

УДК 541.49+541.124/128

ПОДБОР И СИНТЕЗ ЛИГАНДОВ *

Д. Ст. Блэк и А. Дж. Хартшорн

Рассмотрены современные аспекты проблемы подбора и синтеза лигандов для комплексов с заранее заданными свойствами. Показано, что при подборе лигандов должны учитываться прежде всего факторы, обуславливающие стабильность и геометрию молекул комплексных соединений. Библиография — 382 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	260
II. Факторы, влияющие на устойчивость комплексов металлов	261
III. Геометрические аспекты подбора лигандов	263
IV. Образование связей и синтез лигандов	265
V. Некоторые примеры типов лигандов	275

I. ВВЕДЕНИЕ

Лиганд может быть присоединен к иону металла более, чем одним атомом, образуя гетероциклическое кольцо, называемое хелатным¹.

Свойства комплексного соединения зависят от природы иона металла и лиганда. Вариации ионов металлов значительны, а в лигандах, в принципе, беспредельны, так как органическая химия позволяет синтезировать любые подходящие молекулы. Известны многие типы лигандов и изучены свойства их комплексов с металлами. Однако, как следствие этой информации, существует необходимость синтеза новых лигандов специфической конфигурации, которые могут дать комплексы с особыми и даже предсказываемыми свойствами. При подборе лигандов должны учитываться факторы, обуславливающие стабильность комплексов, а также геометрические аспекты строения молекулы. Известно, что одни лиганды синтезировать легче, чем другие, но широкий набор органических реакций может дать легко синтезирующуюся структуру. В связи с этим для синтеза лигандов наиболее применимы несколько типов реакций, хотя в координационной химии можно использовать все органические реакции. Эти черты создания («конструирования») лигандов и их синтез будут рассмотрены в разделах II—IV. Раздел V проиллюстрирует материал отдельными примерами, приведенными, в основном, для хелатообразующих агентов: от бидентатных до гексадентатных, отдельных лигандов более высокой дентатности и соединений, образующих двуядерные комплексы с металлами.

Из-за обширности рассматриваемой области координационной химии обсуждение ограничивается лигандами, содержащими донорные атомы азота, кислорода, серы, фосфора и мышьяка. Аспекты подбора и синтеза лигандов, образующих σ - или π -связи углерод — металл в комплексной молекуле, из рассмотрения исключаются. Будет показано, что не все лиганды могут быть выделены в свободном виде и что некоторые суще-

* Coord. Chem. Rev., 9, 219 (1973). Сокращенный перевод с англ. Н. Н. Богданова, под ред. А. Д. Гарновского.

ствуют только в комплексах с металлами. Вместе с тем, для ясности и упрощения в разделе V преобладают структурные диаграммы свободных лигандов. Причем структуры часто изображаются таким образом, чтобы подчеркнуть расположение донорного атома и показать тип координации в данном комплексе. Такие диаграммы могут не отражать собственную геометрию лигандной молекулы.

II. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ

Подбор лигандов обычно осуществляется с целью получения устойчивых комплексов металлов. Но это не всегда так, и синтез «неудобных» лигандов, образующих комплексы с низкой устойчивостью, представляет собой нетронутую область для будущих исследований. Развивать эту область тем более важно, что образование и диссоциация относительно мало устойчивых комплексов металлов близки к химии² систем металл—фермент.

1. Сравнительная сила донорных и акцепторных атомов

Так как ионы металлов являются льюсовскими кислотами, сила донорного атома как основания относится³ к связи металл — донорный атом⁴. Вместе с тем, донорный атом должен рассматриваться вместе с ионом металла^{5, 6}. Арланд и др.⁷ подразделяют акцепторные ионы металлов на два класса в зависимости от того, образуют ли они более устойчивые комплексы с меньшими донорными атомами, такими как азот, кислород, фтор (класс «а») или с большими — фосфор, сера и хлор (класс «б»). Эта классификация оказалась очень удобной⁸, но между двумя классами существует перекрывание, а некоторые из очень интересных ионов металлов лежат в пограничной области. В случае лигандов, содержащих несколько различных донорных атомов, положение становится более сложным и простая классификация неприменима⁹. Степень окисления металла также является важным фактором оценки его акцепторных свойств. Для ряда металлов наблюдается сильная тенденция к образованию π-связей, особенно в случае фосфор- или мышьяксодержащих донорных атомов⁸, но не серы в тиоэфирах^{9, 10}.

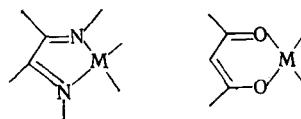
2. Хелатный эффект

Количественные исследования^{11, 12, 13} показывают, что металл-хелаты более устойчивы, чем комплексы с родственными монодентатными лигандами. Во всяком случае за этот феномен ответственен энтропийный фактор¹⁴. Одна из главных причин синтеза хелатообразующих систем обусловлена возрастающей устойчивостью комплексов металлов из-за хелатного эффекта. Число хелатных колец также важно: из двух сходных металл-хелатов более устойчивым будет тот, который содержит большее число стабильных металлоциклов. Образование новых хелатных колец — одно из основных особенностей металл-хелатных реакций (см. раздел V, 4).

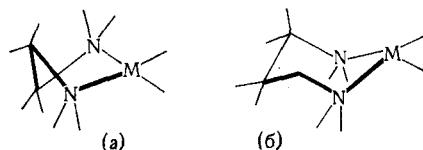
3. Размер и форма хелатных колец

Факторы, определяющие устойчивость металл-хелатов, те же, что и в случае гетероциклических колец^{15, 16}. Однако некоторые различия заключаются в валентных углах и длинах связей в присутствии иона металла. Пяти- и шестичленные металлоциклы являются наиболее часто встречающимися¹⁷ и, в общем, самыми устойчивыми. В случае ненасы-

щенных пяти- и шестичленных колец, в которых связи выравнены^{18, 19}, все атомы в кольце приблизительно копланарны. Это иллюстрируется, например, нижеприведенными структурами



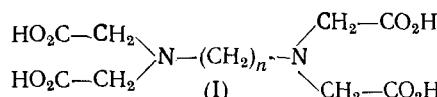
Для полностью ненасыщенных шестичленных металлоциклов напряжение в углах меньше, чем в пятичленных. В насыщенных хелатных кольцах отклонения от копланарности вызывают уменьшение углового напряжения²⁰. Корей и Бэйлар²¹ рассмотрели конформационные аспекты металлоциклов, образованных 1,2-диаминоэтаном и 1,3-диаминопропаном, сравнивая их с циклопентаном и циклогексаном, соответственно. Их конформационный анализ показал²², что хелатное кольцо в три-(1,2-диаминоэтан)-кобальт(III)-ионе имеет искаженную (изогнутую) конформацию (а). Аналогично шестичленный металлоцикл в 1,3-диаминопропановом комплексе должен иметь конформацию, близкую к креслу (б)²³. Однако это кольцо «сложено» сильнее, чем циклогексан из-за напряжений, вызванных длинами связей металл — азот 24° и валентным углом азот — металл — азот примерно в 90°. Таким образом, взаимодействие между аксиальными заместителями резко возрастает.



В связи с изложенным, наблюдается некоторая дестабилизация шестичленного хелатного кольца. Поэтому комплексы 1,2-диаминоэтина^{24, 25} более устойчивы, чем металл-хелаты 1,3-диаминопропана, несмотря на большую основность последнего.

Четырехчленные хелатные циклы встречаются довольно часто: к ним относятся, например, комплексы карбонат-иона^{26, 27}, дитиокарбамины^{28, 29} и 1,8-нафтиридин.³⁰ Указывалось, что возрастание числа четырехчленных хелатных колец в комплексах, содержащих два атома металла^{29, 31}; обычно другими атомами в кольце являются сера или кислород.

Средние и большие хелатные кольца³² были постулированы для многих структур. Их влияние на устойчивость комплексов зависит от подвижности кольца и присутствия или отсутствия других металлоциклов. Константы устойчивости комплексов металлов³³ образованных тетракарбоксильными кислотами (I) понижаются в ряду $n=2>3>4>5$.



Однако большие хелатные кольца не обязательно плохо сказываются на устойчивости комплексов. Например, кобальтовый комплекс — витамин B₁₂ содержит девятнадцатичленное хелатное кольцо³⁴; гидроксаматы железа³⁵ также содержат большие хелатные кольца.

III. ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОДБОРА ЛИГАНДОВ

В добавление к факторам, влияющим на устойчивость комплексов металлов, при выборе полидентатных лигандов должны быть приняты во внимание различные геометрические аспекты. На форму и подвижность органических соединений в целом влияют различные стереохимические особенности. Пространственные затруднения могут возникнуть в результате потери подвижности молекулы из-за ограниченного вращения вокруг связи. Частично на форме молекулы могут сказываться конформационные предпочтения. Когда эти стереохимические особенности имеются в лигандах, они могут сказываться на геометрическом расположении донорных атомов в комплексе или на точной конфигурации комплексной молекулы. Кроме этих обычных для органических соединений стереохимических эффектов, в комплексах металлов существуют и свои возможности, обусловленные ионом металла и донорными атомами. Они и будут рассмотрены ниже.

a. Геометрическое влияние иона металла

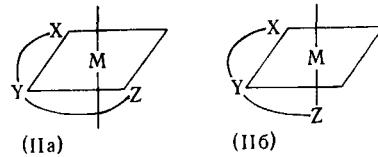
В 4-координированных комплексах металлов связи вокруг металла распределяются таким образом, что донорные атомы лежат в углах квадрата или в вершинах тетраэдра, а ион металла в центре указанных полиэдров. Подобным же образом донорные атомы, окружающие 6-координированный ион металла, обычно располагаются в вершинах октаэдра или тригональной призмы, а в 5-координированном — лежат в узлах квадратной пирамиды или тригональной бипирамиды. Таким образом, ион металла оказывает предпочтение определенному роду окружения, а одни лиганды более способны создать это окружение, чем другие. Кроме того, каждый лиганд имеет свою собственную тенденцию к определенной геометрической конфигурации. Подбор лигандов важен потому, что возможен конфликт между указанными тенденциями. Если целью является получение высокоустойчивого металлоцикла, лиганд должен подбираться так, чтобы он был наиболее подходящим для геометрического окружения иона металла. С другой стороны, если в образовавшемся комплексном соединении проявляются новые, необычные свойства, сильный и жесткий лиганд может заставить ион металла образовать комплекс с неидеальной геометрией. Также важен и размер иона металла. Например, конформационное напряжение в пятичленных хелатных кольцах возрастает с увеличением размера иона металла. В общем, длины связей и углы между ними зависят от размера иона металла.

