygen* // *J. Amer. Chem. Soc.*— 1982.— 104, N 15.— 4255—4257.
254. *Klotz I. M., Kutz D. M. Binuclear oxygen carriers: hemerythrin* // *Accounts Chem. Res.*— 1984.— N 1.— P. 16—22.
255. *Якубович Т. Н., Братушко Ю. И. Изучение процесса окисления комплекса меди (II) с пиридином в растворе пиридина* // *Журн. неорган. химии.*— 1980.— 25, № 2.— С. 460—463.

256. *Two-metal-substrate interactions: the reversible reaction of Cu^I...Cu^I complex with CO and O₂*. J. E. Bulkowski, P. L. Burk, M. F. Ludmann, J. A. J. Osborn // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*— 1977.— N 14.— P. 498—499.
257. *Speter G., Tyeklar Z.* The preparation and characterisation of some solid copper dioxygen complexes // *Inorg. chim. acta.*— 1982.— 66, N 2.— P. L69—L70.
258. *The {bis-2,6-[1-(2-imidazol-3-yl ethylimino)ethyl]pyridine} copper(I) cation.* A synthetic Cu^I oxygen carrier in solution a potential model for oxyhemocyanin / M. G. Simmons, C. L. Merrill, L. J. Wilson et al. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*— 1980.— N 10.— P. 1827—1837.
259. *Reactions of superoxide in aprotic solvents. A superoxo complex of copper (II) rac-5,7,7,12,14,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane* / M. Nappa, J. S. Valentine, A. R. Mikstal et al. // *J. Amer. Chem. Soc.*— 1979.— 101, N 26.— P. 7744—7746.
260. *Ozin G. A., Mitchell S. A., Garcia-Prieto J.* Dioxygen activation by photoexcited copper atoms // *Ibid.*— 1983.— 105, N 21.— P. 6399—6405.
261. *Lauther J. W., Lester J. E.* An X-ray photoelectron spectroscopy study of N,N'-ethylene bis-(bensoyl-acetoniminato)cobalt (II) and its oxygen and nitric oxide adducts // *Inorg. Chem.*— 1973.— 12, N1.— P. 244—245.
262. *X-ray photoelectron spectra of mixed oxygenated cobalt(II) amino acidimidazole complexes* / K. B. Yatsimirskii, V. V. Nemoskalenko, V. G. Aleshin, Yu. I. Bratushko // *Chem. Phys. Lett.*— 1977.— 52, N 3.— P. 481—484.
263. *Carver J. C., Schweister G. K., Carlson T. A.* Use of X-ray photoelectron spectroscopy to study bonding in Cr, Mn, Fe and Co compounds // *J. Chem. Phys.*— 1972.— 57, N 2.— P. 973—982.
264. *Zatsny I. L., Bratushko Yu. I.* Kinetics and mechanism of hydrazine oxidation by oxygenated Co₃(L-his)₄O₂ complex // *React. Kinet. and Catal. Lett.*— 1981.— 16, N 2/3.— P. 219—222.
265. *Гэрбэлэу Н. В., Индричан К. М.* Масс-спектрометрия координационных соединений.— Кишинев : Штинца, 1984.— 338 с.
266. *Vogucki R., McLendon G., Martell A. E.* Oxygen complexation by cobaltous chelates of multidentate pyridyl-type ligands. Equilibria, reactions, and electron structure of the complexes // *J. Amer. Chem. Soc.*— 1976.— 98, N 11.— P. 3202—3205.
267. *Über reaktionen oxygenierter kobalt (II)komplexe.— X-1,4,7,10-tetraazadecankobalt(II) und 4,7-dimethyl-1,4,7,10-tetraazadecankobalt (II) als sauerstoffträger* / H. Macke, M. Zehder, U. Thewalt, S. Fallab // *Helv. chim. acta.*— 1979.— 62, N 6.— S. 1804—1815.
268. *Crump D. B., Stepaniak R. F., Payne N. C.* Charge distribution in dioxygen complexes of cobalt(III). The crystal structure and absolute configuration of (+)₅₄₆-Δ-cis-β-[(2,13-dimethyl-6,9-diphenyl-2,6,9,13-tetraazasetradecan) · (dioxygen)cobalt(III) perchlorate // *Can. J. Chem.*— 1977.— 55, N 3.— P. 438—446.
269. *Cini R., Orioli P.* X-ray structure of reversible dioxygen adduct of [N,N'-(3,3-dipropylmethylamine)-bis(salicylideneaminato)cobalt(II)]: unusual presence of both dioxygenated and non-dioxygenated complex molecules in the crystal // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*— 1981.— N 4.— P. 191—198.
270. *Jameson G. B., Robinson W. T., Rodley G.* Crystal and molecular structure of dioxygen (N,N'[-2-(2'-pyridyl)ethyl]ethylenebis(salicylidene iminato)cobalt-acetonitrile (1/1) // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*— 1978.— N 2.— P. 191—196.
271. *Reversible adsorption of oxygen on silica gel modified by imidazole-attached iron tetraphenylporphyrin* / O. Leal, D. L. Anderson, R. G. Bowman et al. // *J. Amer. Chem. Soc.*— 1975.— 97, N 18.— P. 5125—5129.
272. *Williams R. J. P., Da Silva J. J. R. F.* High redox potential chemicals in biological systems // *New trends in bioinorganic chemistry.*— London etc. : Acad. press, 1978.— P. 121—171.
273. *Hill H. A. O.* The superoxide ion and the toxicity of molecular oxygen // *Ibid.*— P. 173—808.
274. *Яцимирский К. Б., Лабуда Я.* Окисление аскорбиновой кислоты молекулярным кислородом, катализируемое тетрабензотетраазамакроциклическим комплексом меди // *Докл. АН СССР.*— 1984.— 276, № 4.— С. 280—283.
275. *Хьюз М.* Неорганическая химия биологических процессов.— М. : Мир, 1983.— 414 с.