б. Геометрическое влияние донорных атомов

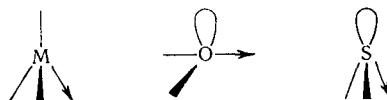
Донорные атомы лигандов могут быть включены в состав различных функциональных группировок. Атомы азота входят чаще всего в состав первичных, вторичных и третичных амино-, имино-, азо- или оксимино-групп. Атомы кислорода могут выступать как донорные в карбоксилатной, фенолятной, карбоксильной, аллоксидной, N-оксидной или эфирной группах; атомы серы — в тиокарбоксилатной, ксантатной, дитиокарбонатной и тиолятной, а атомы фосфора и мышьяка — в фосфинной или арсинной группах. Большая часть последующего обсуждения будет сконцентрирована на использовании донорных атомов азота, кислорода и серы.

В полидентатных хелатообразующих агентах распределение связей вокруг нетерминальных донорных атомов сказывается на геометрии ли-

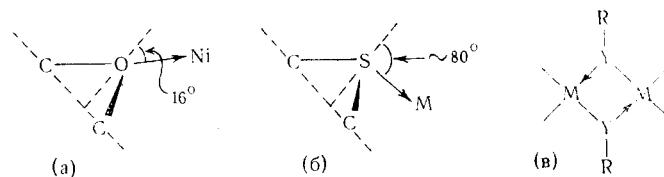
ганда в комплексе и, следовательно, на конфигурации комплексной молекулы в целом. В случае тридентатного хелатного агента, координированного с ионом металла M , возможны две общие конфигурации (II а) и (II б), где X , Y и Z — донорные атомы.



В конфигурации (II а) — экваториальное окружение донорных атомов X , Y , Z , и они копланарны с металлом M , тогда как в конфигурации (II б) — вицинальное окружение, так как копланарны X , Y и M и Y , Z и M ; эти две плоскости ортогональны. На возникновение той или иной конфигурации может сказываться природа среднего донорного атома Y . Если Y является частью ненасыщенной системы, как, например, иминной, распределение связей вокруг Y будет тяготеть к планарному, следовательно, конфигурация (II а) должна быть менее напряжена, чем конфигурация (II б).



С другой стороны, вокруг координированных азотного, эфирного, кислородного атомов или тиоэфирного атома серы должно быть пирамидальное распределение связей. Поэтому в лигандах создается большая подвижность (меньшая жесткость) и комплекс может иметь конфигурацию как (II а), так и (II б). В случае, если Y является пирамидальным атомом азота, как экваториальное, так и вицинальное окружение иона металла тремя донорными атомами относительно свободно от напряжений. Однако, если Y является эфирным атомом кислорода, экваториальное окружение преобладает над вицинальным. Напротив, вицинальное окружение преобладает, если Y — тиоэфирный атом серы. Эти конфигурационные предпочтения являются следствием различных валентных углов у координированных атомов кислорода и серы. Так, рентгеноструктурное исследование³⁶ кристалла дигромо-1-(*o*-метоксифенил)-2,6-диазаоктан-никеля(II) показало, что связь кислород — никель отклоняется от плоскости двух связей углерод — кислород приблизительно на 16° (а).



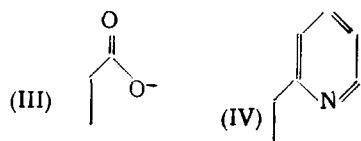
Однако рентгеноструктурный анализ^{9, 10, 37} кристаллов ряда координированных тиоэфиров показывает, что связь сера — металл обычно отклоняется от плоскости углерод — сера — углерод на угол, близкий к 80° (б). Подобные же различия в валентных углах выявляются при

изучении соединений, содержащих четырехчленные хелатные кольца с мостиковыми кислородными³⁸⁻⁴⁰ и серными⁴¹ атомами (в).

Приведенные выше конфигурационные аспекты верны только для комплексов с лигандами, содержащими этановые мостики между донорными атомами и, следовательно, с пятичленными хелатными кольцами. Большие насыщенные металлоциклы имеют большую подвижность, которая заметно уменьшает влияние геометрии связей центрального донорного атома.

в. Понятие о пространственной эквивалентности групп

Это понятие, предложенное Лайонсом¹⁵ в качестве вспомогательного средства при подборе новых хелатообразующих агентов, гласит: «Различные донорные атомы могут быть включены в структурные фрагменты со сходным расположением атомов». Это позволяет варьирование типов лигандов без изменения геометрического окружения центрального иона донорными атомами. Например, ацетатная группа (III) пространственно эквивалентна α -пиридилилметиленовому фрагменту (IV). Однако замена одного из этих лигандов другим приводит к изменению заряда на вновь образованном комплексе:



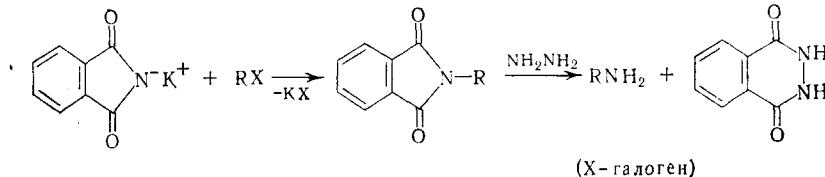
Ясно, что пространственно эквивалентные группы входят в хелатное кольцо одного и того же размера. Но варьирование этими группами сказывается на жесткости лиганда^{42, 43}. Так, замена этанового мостика орто-дизамещенным бензольным кольцом приводит к образованию хелатного кольца с пониженной подвижностью.

IV. ОБРАЗОВАНИЕ СВЯЗЕЙ И СИНТЕЗ ЛИГАНДОВ

1. Прямой синтез аминов и тиолов

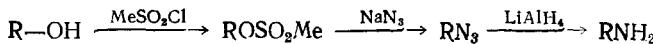
Исходными для синтеза лигандов обычно являются спирты, амины и тиолы.

Первичные амины получаются рядом методов. Контролируемое алкилирование аммиака достигается при использовании фталимида калия, как в синтезе Габриэля⁴⁴:



Первичные амины также могут быть образованы при восстановлении⁴⁵ амидов, нитрилов, нитросоединений и оксимов, реакцией Гофмана⁴⁶, в результате перегруппировок Куртиуса⁴⁷, Шмидта⁴⁸, Лоссена⁴⁹. Очень интересная возможность превращения гидроксильных групп в аминогруппы была недавно применена⁵⁰ к синтезу аминных лигандов. Лег-

кодоступный спирт первоначально переводится в метансульфонатное производное, которое нуклеофильным замещением азидом натрия превращается в азид. Последний восстанавливается в первичный амин литийалюминий гидридом⁵¹:



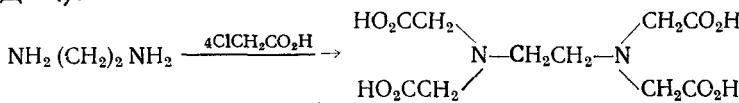
Алкил- или арилтиолы — удобнее всего получать из галогенидов реакцией с гидросульфидом натрия⁵² или тиомочевины со щелочью⁵³. Удобная в синтетическом отношении методика⁵⁴ включает в себя реакцию спиртов с тиомочевиной в присутствии бромистоводородной кислоты.

2. Увеличение донорной активности лигандов при реакции на донорных атомах

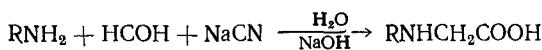
Повышение координирующей способности лигандов обсуждено Лайонсом⁵⁵. Наиболее общий метод повышения активности донорных центров — алкилирование донорных атомов. Этот процесс применим к аминам, тиолам, спиртам, фосфинам и арсинам и ведется с использованием эфиров, тиоэфиров, третичных аминов, фосфинов и арсинов. Чаще всего он применяется для получения тиоэфиров⁵⁶. Тиолы, таким образом, могут быть преобразованы в большое количество бидентатных лигандов с помощью алкилирования бифункциональными галоген-алкилами, как, например, хлоруксусная кислота или 1,2-дибромэтан:



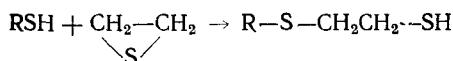
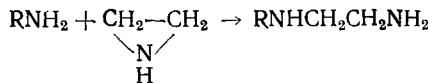
Алкилирование аминов хлоруксусной кислотой было признано весьма удобным методом синтеза хелатирующих агентов на основе третичных аминов⁵⁷. Например, таких как группа этилендиаминететрауксусной кислоты (ЭДТК).



Подобное же преобразование^{58, 59} наблюдается при реакции амина с формальдегидом и цианидом натрия.



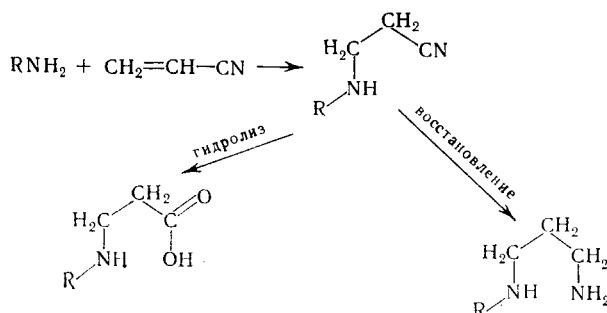
Довольно удобно применять в тех же целях реакцию нуклеофильного замещения аминов и тиолов этиленамином⁶⁰ или этиленсульфидом⁶¹:



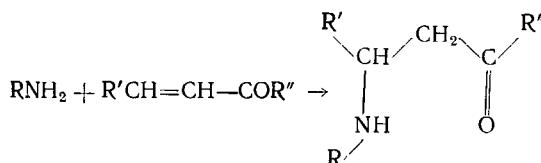
Для присоединения аминов к этиленимину в качестве катализатора используется хлористый алюминий⁶².

Легко происходит присоединение аминов к электрофильным алканам, что предоставляет большие возможности для вариирования набором лигандов. Продукты присоединения аминов⁶³ к акрилонитрилу могут

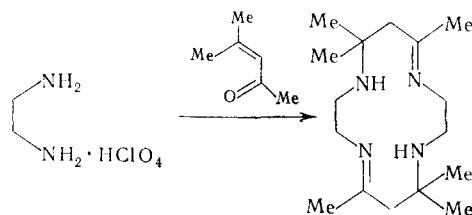
быть легко преобразованы в ряд удобных лигандов, а именно:



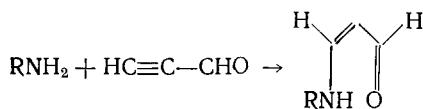
Присоединением⁶⁴ аминов к α , β -ненасыщенным кетонам можно получить самые разнообразные β -аминоокетоны



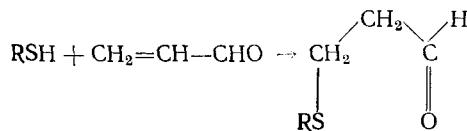
Использование диаминов в этом типе реакции может привести к синтезу макроциклических квадридентатных лигандов⁶⁵⁻⁶⁷, например



Подобное присоединение амина к формилацетилену было использовано⁶⁸ в качестве начальной стадии при синтезе лиганда



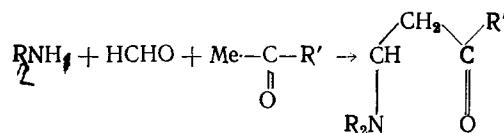
Тиолы также присоединяются к электрофильным алкенам⁶⁹⁻⁷¹ с хорошим выходом, например



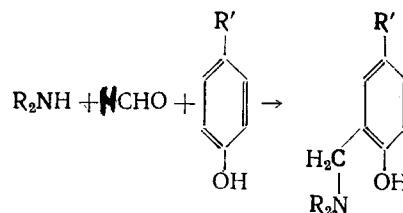
Катализируемое основаниями присоединения фосфинов и арсинов к винилфосфинам было использовано^{72, 73} в качестве общего препаративного метода для получения лигандов — политретичных фосфинов и арсинов.

Реакция Манниха позволяет достигнуть увеличения числа донорных атомов. Этот процесс наиболее применим к синтезу третичных аминов из вторичных и дает большое количество^{74, 75} β -аминоэтил-производных.

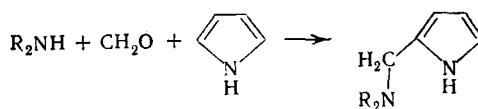
Метиленкетоны, формальдегид и вторичные амины реагируют^{76, 77} с образованием β -аминоэтилкетонов:



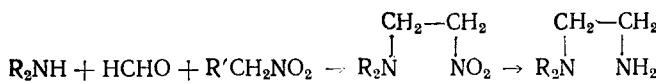
Аналогично пара-замещенные фенолы можно использовать для получения продуктов⁷⁸, являющихся потенциальными лигандами.



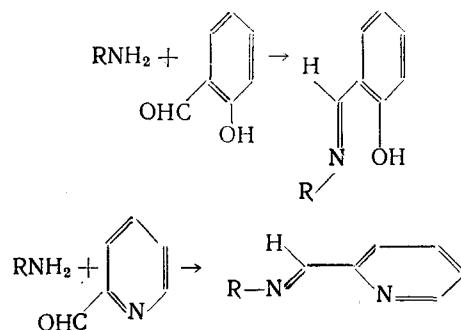
Другие соединения, такие как пирролы⁷⁹, подвергаясь реакции Манниха, дают обычные продукты:



Нитроамины, образующиеся при той же реакции из нитроалканов⁸⁰, могут быть восстановлены в 1,2-диамины:

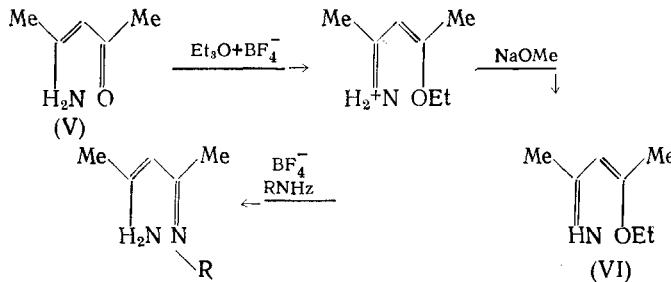


Некоторые основания Манниха легко отщепляют амин и поэтому необходимо принимать меры для предотвращения этой реакции. Наиболее ценной реакцией для увеличения числа донорных атомов лиганда, исходя из первичных аминов, является конденсация их с альдегидами и образованием иминов (шиффовых оснований)⁸¹; чаще всего используются салициловый альдегид и пиридин-2-альдегид:

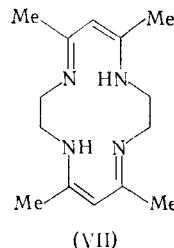


Вариации этой реакции, включающие другие родственные альдегиды^{55, 82, 83, 84-88}, неисчислимые. Во многих случаях предпочтительнее получать комплексы прямо^{89, 90} реакцией амина и альдегида в присутствии соли металла, чем сначала получать амин. Если карбонильная группа

является частью винилового (от «винилогия» — *прим. перев.*) амида, как, например, (V), ее нормальные электрофильные свойства ослабляются. Однако конденсация с аминами может быть достигнута^{91, 92} при реакции с промежуточным иминоэфиром, как, например, (VI).

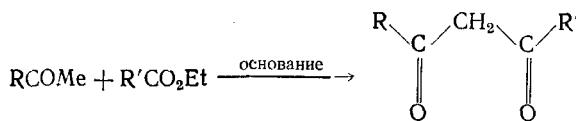


Ряд таких реакций был недавно применен для синтеза⁹³ макроциклического лиганда (VII) из (V) комбинаций с 1,2-диаминоэтаном.



3. Увеличение координационной способности лиганда реакцией на недонорных атомах

В принципе этот подход предоставляет широкие возможности для синтеза лигандов, но на него практически не обращали внимания. β -Дикетоны образуются ацилированием метиленкетонов⁹⁴ или их ениминов⁹⁵:



Образование новой связи углерод — углерод часто происходит у атома углерода, активированного карбонильной или нитрогруппой. В этом случае важна реакционная способность карбаниона.

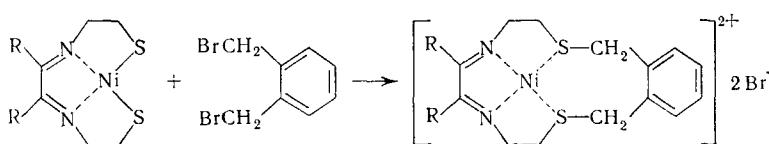
Обычными промежуточными соединениями при синтезе являются нитроалканы: они нередко присоединяются к карбонильной группе. Нитрогруппа может быть восстановлена в аминогруппу, преобразована другим способом или самостоятельно^{96–98} координировать ионы металлов.

Реакции алкилирования, описанные в предыдущем разделе, могут рассматриваться как нуклеофильное замещение галогеналкилов, и с этой точки зрения представлены по типу реакции по недонорному атому. Аналогичное получение аминов из хелатирующего агента салицилового альдегида включает реакцию по углеродному атому, соседнему с донорным атомом. Наблюдалось также присоединение воды или спиртов к координированным аминам^{99, 100} или кетонам^{101–103}; это будет рассмотрено ниже на специфических примерах.

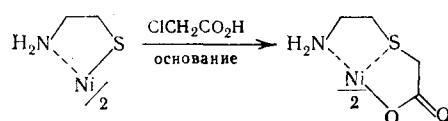
4. Получение новых хелатных колец металл-темплатным методом

Металл-темплатные реакции^{104-106, 107, 108} — это лигандные реакции, протекание которых облегчено частичной геометрической ориентацией, вызванной координацией с металлом. Одной из основных причин этих реакций является достижение устойчивости комплекса как образованием новых хелатных колец, так и модификаций уже существующих.

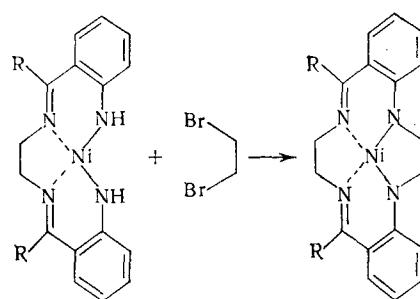
Новые хелатные кольца могут образоваться при алкилировании координированных атомов серы¹⁰⁹⁻¹¹² или азота¹¹³. Буш^{111, 114} увеличил число способов образования макроциклических комплексов дифункциональным алкилированием *cis*-координированных атомов серы, например:



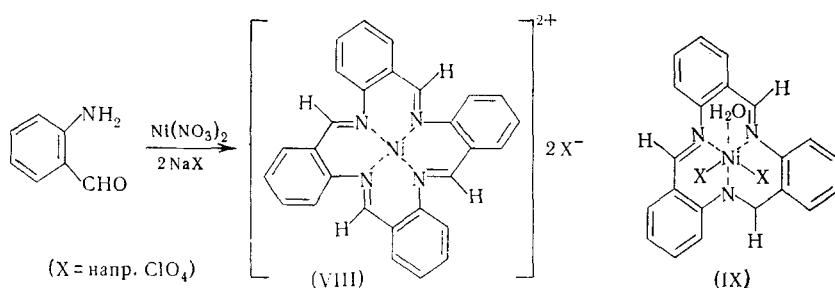
Новое хелатное кольцо может образоваться и при алкилировании координированного атома серы хлоруксусной кислотой¹¹²:



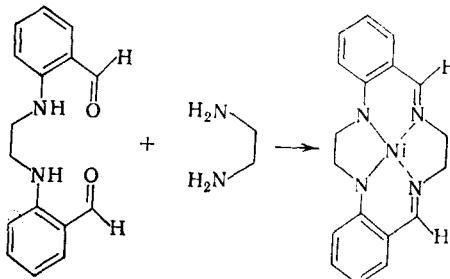
Алкилирование координированных атомов азота может быть достигнуто только в том случае, если эти атомы сохраняют несвязанную пару электронов и не входят в состав четвертичных аммониевых солей. Образование ряда макроциклических комплексов было достигнуто¹¹³ при алкилировании квадридентатных хелатов 1,2-дибромэтаном.