276. *Khare G. P., Lee-Ruff E., Lever A. B. P.* Monomeric dioxygen adducts of high spin cobalt(II) complexes // *Can. J. Chem.*—1976.—54, N 19.— P. 3424—3429.
277. *Haas O., Zelewsky A.* Spin densities in monomeric dioxygen and o-quinone adducts of low-spin cobalt(II) complexes // *J. Chem. Res. S.*—1980.— N 3.— P. 78—79.
278. *Melamud E., Silver B. L., Dori Z.* Electron paramagnetic resonance of mononuclear cobalt oxygen carriers labeled with oxygen-17 // *J. Amer. Chem. Soc.*—1974.—96, N 14.— P. 4689—4690.
279. *Hay W., Norman P. R., McLaren F.* Cobalt(II) and alkylcobalt(III) complexes of N,N'-bis-(2-thioformyl-2-phenylvinyl) trimethylenediamine. A cobalt(II) oxygen carrier // *Inorg. Chim. acta.*—1980.—44, N 3.— P. 125—127.
280. *Ozin G. A., Hanlan A. J., Power W. J.* Cobalt atom-carbon monoxide-dioxygen Chemistry: infrared and ultraviolet-visible spectroscopic studies of $\text{Co}(\text{CO})_n(\text{O}_2)$ (where $n = 1 - 4$) // *Inorg. Chem.*—1979.—18, N 9.— P. 2390—2396.
281. *Parraclough C. G., Lawrence G. A., Lay P. A.* Characterization of binuclear μ -peroxo and μ -superoxo cobalt(III) amine complexes from Raman spectroscopy // *Ibid.*—1978.—17, N 2.— P. 3317—3322.
282. *Nour E. M., Hester R. F.* The bound dioxygen investigation in Co(III) complexes with salen by method KR-spectroscopy // *J. Mol. Struct.*—1980.—62, N 1.— P. 77—79.
283. *Resonance Raman spectra of molecular adducts of N,N'-ethylenebis(salicylidenediminato)cobalt(II).* $[\text{BCo}(\text{salen})_2\text{O}_2$ (B — pyridine, pyridine N-oxide and dimethylformamide) / *K. Nakamoto, M. Suzuki, T. Ishiguro et al.* // *Inorg. Chem.*—1980.—19, N 9.— P. 2822—2824.
284. *Lever A. B. P., Ozin G. A., Gray H. B.* Electron transfer in metal-dioxygen adducts // *Ibid.*— N 6.— P. 1823—1824.
285. *Motekatis R. J., Martell A. E., Nelson D. A.* Formation and stabilities of cobalt(II) chelates of N-benzyl triamine Schiff bases and their dioxygen complexes // *Ibid.*—1984.—23, N 3.— P. 275—283.
286. *Comparison of O₂ and CO binding to iron(II) "picket fence" and "pocket" porphyrins / J. P. Collman, J. I. Braumann, B. L. Iverson et al.* // *Biomimet. chem. Proc. 2 Int. Kyoto Conf. : New aspects organ. chem.*—Kyoto, 1982.— P. 37—49.
287. *Oxygenation of cobalt(II) protoporphyrin IX dimethyl ester bound to polymere of 4-vinylpyridine and styrene / H. Nishida, S. Sata, K. Mihayashi, E. Tsuchida // Biopolymers.*—1978.—17, N 11.— P. 191—197.
288. *Tsushida E., Nishida H., Yoshioka H.* Cobalt(II) / poly(ethyleneimine) membrane with oxygen-binding ability / *Macromol. Chem. Rapid. Commun.*—1982.—3, N 10.— P. 693—696.
289. *Савицкий А. В., Кузовкина В. Н., Беляков В. К.* Условия обратимого связывания кислорода Со(II) гистицином в полимерной среде // *Докл. АН СССР.*—1981.—257, № 6.— С. 1416—1418.
290. *Получение и свойства оксигенированного комплекса кобальта, закрепленного на поверхности аминокремнезема / Ю. И. Братушко, К. В. Яцимирский, Н. Т. Якубович и др.* // *Катализаторы, содержащие нанесенные сорбенты.*—Новосибирск : Ин-т катализа СО АН СССР, 1980.— Ч. 2.— С. 137—140.
291. *Получение и исследование комплексов кобальта, привитых на поверхности аэросила / Т. Н. Якубович, Ю. И. Братушко, К. В. Яцимирский и др.* // *Адсорбция и адсорбенты.*—1984.— № 12.— С. 55—63.
292. *Братушко Ю. И., Якубович Н. Т.* Изучение оксигенированного комплекса кобальта диэтилентриамином, закрепленного на поверхности аэросила // *Журн. неорган. химии.*—1985.—30, № 12.— С. 3119—3123.
293. *Matsushita T., Fukuda M., Shono T.* Preparation of iron(II) schiff base complexes supported on polystyrene and their oxygenation in solution // *Technol. Repts Osaka Univ.*—1983.—33, Oct.— P. 449—454.
294. *Комплекс гема с производными имидазола, включенными в циклодекстрин / К. Eshima, Yo-ichi, Matsushida, M. Sekine et al.* // *J. Chem. Soc. Jap. Chem. and Ind. Chem.*—1983.— N 2.— P. 212.—218.— РЖ Химия, 1983, 16В138.
295. *Савицкий А. В., Желтухин Н. К.* К проблеме матричной фиксации кислорода : Стабилизация гемоподоб. комплекса в полимер. средах // *Докл. АН СССР.*—1976.—231, № 3.— С. 630—632.
296. *Howe R. F., Lunsford J. H.* Oxygen adducts of cobalt(II)ethylenediamine comp-