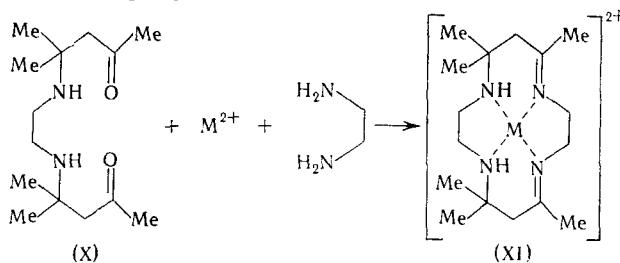
Металл-темплатные реакции часто могут приводить к продуктам, в которых образуется новая иминная группа. В самом деле, ионы металла могут играть решающую роль в образовании иминов и недавно⁸⁹ были рассмотрены некоторые аспекты контроля ионов металла в этих реакциях. Такой контроль ясно прослеживается в полимеризации *o*-амино-бензальдегида в присутствии ионов никеля с преимущественным образованием макроциклического комплекса (VIII)¹¹⁵⁻¹¹⁷ и тридентатного хелата (IX)¹¹⁸:



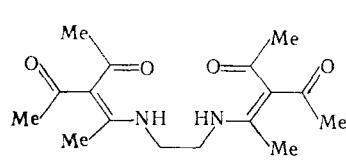
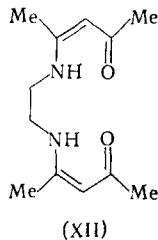
Образование новых хелатных колец при конденсации аминов с альдегидами привело к получению и других макроциклических хелатов квадриентатного¹¹⁹⁻¹²², пентадентатного¹²³ и гексадентатного¹²⁴⁻¹²⁶ типов. Один из примеров^{119, 121} показан ниже, а остальные будут описаны позднее (см. разд. V).



Имины можно получить также и из кетонов, но менее легко, чем из альдегидов. Реакции этого типа приводят тоже к образованию макроциклических комплексов. Например, карбонильная группа аминокетона (X) имеет обычные электрофильные свойства и конденсируется¹²⁷ с 1,2-диаминоэтаном в присутствии ионов металла, давая комплексы (XI).



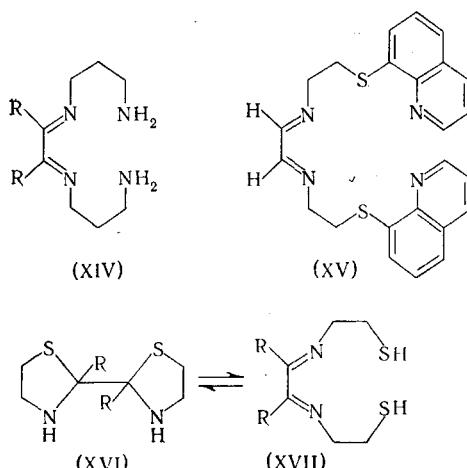
Такая реакция не может протекать¹²⁸ с родственным виниловым амидом, как, например, (XII), но протекает, если имеется вторая карбонильная группа¹²⁹⁻¹³¹, как в соединении (XIII)¹³⁰:



(XII)

(XIII)

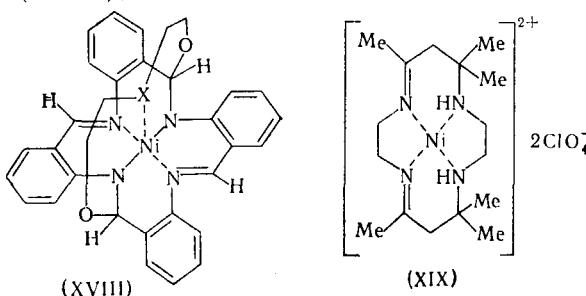
α -Димины могут быть стабилизированы^{132, 133} в виде комплексов посредством образования устойчивых пятичленных хелатных колец. Таким образом, металл-темплатные реакции глиоксалия или α -дикетонов с аминами приводят к образованию комплексов металлов с полидентатными хелатирующими агентами, такими как (XIV)^{134, 135} (XV)¹³⁶ и (XVII)^{137, 138}.



β -Меркаптоамины обычно реагируют с α -дикетонами, давая *бис*-тиазолидины, как, например, (XVI). Однако в присутствии подходящих ионов металла образуются устойчивые комплексы¹³⁹ димина (например, XVII). Равновесие между (XVI) и (XVII) обусловливается выпадением в осадок квадридентатных металл-хелатов. Этот род вызываемого металлом превращения впервые наблюдался^{140, 141} при реакции *o*-аминофенола с глиоксалем, а затем был распространен на другие примеры^{142, 143}, включающие аналоги, содержащие серу^{88, 108, 144-146}.

Хотя большинство комплексов иминов очень стабильны и могут быть выделены как конечные продукты реакции, некоторые определенные типы их достаточно реакционноспособны для того, чтобы дать продукты дальнейших превращений. Координированные имины являются ионами иминия и проявляют химическую активность, сходную с таковой для альдегидов и кетонов. Так, нуклеофильная атака по углеродному атому характерна для гидролиза имина¹⁴⁷⁻¹⁴⁹ (где вода является нуклеофилом) или аминной перегруппировки¹⁵⁰ (когда первичный амин — нуклеофил).

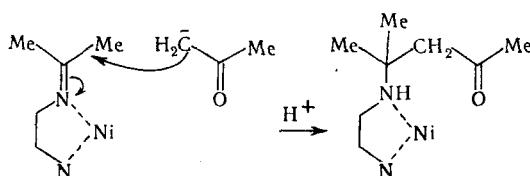
Спирты тоже могут присоединяться в качестве нуклеофилов к координированным иминам. Например, присоединение двунатриевых солей 1,5-гликолов к макроциклическому комплексу (VIII) дает¹⁰⁰ пентадентные хелаты (XVIII), где $X=S$ или NMe .



Несмотря на легкость, с которой образуется комплекс, имеется некоторое напряжение в циклическом лиганде комплекса (VIII).

Карбанионы тоже могут действовать как нуклеофилы в реакциях с координированными иминами. Это наблюдается при реакции ¹⁵¹ *трист(1,2-диаминоэтан)-никель(II)-перхлората* с ацетоном с образованием макроциклического комплекса никеля (XIX) ¹⁵².

В этой реакции, где мостиковый процесс — присоединение альдольного типа, катализируемое основанием, изопропилиденимины являются промежуточными продуктами. Имеются косвенные свидетельства того, что нуклеофил — это карбанион ацетонила, присоединяющийся к координированному имину с образованием комплекса аминокетона:



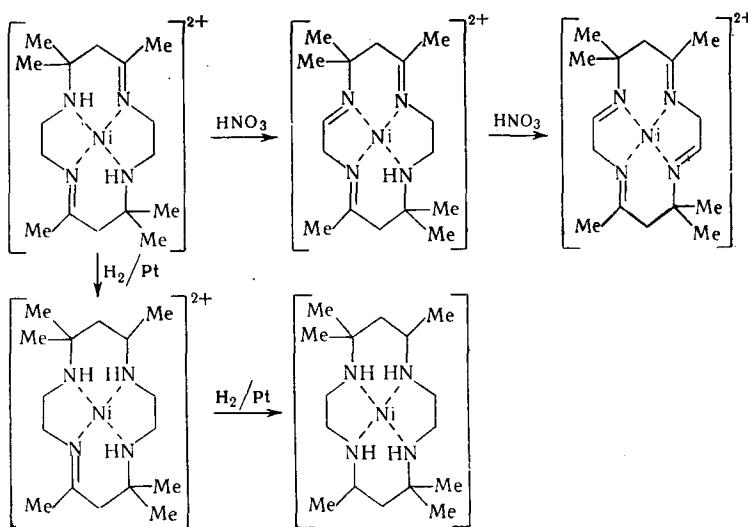
Конечный макроциклический продукт получается при конденсации этого промежуточного комплекса аминокетона с 1,2-диаминоэтаном. Изучен ряд примеров этой и родственной ей реакции ^{153—156}. Подробно эту тематику рассмотрел Куртиус ¹⁵⁷.

Таким образом, металл-темплатные реакции, заключающиеся в образовании новых хелатных колец, часто применяются для получения макроциклических комплексов. Однако образования более стабильных металлоциклов можно достичь при модификации уже существующих хелатных колец.

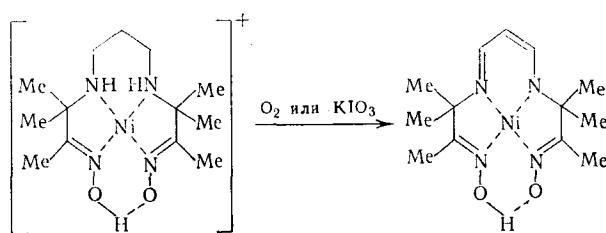
5. Модификация хелатных колец

Ранее были обсуждены некоторые аспекты связи между размером, формой и устойчивостью хелатных колец. Металлоциклы, подобно карбонатическим и гетероциклическим системам, могут вступать в реакции окисления, восстановления, увеличения или уменьшения кольца. Исходное хелатное кольцо должно включать в себя необходимую для этого функциональную группу или группы. Исходное хелатное кольцо должно быть стабильным настолько, чтобы обеспечить возможность образования комплекса, но не настолько, чтобы препятствовать дальнейшей реакции.

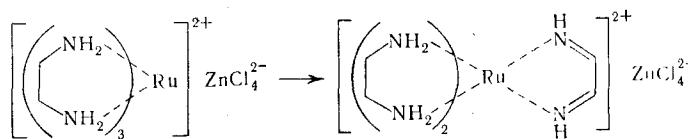
Хелатные кольца могут быть модифицированы как окислением, так и восстановлением с образованием комплексов таких лигандов, которые трудно синтезировать в свободном, некоординированном состоянии. Подобные последовательности реакций были предложены Куртиусом и с их помощью был синтезирован ряд макроциклических комплексов ^{157, 158}.



Интересная виниловая амидная система была получена¹⁵⁹ как часть квадридентатного хелата при окислении соответствующего тетрагидро-соединения:



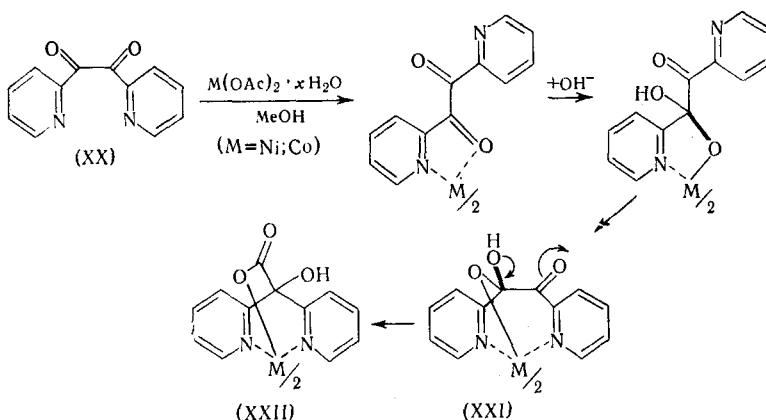
Хотя комплексы замещенных α -дииминов можно получить и прямым путем, при окислении исходного *tris*(1,2-диаминоэтан)-рутений (II)-тетрахлороциниката воздухом или иодом образуется 160 хелатное кольцо, содержащее исходный α -диимин.



Металл-темплатное преобразование наблюдается при промотируемой металлом конверсии^{101, 102} 2,2'-пиридила (XX) в комплексы 2,2'-пиридиоловой кислоты (XXII). Это пример преобразования¹⁸¹ бензиловой кислоты, которое является реакцией гидратации, катализируемой основанием. Были выяснены некоторые детали преобразования, промотируемого металлом. Как было показано, тридентатный хелат (XXI) является промежуточным соединением в превращении, и предполагаемый механизм реакции показан на стр. 275.

Промежуточные трidentатные хелаты (XXI) относительно устойчивы и могут быть выделены при низких температурах, несмотря на то, что содержат семичленные хелатные кольца. Однако, каждое семичленное хелатное кольцо распадается на два шестичленных, а последние и обус-

ловливают, главным образом, стабильность комплекса.

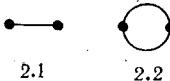


Молекулярная же перегруппировка ведет к значительно более стабильному хелату (XXII), содержащему три объединенных шестичленных кольца. Точная природа перегруппировки неизвестна, но резонно предположить, что миграции подвергается координированная пиридильная группа и для перегруппировки не требуется разложения лиганда.

V. НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕРЫ ТИПОВ ЛИГАНДОВ

1. Бидентатные хелатообразующие агенты

Существует только один основной способ расположения двух донорных атомов в бидентатном хелатообразующем агенте; он может быть подразделен на два вида * [2.1] и [2.2].



Имеется огромное количество бидентатных хелатообразующих систем, что связано, главным образом, с простотой и легкостью их получения. Металл-хелаты, синтезированные из лигандов [2.1], содержат только одно хелатное кольцо, тогда как полученные на основе соединений вида [2.2] — два.

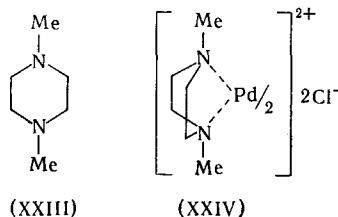
В обзоре ²⁹, посвященном бидентатным хелатообразующим системам, лиганды рассматриваются с точки зрения донорных атомов, функциональных групп и свойств их комплексов. Наиболее важные бидентатные лиганды рассматриваемого типа — 1,2-диаминоэтан, 2,2'-дипиридили и 1,10-фенантролин.

Другие наиболее общие металл-хелаты получаются на основе β -дикетонов, α -аминокислот, α -диимиинов и иминов, полученных из диаминов, салицилальдегида или пиридин-2-альдегида. Эти фрагменты с двумя донорными атомами повторяются и в структурах более высокой дентатности, где являются одними из многих деталей.

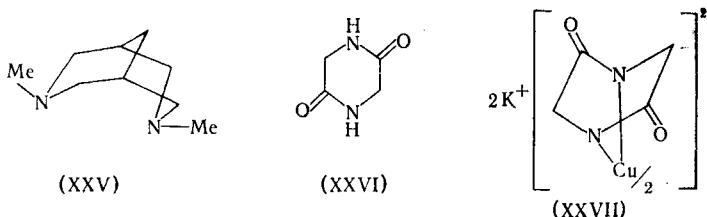
* Нумерационная система видов лигандов использует арабские цифры: первая обозначает число донорных атомов, а вторая — идентификационный номер. Виды являются топологическими диаграммами окружения донорными атомами.

Лиганды во всех этих комплексах — вида [2.1] и во всех случаях два донорных атома занимают соседние положения в окружении иона металла.

Лиганды вида [2.2] очень редки. Однако 1,4-диметилпиперазин (XXIII) образует ¹⁶² бидентатные хелаты с палладием (II), платиной (II) и иридием (II), в которых лиганд имеет ¹⁶³ конформацию ванны, как показано для комплекса (XXIV):



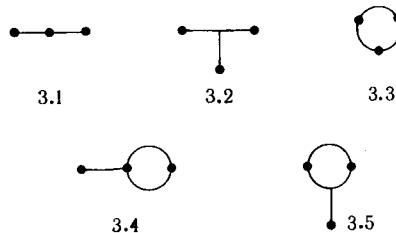
Этот тип конформации обычно входит в наименее напряженные 3,7-диазабицикло [3:3:1]-нонаны, как, например, (XXV), которые образуют ¹⁶⁴ устойчивые медные комплексы



Сообщалось также ¹⁶⁵, что дикетопиперазин (XXVI) может выступать в качестве хелатирующего агента при потере амидных протонов и лиганд в анионных комплексах (например, в медном комплексе XXVII) имеет форму «открытой книги».

2. Тридентатные хелатообразующие агенты

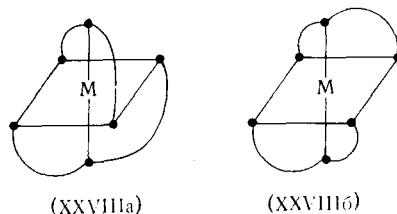
Донорные атомы в тридентатных хелатирующих агентах могут располагаться линейно или «разветвленно»:



Виды [3.3] и [3.4] — особые примеры линейного вида [3.1], а вид [3.5] — как линейного [3.1], так и разветвленного [3.2].

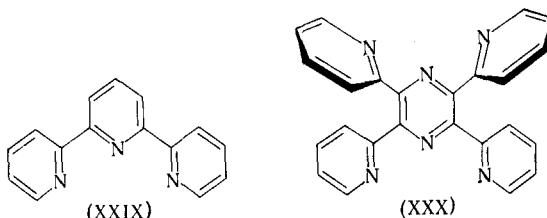
Гудвин ¹⁶⁶ рассмотрел полидентатные хелатирующие агенты, содержащие три или более донорных атома. В то время были известны только линейные тридентатные хелатирующие агенты вида [3.1], которые подразделялись на планарные и непланарные. Планарный тип — при ко-

тором две молекулы лиганда при координации с октаэдрическим ионом металла располагаются в экваториальных плоскостях под прямым углом друг к другу. Такой комплекс имеет пикториальную конфигурацию (XXVIII а). С другой стороны, непланарный тип лиганда дает комплекс с конфигурацией (XXVIII б). Эти положения были описаны ранее в виде конфигураций (II а) и (II б).



Ясно, что линейные тридентатные хелатообразующие агенты вида [3.1] могут давать обе конфигурации в зависимости от влияния центрального донорного атома (см. разд. III, 2). Однако в комплексах, содержащих тридентатные хелатирующие агенты, часто бывает и пентакоординация^{8, 167–169, 170} и, кроме того, наблюдается ряд искаженных конфигураций. Таким образом, представляется более верным употреблять термины «планарный» и «вицинальный», как предложено в разделе III, 2 при описании лигандов, содержащих три донорных атома.

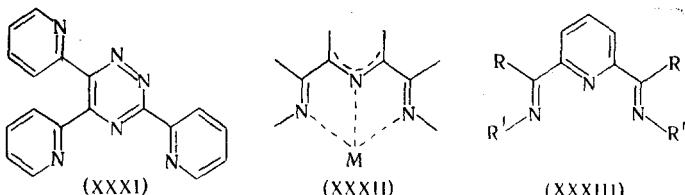
2,6-бис(α -пиридилил)-пиридин (терпиридин) (XXIX) — симметричный планарный лиганд^{171, 172}, образующий комплексы конфигурации [3.1].