- lexes in X- и Y-type zeolites // J. Phys. Chem.— 1975.— 79, N 17.— P. 1836—1842.
297. *Мидзуно К., Лунсфорд Н.* Спектры ЭПР смешанного комплекса двухвалентного кобальта с дипиридилом и трипиридилом и его супероксида в цеолите У-формы // *Секубай.*— 1983.— 25, № 5.— С. 380—382.— РЖ Химия, 1984, № 10, В106.
298. *Kellerman R., Hutta P. J., Klier K.* Reversible oxygen binding by divalent chromium(II) ion exchange molecular sieve // J. Amer. Chem. Soc.— 1974.— 96, N 18.— P. 5946—5947.
299. *Davis S. M., Howe R. F., Lunsford J. H.* Formation of dioxygen adducts of cobalt(II)amine complexes in cation exchange resin // J. Inorg. and Nucl. Chem.— 1977.— 39, N 6.— P. 1069—1072.
300. *Andreev A., Prahov L., Shoppov P.* O—O bound activation with cobalt(II)ethylenediamine complexes in ion-exchange resins // Collect. Czech. Chem. Commun.— 1980.— 45, N 6.— P. 1780—1784.
301. *Филлипов А. П., Карпенко Г. А.* Методика получения спектров поглощения модифицированных кремнезёмов // Теорет. и эксперим. химия.— 1978.— 14, № 3.— С. 419—423.
302. *Ligand properties of surface silanol groups. 1. Surface complex formation with Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} .* / P. W. Schindler, B. Fürst, R. Dick, P. U. Wolf // J. Colloid and Interface Sci.— 1976.— 55, N 2.— P. 469—475.
303. *О размещении структурных гидроксильных групп на поверхности аэросила /* В. А. Тертых, В. В. Павлов, К. И. Ткаченко, А. А. Чуйко // Теорет. и эксперим. химия.— 1975.— 11, № 3, — С. 415—417.
304. *Исследование процесса окисления кумола на гетерогенизированном оксигенированном комплексе кобальта с фенантролином /* В. Гаевский, Н. П. Евмененко, Ю. И. Братушко, Т. Н. Якубович // Кинетика и катализ.— 1984.— 25, № 2.— С. 342—347.
305. *Комплексы кобальта с гематопорфирином, иммобилизованным на кремнеземе /* К. Б. Яцимирский, Т. Н. Якубович, Ю. И. Братушко и др. // Докл. АН СССР.— 1985.— 280, № 6.— С. 1382—1385.
306. *Электрокаталитические свойства органических комплексов переходных металлов — моделей оксидаз /* М. Р. Тарасевич, М. Е. Вольпин, В. Л. Богдановская и др. // Электрохимия.— 1981.— 17, № 9.— С. 1327—1334.
307. *Исследование процесса окисления аскорбиновой кислоты молекулярным кислородом, координированным в комплексе $Co_2(L\text{-гистидин})_4O_2$ /* К. Б. Яцимирский, Ю. И. Братушко, И. Л. Зацны и др. // Журн. неорган. химии.— 1977.— 22, № 9.— С. 2441—2446.
308. *Яцимирский К. Б., Братушко Ю. И., Зацны И. Л.* Кинетика и механизм реакции восстановления молекулярного кислорода, координированного в комплексе $Co_2(L\text{-гистидин})_4O_2$, сульфитом натрия в водном растворе // Там же.— № 6.— С. 1611—1616.
309. *Transition metal complexes as catalysts in biochemical systems. Interaction with electron transfer processes /* М. Е. Volpin, G. N. Novodarova, E. M. Kolosova // Inorg. chim. acta.— 1981.— 50, N 5.— P. 21—31.
310. *Братушко Ю. И., Яцимирский К. Б., Зацны И. Л.* Кинетика и механизм реакции окисления гистидинового комплекса марганца (II) оксигенированным гистидиновым комплексом кобальта // Журн. неорган. химии.— 1977.— 22, № 11.— С. 3072—3077.
311. *A view of some aspects of the nucleophilic character of O_2 in $Pt(PPh_3)_2O_2$ and related dioxygen complexes /* R. Ugo, A. Fusi, G. M. Zanderighi, L. Casella // J. Mol. Catal.— 1980.— 7, N 1.— P. 51—57.
312. *Братушко Ю. И., Яцимирский К. Б., Зацны И. Л.* Активация молекулярного кислорода // Кинетика и катализ.— 1977.— 18, № 3.— С. 553—554.
313. *Oertel M., Winterhalter K. H., Dilorio E. E.* Kinetic properties of cobalt-iron hydrid hemoglobins // Febs lett.— 1983.— 153, N 1.— P. 213—216.
314. *Natarajan P.* Direct determination of the rate constant for the reaction of molecular oxygen with a cobalt(II) ammine complex // Inorg. chim. acta.— 1980.— 45, N 5.— P. L199—L200.
315. *Harris W. R., Martell A. E.* Irreversible redox rearrangement of dioxygen complexes I. Selective oxidation of dipeptides coordinated to cobalt(II) // J. Coord. Chem.— 1980.— 10, N 1/2.— P. 107—113.