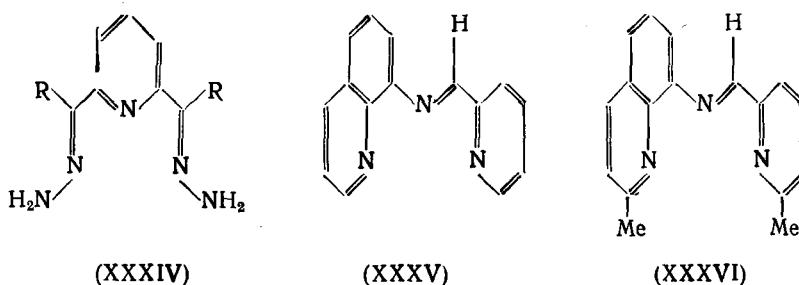
Эта планарность является следствием делокализации электрона по трем пиридиновым кольцам. Подобным лигандом является и 2,3,5,6-тетра(α -пиридилил)-пиразин (XXX), который выступает в качестве только¹⁷³ тридентатного хелатирующего агента, несмотря на присутствие шести основных атомов азота. Причиной этого служит то, что в каждый отдельный момент только два из четырех пиридиновых кольца могут быть копланарны с пиразиновым кольцом. Таким образом, при образовании тридентатного хелатного кольца два некоординированных пиридиновых кольца не могут располагаться в плоскости пиразинового кольца и, следовательно, дальнейшая координация невозможна. По аналогичной причине 3,5,6-три(α -пиридилил)-1,2,4-триазин (XXXI) также может быть¹⁷⁴ только тридентатным хелат-агентом. Было, однако, показано¹⁷⁵, что в простых пиразинах оба атома азота могут выступать в качестве донорных.

В предположении, что значительная устойчивость комплексов терпиридина является следствием структурного окружения (XXXII), было ис-

следовано большое число лигандов, содержащих этот структурный фрагмент. Выбор этих лигандов основывался на положении о пространственной эквивалентности групп (см. разд. III, 3). Простейшими примерами являются *бис*-имины (XXXIII)¹⁷⁶⁻¹⁷⁹ и *бис*-гидразоны (XXXIV)¹⁸⁰ — производные пиридин-2,6-диальдегида и 2,6-диацетилпиридина:

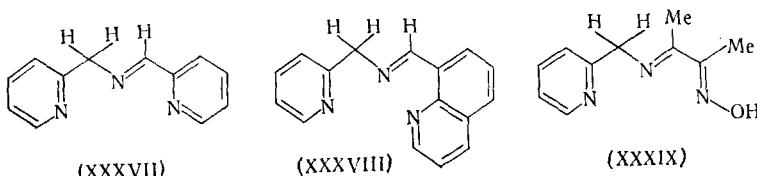


Большинство других аналогов терпиридиновой структуры — простые имины. Например, 8-(α -пиридилилметиленамино)хинолин (XXXV), который легко можно получить¹⁸¹ конденсацией пиридин-2-альдегида и 8-аминохинолина:



Изучался¹⁸² также и диметиловый аналог (XXXV) — соединение (XXXVI).

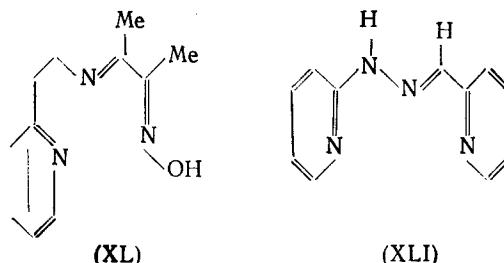
При конденсации 2-аминометилпиридины с пиридин-2-альдегидом, хинолин-8-альдегидом и моноксимом диацетила получаются соответствующие тридентатные хелатирующие агенты (XXXVII)^{178, 183}, (XXXVIII)¹⁷⁸ и (XXXIX)¹⁷⁶:



Интересны терпиридиновые структурные варианты этих лигандов. Присутствие метиленовой группы усиливает подвижность лигандной структуры и может даже вызвать разрыв конъюгированной системы.

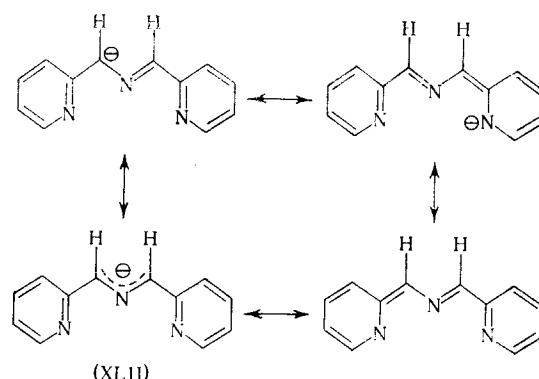
Кроме того, лиганд (XXXVIII) образует комплексы с сопряженными пяти- и шестичленными хелатными кольцами, в противоположность двум пятичленным в терпиридиновых металл-хелатах. 2-Аминоэтиловый гомолог лиганды (XXXIV)¹⁸⁴ является более подвижным тридентатным

хелатирующим агентом (XL)

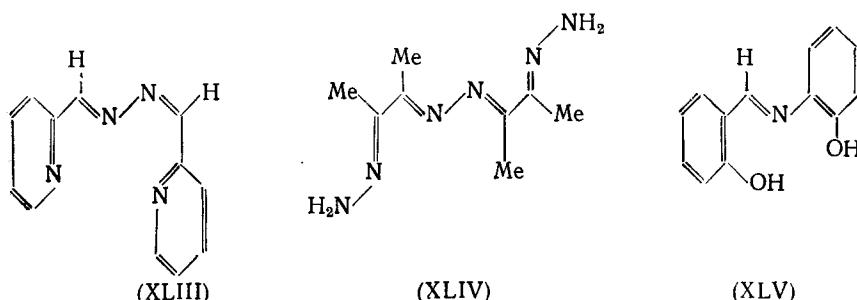


Азотные аналоги описанных систем могут быть получены¹⁸⁵ при замене 2-аминометилпиридины 2-пиридилигидразоном. Наиболее важный из лигандов этого типа пиридилигидразон (XLI) пиридин-2-альдегида, образующий металл-хелаты, похожие на комплексы лиганда (XXXVII).

Рассмотрение этих лигандов, в частности (XXXVII), показывает, что жесткий, планарный, полностью сопряженный лиганд, содержащий структурный фрагмент (XXXI), может быть получен депротонированием с образованием делокализованного аниона (XLII). Эта идея была использована Лайонсом и сотр.¹⁸⁶⁻¹⁸⁸, показавшими, что высокоустойчивые нейтральные комплексы, производные лигандов (XXXVII) и (XLI), могут быть синтезированы прямым депротонированием ионных комплексов:



При реакции гидразина с пиридин-2-альдегидом и моногидразоном диацетила образуются^{189, 190} азины (XLIII) и (XLIV) соответственно.

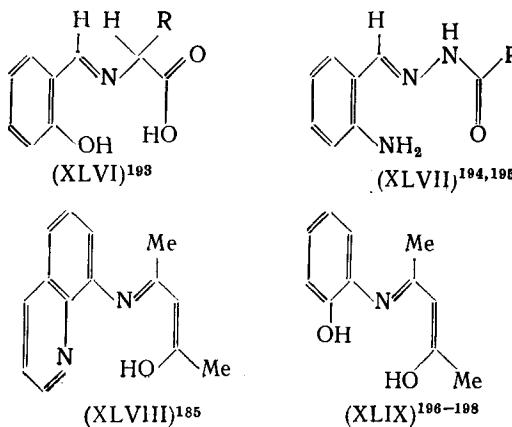


Азин (XLIII) действует как тридентатный хелатирующий агент с планарной, полностью сопряженной структурой. Возможна также координация¹⁹¹ его с двумя ионами металла в качестве бидентатного хе-

лата. В то же время азин (XLIV) функционирует только¹⁹⁰ как *бис*-бидентатная хелатообразующая система.

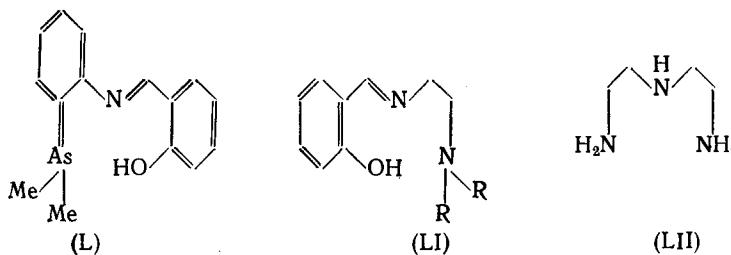
В терминальные положения планарных тридентатных хелатирующих агентов можно ввести кислородные донорные атомы при образовании имина из *o*-аминофенола и салицилового альдегида. Тридентатные хелаты салицилиденамино-*o*-гидроксибензола (XLV) были изучены Пфейфером и др.¹⁹².

Ниже приводится ряд родственных иминных лигандов (XLVI) — (XLIX). (Ссылки на литературные источники^{193—198} даются после номе-ра структуры.)



Образование димерных хелатов из этих лигандов возможно и было осуществлено, например, в случае медного комплекса лиганда (XLIX)^{199, 200}. В этом комплексе имеется искажение квадратного окружения меди донорными атомами из-за непланарности лиганда. Причина этой непланарности — стерическое взаимодействие между метильными группами, присоединенными к иминной связи и орто-водородным атомам бензольного кольца.

Недавно сообщалось²⁰¹ о синтезе и комплексообразующих свойствах лиганда (L), содержащего донорный атом мышьяка.

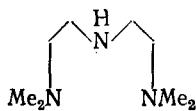


Саккони и др.^{202—204} изучали ряд более подвижных салицилальдиминовых лигандов (LI). Присутствие центральной иминной цепи обусловливает преимущественно экваториальную конфигурацию (XXVIIa) производных металл-хелатов.