316. *Raleigh C., Martel A.* Antioxidation pathway of Co^{II} -complexes of pyridilcontaining pentamines involving dioxygen complexes as intermediated // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*—1984.— N 6.— P. 335—336.
317. *Травин С. О., Скурлатов Ю. И.* Кинетика и механизм реакции Fe^{2+} ЭДТА с O_2 в присутствии лигандов // *Журн. физ. химии.*— 1981.— 55, № 6.— С. 1453—1456.
318. *Herron N., Dickerson L., Busch D.* The phenomenon of dioxygen protection' during autooxidation of a lacunal macrobicyclic iron (II) reversible dioxygen carrier. Un outer-sphere autooxidation mechanism // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*—1983.— N 16.— P. 884—886.
319. *Ferrer M., Hand T. D., Sykes A. G.* Intramolecular charge-transfer decomposition of the μ -peroxo-bis-[pentaamminecobalt (III)] complex in acidic solution. Stabilization by protonation and to effect of chloride and sulphate / *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*—1980.— N 1.— P. 14—18.
320. *Mechanism of deoxygenation and the ligand substitution reactions of μ -peroxo-bis-[amminbis(ethylenediamine)cobalt(III)]rons in aqueous solution / Y. I. Sasaki, K. L. Suzuki, A. Matsumoto, K. Saito // Inorg. Chem.*— 1982.— 21, N 5.— P. 1825—1828.
321. *Oxygen-18 exchange of μ -peroxodicobalt (III) complexes / S. Fallab, H. P. Hunsold, M. Maeder et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun.*— 1981.— N 10.— P. 469—471.
322. *Electroreduction of cobaltaminoperoxocomplexes. Pt1. The reduction of oxygen in $\text{Co(III)} + \text{ammonia}$ system / A. Betelheim, M. Faraggi, I. Hoddara et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans.*— 1977.— 73, N 1.— P. 143—149.
323. *Hamersthai A., Sargeson A. M.* Macrocyclic hexaamine cage complexes of cobalt (III) : synthesis, characterization and properties // *Inorg. Chem.*— 1983.— 22, N 24.— P. 3554—3561.
324. *McLendon G., Mooney W. F.* Application of the Marcus theory to the electron-transfer reaction of metal-bound dioxygen // *Ibid.*— 1980.— 19, N 1.— P. 12—15.
325. *Shibahara T., Kuroga H., Mori M.* Formation of hydrogen peroxide by two stage acid hydrolysis of *trans*-(NO_2 , O_2)-[μ -peroxo-bis-nitro-bis-(ethylenediamine) cobalt(III)] and reaction kinetics // *Bull. Chem. Soc. Jap.*— 1980.— 53, N 10.— P. 2834—2838.
326. *Al-Shatti N., Ferrer M., Sykes A. G.* The contribution of iron(II) reduction alongside proton-induced decomposition in the reactions of two μ -hydroxo- μ -peroxodicobalt(III) complexes // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*— 1980.— N 12.— P. 2533—2535.
327. *Варафтик М. И., Загородников В. П., Моисеев И. И.* Новые фенантролинсодержащие кластеры палладия // *Изв. АН СССР. Сер. хим.*— 1983.— № 5.— С. 1209.
328. *A view of some aspects of the nucleophilic character of O_2 in $\text{Pt}(\text{PPH}_3)_2\text{O}_2$ and related dioxygen complexes // R. Ugo, A. Fusi, G. M. Zanderighi, L. Casella // *J. Mol. Catal.*— 1980.— 7, N 1.— P. 51—57.*
329. *Tatsumo Y., Otsuka S.* Stereochemistry and mechanisms of reaction of dioxygen complexes with organic electrophiles as studied by use of chiral reagents and isotopic labeling // *J. Amer. Chem. Soc.*— 1981.— 103, N 19.— P. 5832—5839.
330. *Chumargaret M. L., Castro C. E., Hathway G. M.* Oxidation of lowspin iron(II)—porphyrins by molecular oxygen. The outer-sphere mechanism // *Biochemistry.*— 1978.— 17, N 3.— P. 481—486.
331. *Pignatello J. J., Jensen F. R.* Autoxidation of transitionmetal complexes. Reaction of 1 : 1 cobalt-molecular oxygen complex with acids to yield hydrogen peroxide.— Kinetics and mechanism // *J. Amer. Chem. Soc.*— 1979.— 101, N 20.— P. 5929—5939.
332. *Goldberg B., Stern A.* Superoxide anion as a mediator of druginduced oxidative hemolysis // *J. Biol. Chem.*— 1976.— 251, N 2.— P. 6468—6470.
333. *Tomoda A., Tsugi A., Yoneyama Y.* Involvement of superoxid anion in the reaction mechanism of haemoglobin oxidation by nitrite // *Biochem. J.*— 1981.— 193, N 1.— P. 169—179.
334. *The production of activated oxygen species by an interaction of methemoglobin with ascorbate / U. Benatti, A. Morelli, L. Guida et al. // Biochem. and Biophys. Res. Commun.*— 1983.— 111, N 3.— P. 980—987.

335. *Hwang W.-S., Joedicke I. B., Yoke J. T.* Evidence for cobalt(II) catalysis and for an intermediate dioxygen adduct in the autooxidation of cobalt(II) chloride complexes of ethyl phosphinite, phosphonite and phosphite esters // *Inorg. Chem.*—1980.—19, N 11.—P. 3225—3229.
336. *Савицкий А. В.* Строение и каталитические свойства оксигенильных соединений переходных металлов. 4. Окисление спиртов в присутствии кобальтового носителя кислорода и трифенилфосфина // *Журн. общ. химии.*—1974.—44, № 7.—С. 1548—1554.
337. *Савицкий А. В., Нелюбин В. И.* Строение и каталитические свойства диоксигенильных комплексов переходных металлов // Там же.—1979.—49, № 10.—С. 2304—2310.
338. *Doyle M. P., Pickering R. A., Cook B. R.* Oxidation of oxymyoglobin by nitric oxide through dissociation from cobalt nitrosyls // *J. Inorg. Biochem.*—1983.—19, N 14.—P. 329—338.
339. *Nilf K. H., Wastgestin F., Pfeil A.* The product of (phthalocyaninato)chromium(II) oxidation // *Inorg. Chem.*—1979.—18, N 3.—P. 564—567.
340. *Lever A. B. P., Wilshire J. P., Quan S. K.* Oxidation of manganese (II) phthalocyanine by molecular oxygen // *Ibid.*—1981.—20, N 3.—P. 761—768.
341. *McLendon G., Martell O. E.* Oxidation-reduction properties of peroxy- and superoxy-bridged cobalt complexes // *Ibid.*—1976.—15, N 11.—P. 2662—2670.
342. *Metarajan P., Roghavan N. V.* Redox reactions of dioxygen complexes of cobalt (III) with organic radicals studied by pulse radiolysis // *J. Phys. Chem.*—1981.—85, N 2.—P. 188—191.
343. *The irreversible redox rearrangement of cobalt oxygen complexes of dipeptides / W. R. Harris, R. C. Riss, A. E. Martell et al.*—// *J. Amer. Chem. Soc.*—1977.—99, N 9.—P. 2958—2963.
344. *Sykes A. G.* Binuclear cobalt(III) complexes — a survey of reaction // *Chem. Brit.*—1974.—10, N 5.—P. 170—175.
345. *Davis K. M., Sykes A. G.* Factor affecting electron-transfer reactions between O_2^- and O_2^{2-} bridging ligands in binuclear complexes of cobalt(III) // *J. Chem. Soc. A.*—1971.—N 10.—P. 1418—1423.
346. *Hude M. R., Sykes A. G.* Stepwise chromium(II) and vanadium(II) reductions of the μ -amido- μ -superoxo- and μ -amidoperoxo-*bis*-[*bis*-(ethylenediamine)cobalt(III)]complexes // *Ibid.* D.—1974.—N 15.—P. 1550—1561.
347. *μ -Ligand- μ -peroxodicobalt(III)cations / M. Crawford, A. Bedell, R. J. Patel et al.* // *Inorg. Chem.*—1979.—18, N 8.—P. 2075—2079.
348. *Atlay M. T., Carlton L., Read G.* Oxygenation studies. Pt 6. Evidence for completing processes in cooxygenations associated with the decomposition of $RhCl(Ph_3P)_3O_2$ and related compounds // *J. Mol. Catal.*—1983.—19, N 1.—P. 57—68.
349. *Gezowska-Trzebiatowska B., Vogt A., Chmielewski P.* Studies of catalytic properties of some oxygen carriers in hydrazine oxidation processes // *Inorg. chim. acta.*—1980.—45, N 3.—P. 107—108.
350. *Activation of molecular oxygen. Mechanistic studies of the oxidation of hindered phenols with dioxygen complexes / A. Zombeck, R. S. Drago, B. B. Corden et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.*—1981.—103, N 25.—P. 7580—7585.
351. *Hwang W.-S., Joedicke I. B., Voke J. T.* Evidence for cobalt(II) catalysis and for an intermediate dioxygen adduct in the autooxidation of cobalt(II) chloride complexes of ethyl phosphinite, phosphonite, and phosphite esters // *Inorg. Chem.*—1980.—19, N 11.—P. 3225—3229.
352. *Goldberg B., Stern A.* The mechanism of superoxide anion generation by the interaction of phenylhydrazine with hemoglobin // *J. Biol. Chem.*—1976.—251, N 10.—P. 3045—3051.
353. *Taqi Khan M. M., Andal R. K., Manoharan P. T.* Activation of molecular oxygen, hydrogen, carbon monoxide, and olefins by ruthenium(II) complex // *Chem. Commun.*—1971.—N 11.—P. 561—562.
354. *Kimura E., Machida R., Kodama M.* Macrocyclic dioxopentaamines: novel ligands for 1 : 1 Ni(II) — O_2 adduct formation // *J. Amer. Chem. Soc.*—1984.—106, N 19.—P. 5497—5505.