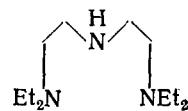
Полностью насыщенные линейные тридентатные хелатирующие агенты имеют достаточную подвижность для того, чтобы было возможным вицинальное соединение с ионом металла. Однако центральный донорный атом ответствен за предпочтение вицинальному или планарному окружению (см. разд. III, 2).

1,5-Диамино-3-азапентан-диэтилентриамин (LII) должен быть способен²⁰⁵ как к вицинальной, так и к планарной координации. И действи-

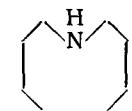
тельно, он является планарным²⁰⁶ в никелевом (II) металл-хелате и вицинальным^{207, 208} в некоторых молибденовых (IV) комплексах. Алкилированные лиганды (LIII) и (LIV) соответственно планарны и вицинальны в соответствующих кобальтовых комплексах²⁰⁹:



(LIII)



(LIV)

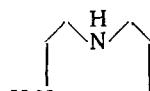


(LV)

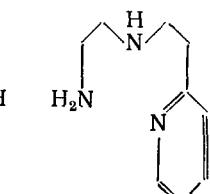
В лиганде 1,7-диамино-4-азапентан-(дипропилентетрамине) (LV) больше подвижности^{210, 211} и в результате планарное окружение преобладает²⁰⁶ над вицинальным.

Центральный донорный атом имеют и многие другие тридентатные хелатирующие агенты, но их геометрическое поведение неизвестно. Приводим некоторые примеры (LVI)–(LX) со ссылками на литературу^{212–218}.

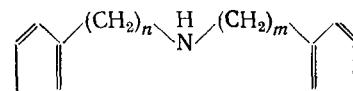
Основание 1,5-диамино-3-тиапентан (β,β' -диамино-диэтилсульфид) (LXI) должно быть способно²¹⁹ к координации с ионом металла как в планарном, так и в вицинальном окружении, но предпочтительнее вицинальное. То же самое можно сказать и о лигандах (LXII)¹¹² и (LXIII).¹³⁶



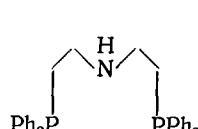
(LVI) 212



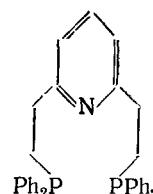
(LVII) 213



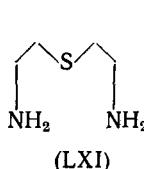
(LVIII) 214-216



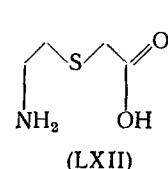
(LIX) 217



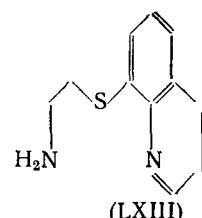
(J.X) 218



IXI



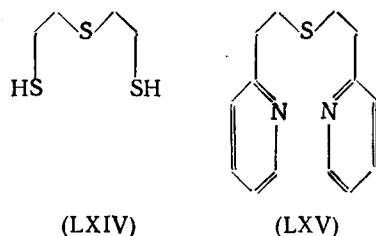
LXXXI



(I X III)

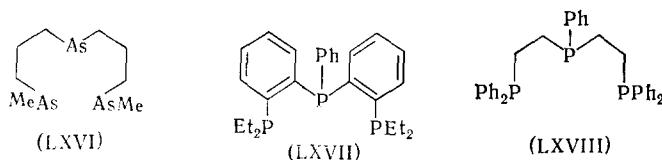
Родственный лиганд 3-тиапентан-1,5-дитиол (LXIV) является пла-
нарным тридентатным хелатирующим агентом^{41, 220} в некоторых высококо-

напряженных полимерных комплексах никеля (II) и палладия (II).

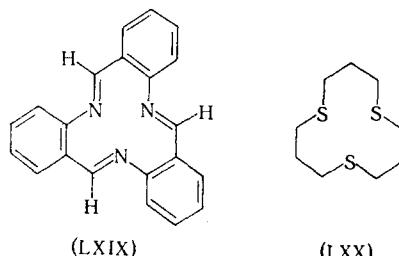


В лиганде (LXI)²¹⁴, способном образовывать шестичленные хелатные кольца, в связи с планарной геометрией должно происходить некоторое уменьшение напряжения.

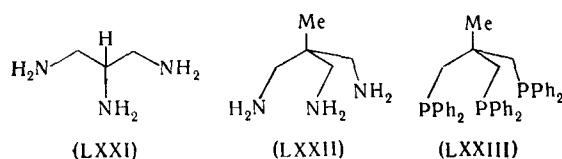
Были приведены доказательства планарной координации триарсина (LXVI)^{221, 222} и вицинальной координации фосфинов^{223, 224} (LXVII) и (LXVIII).



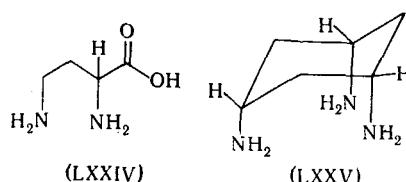
Линейные тридентатные хелатирующие агенты, у которых донорные атомы включены в циклическое образование [3.3], теоретически могут быть и планарными и вицинальными. Однако единственные известные^{118, 225-228} примеры (LXIX) и (LXX)²²⁹ лигандов этого типа являются вицинальными (см. разд. IV, 4):



Тридентатные хелатирующие агенты, содержащие разветвленные цепочки с донорными атомами (вид [3.2]), не являются заурядными. Триамины (LXXI)²³⁰ и (LXXII)²³¹ и фосфин (LXXIII)²²⁴ образуют тридентатные хелаты, в которых лиганды должны быть вицинальными.

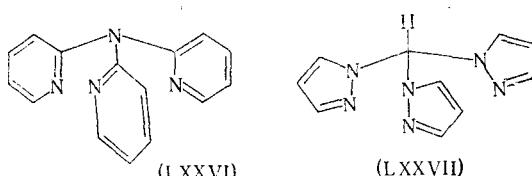


Этот тип координации был обнаружен²³² и в комплексах большого числа замещенных аминокислот, например (LXXIV):

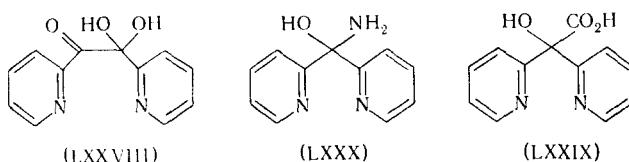


Очень хорошим примером вицинального лиганда является *цис*, *цис*-1,3,5-триаминоциклогексан, когда он координируется своими тремя аминогруппами в аксиальных положениях (LXXXV)^{233, 234}.

Три-2-пиридиниламин (LXXVI) также является ^{235, 236} тридентатным хелатным агентом, как и три(N-пиразолил)-метан (LXXVII) ²³⁷:



Как отмечалось ранее (см. разд. IV, 5), промотируемая металлом перегруппировка 2,2'-пиридила дает ¹⁰¹, ¹⁰² комплексы, содержащие винциальные лиганды (LXXVIII) и (LXXIX):

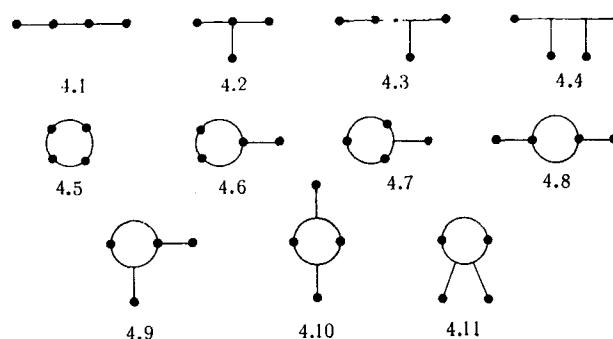


Свободный лиганд подвергается самопроизвольному декарбоксилированию, но стабилизируется координацией. Важным аспектом образования комплекса с **LXXVIII** является уменьшение напряжения при присоединении нуклеофила к карбонильной группе 2,2'-пиридила с образованием тетраэдрического атома углерода. Подобный феномен проходит при мягком присоединении различных нуклеофилов (например, аммиака) к ди-2-пиридилкетоновым ²³³⁻²⁴⁰ комплексам по карбонильной группе с возникновением вицинального расположения лиганда, например, **LXXX**.

О лигандах вида [3.4] и [3.5] сведений нет.

3. Квадриентатные хелатообразующие агенты

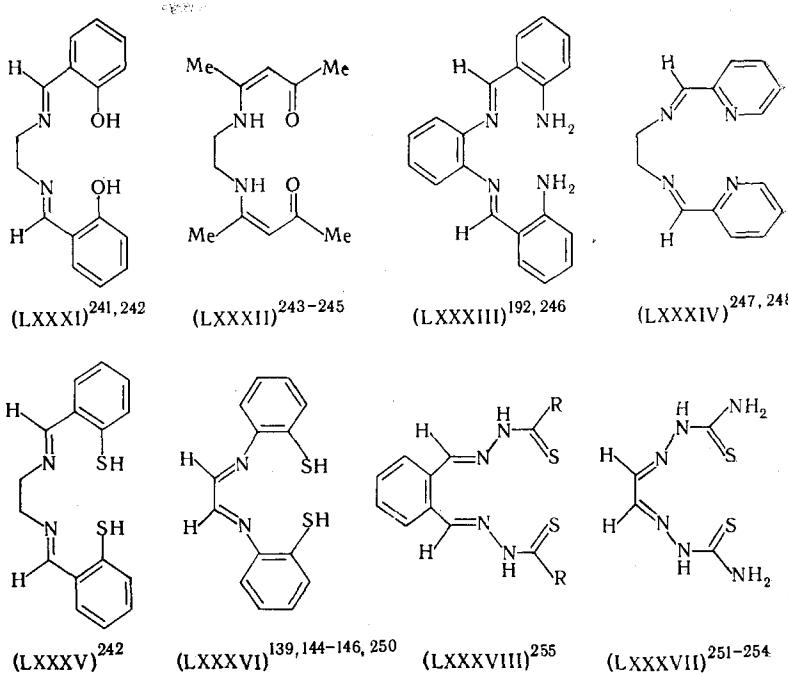
В квадридентатных хелатообразующих агентах возможны следующие виды расположения донорных атомов:



Исключая [4.10], циклические виды являются частными случаями линейного вида [4.1], хотя [4.6] — также пример разветвленного [4.2], а виды [4.7], [4.9], [4.10] и [4.11] — кроме того, примеры разветвленного вида [4.3].