355. *Nemeth S., Szevevényi Z., Simandl L. I.* Catalytic oxydation with molecular oxygen in the presence of cobaloxime(II) derivatives // *Inorg. chim. acta.*— 1980.— 44, N 3.— P. L107—L109.
356. *Басоло Ф., Пирсон Р.* Механизмы неорганических реакций.— М. : Мир, 1971.— 592 с.
357. *Forshey P. A., Kawanabe T.* Electrochemistry of oxygen reduction 4. Oxygen to water conversion by iron(II) *tetrakis*-(N-methyl-4-pyridyl)porphyrin via hydrogen peroxide // *Inorg. Chem.*— 1983.— 22, N 5.— P. 699—707.
358. *Uchida Y., Hori M., Umezawa H.* Specificity of transport of bleomycin and cobalt-bleomycin in L51784 cells // *Biochem. and Biophys. Res. Commun.*— 1982.— 104, N 2.— P. 416—421.
359. *Kimura E.* Химия и биохимическая активность макроциклических полиаминов // *J. Jap. Chem.*— 1981.— 35, N 11.— P. 865—874.— РЖ Химия, 1982, 14В169.
360. *Munakata M., Shigematsu T.* Reactivities of oxygenated cobalt complexes // *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*— 1971.— 49, N 5.— P. 297—306.

Введение	3
Глава 1. Молекула кислорода, супероксид- и пероксид-ионы, их физико-химические и биологические свойства	6
1.1. Строение и донорно-акцепторные свойства молекулы кислорода, супероксид- и пероксид-ионов	6
1.2. Окислительно-восстановительные свойства и биологическая активность молекулярного кислорода, супероксид- и пероксид-ионов	11
Глава 2. Связывание молекулярного кислорода координационными соединениями 3d-переходных металлов	16
2.1. Соединения титана	17
2.2. Соединения ванадия	17
2.3. Соединения хрома	17
2.4. Соединения марганца	18
2.5. Соединения железа	21
2.6. Соединения кобальта	25
2.7. Соединения никеля	35
2.8. Соединения меди	37
Глава 3. Свойства и строение комплексов 3d-переходных металлов с молекулярным кислородом	39
3.1. Применение рентгеноструктурной спектроскопии для изучения электронного строения активного центра металл — молекула кислорода	39
3.2. Применение метода масс-спектрометрии для исследования реакций деоксигенации	43
3.3. Геометрическое строение оксигенированных комплексов 3d-переходных металлов (рентгеноструктурные исследования)	46
3.4. Применение спектральных методов для исследования строения оксигенированных комплексов	51
3.4.1. Электронная спектроскопия	51
3.4.2. Электронный парамагнитный резонанс	56
3.4.3. ИК-спектроскопия	64
Глава 4. Природа связи молекулярного кислорода в комплексах 3d-переходных металлов	68
4.1. Применение метода молекулярных орбиталей для выяснения природы связывания молекулярного кислорода в комплексах 3d-переходных металлов	68
4.2. Термодинамика оксигенации и эффекты взаимного влияния лигандов в комплексах 3d-переходных металлов с молекулярным кислородом	80

Глава 5. Координационные соединения переходных металлов с молекулярным кислородом, закрепленные в матрицах	97
5.1. Получение комплексов переходных металлов с молекулярным кислородом, закрепленных в матрицах различного характера	98
5.2. Свойства координационных соединений $3d$ -переходных металлов, закрепленных на поверхности аэросила	100
Глава 6. Реакции оксигенированных комплексов $3d$ -переходных металлов	107
6.1. Классификация реакций оксигенированных комплексов переходных металлов	107
6.2. Реакции I типа	118
6.3. Реакции II типа	119
6.4. Реакции III типа	121
Приложение	131
Список литературы	149

Монография
БРАТУШКО ЮЛИЯ ИОСИФОВНА
КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
 $3d$ -ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
С МОЛЕКУЛЯРНЫМ
КИСЛОРОДОМ

*Утверждено к печати ученым советом
 Института физической химии
 им. Л. В. Писаржевского АН УССР*

Редактор
Л. П. КРУГЛЯК
 Оформление художника
Г. М. БАЛЮНА
 Художественный редактор
В. П. КУЗЬ
 Технический редактор
В. А. КРАСНОВА
 Корректоры
Е. Н. МЕЖЕРИЦКАЯ,
Т. Я. ЧОРНАЯ

ИБ № 8255

Сдано в набор 30.05.86. Подп. в печ. 12.12.86. БФ 01695. Формат 60 × 90/16. Бум. тип. № 1. Лит. гарн. Выс. печ. Усл. печ. л. 10,5. Усл. кр.-отг. 10,88. Уч.-изд. л. 12,38. Тираж 1000 экз. Зак. 2869. № 6-1769. Цена 2 р. 10 к.

Издательство «Наукова думка». 252601 Киев 4, ул. Репина, 3.

Отпечатано с матриц Головного предприятия республиканского производственного объединения «Полиграфкинг». 252057, Киев, ул. Довженко, 3 в книжной областной типографии. 290000, Львов, ул. Стефаника, 11.