Большинство известных хелатных агентов имеют линейное расположение донорных атомов, изображенное видом [4.1]. Однако эти линейные лиганды могут быть подразделены на три стереохимических типа, определяемых Гудвином¹⁶⁶ так: а) планарные лиганды — вынужденные координироваться с ионом металла таким образом, что донорные атомы лежат в одной плоскости; б) тетраэдрические лиганды построены так, что донорные атомы не могут лежать в одной плоскости, но могут тетраэдрически окружать ион металла; в) факультативные лиганды — нежесткие, так что донорные атомы могут координироваться как при планарном, так и при непланарном расположении.

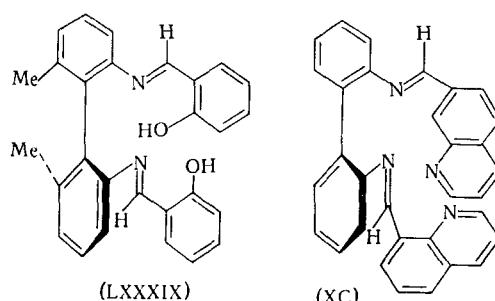
Для планарных квадриентатных хелат-агентов типична ненасыщенность, и эта ненасыщенность чаще всего обусловлена иминными связями. Как планарные тридентатные хелатные агенты часто образуются при конденсации аминов с альдегидами, так и соответствующие планарные хелат-агенты могут аналогично получаться при конденсации двух молекул альдегида с диамином. Некоторые из хорошо известных примеров (LXXXI)–(LXXXVIII) приводятся ниже со ссылками^{241–255}:



В случае квадридентатных хелатов²⁴⁷ 1,2-бис(α -пиридинилметиленамино)этана (LXXXIV) имеется некоторое искажение валентных углов в хелатных кольцах. Это напряжение может быть уменьшено гидролизом или восстановлением иминных связей или, с другой стороны, действием лиганда как бис-бидентатного хелатного агента²⁴⁸.

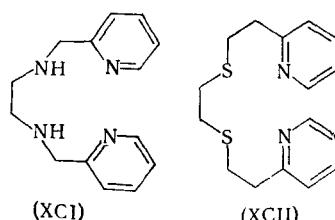
Лиганды типа (LXXXVI) рассмотрены ранее (см. разд. IV, 4).

Лиганды типа (LXXXVI) рассмотрены ранее (см. разд. IV, 1). Лиганды вида [4.1] можно выбирать из-за того, что они не могут быть планарными и без искажений подходят под тетраэдрическое окружение. Лайонс с сотр. использовали явление ограниченного вращения в пространственно затрудненных дифенильных соединениях (LXXXIX)²³⁶ и (XC)²⁴⁷, являющихся непланарными квадриентатными хелат-агентами.

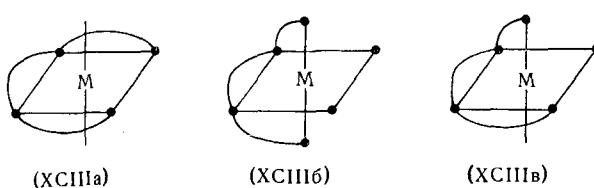


Более гибкие лиганды факультативного типа могут быть получены изменением структурных особенностей планарных лигандов. Например, увеличение числа этановых мостиков в иминах, таких как (LXXXI), уменьшает напряжение, которое может возникать из-за непланарного расположения лиганда в комплексе. Можно легко добиться гибкости восстановлением²⁵⁷ иминных связей, например, при получении²⁴⁷ лиганда (XCI) из (LXXXIX).

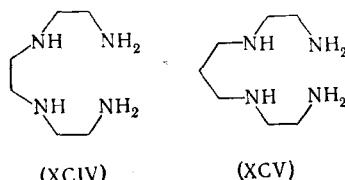
Другой общий метод синтеза факультативных лигандов — алкилирование, в частности, тиолятных анионов, как при получении лиганда (XCII).^{247, 258}



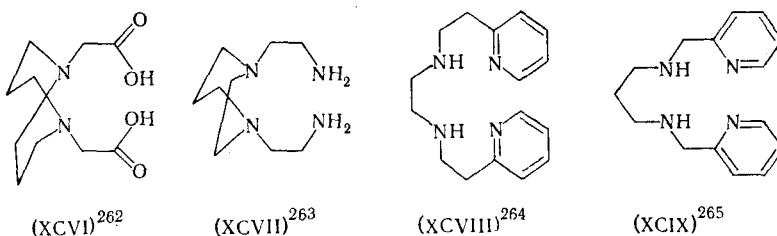
При включении квадридентатных хелатирующих агентов в координацию с октаэдрическими ионами металла возможны три конфигурации (ХСIII a , b и v):



1,8-Диамино-3,6-диазаоктан (триэтилентетрамин) (ХСIV) ^{259, 260} — простейший факультативный лиганд с четырьмя донорными атомами азота; стерическое влияние на его координационное поведение было рассмотрено в сравнении ²⁶¹ с более гибким гомологом — 1,9-диамино-3,7-диазанонаном (ХСV):

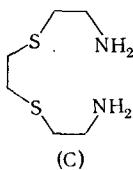


Некоторые родственные факультативные лиганда (XCVI—XCIX) приведены ниже со ссылками^{262—265}:



Лиганды (ХСVI) и (ХСVII), будучи линейными, могут служить примерами вида [4.8]. Никелевый (II) комплекс лиганда (ХСVI) является пятикоординированным. Рентгеноструктурное исследование показывает, что комплекс имеет конфигурацию квадратной пирамиды, в которой шестое координационное положение блокировано центральной метиленовой группой диазациклооктанового кольца, что является следствием конформационного предпочтения этого кольца. Напротив, никелевый (II) комплекс лиганда (ХСVII) имеет конфигурацию плоского квадрата.

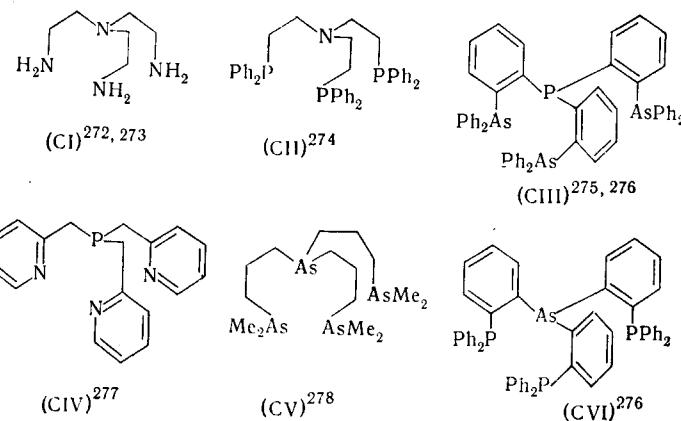
Геометрия металло-хелатов, содержащих донорные атомы серы, более поддается предсказаниям (см. разд. III, 2). Известно, что 1,8-диамино-3,6-дигиооктан^{266, 267} (С) и родственные ему лиганды^{268–272}, содержащие только этиловые мостики, в своих комплексах проявляют непланарную конфигурацию (ХСIII б):



Однако большая подвижность позволяет тиоэфиру (ХСII) вести себя как факультативному лиганду²⁵⁸.

Наиболее часто встречающиеся разветвленные квадридентатные хелат-агенты имеют вид [4.2]. В этих структурах «ветви» связаны с донорным атомом и, следовательно, лиганды являются непланарными. В некоторых случаях при комплексообразовании они функционируют как тетраэдрические лиганды, в других — они принимают геометрию

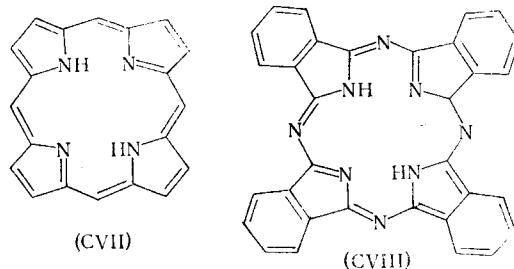
искаженной тригональной бипирамиды или октаэдра. Ниже показаны некоторые примеры (CI—CVI) этих «трехногих» лигандов²⁷¹ со ссылками^{272—278}.



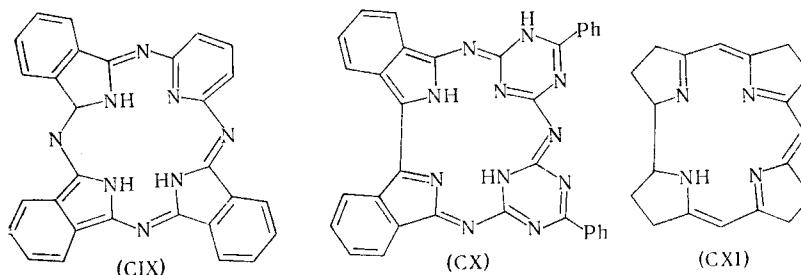
Разветвленные лиганды вида [4.3] и [4.4] редки и их синтез требует систематического изучения.

Часто встречаются циклические лиганды вида [4.5], но виды [4.6], [4.6], [4.9], [4.10] или [4.11] неизвестны.

Высшими классами циклических квадриентатных хелатных агентов являются порфирины, например (CVII), и фталоцианины, например (CVIII), которые подробнее рассматриваются в других работах^{105, 279}.



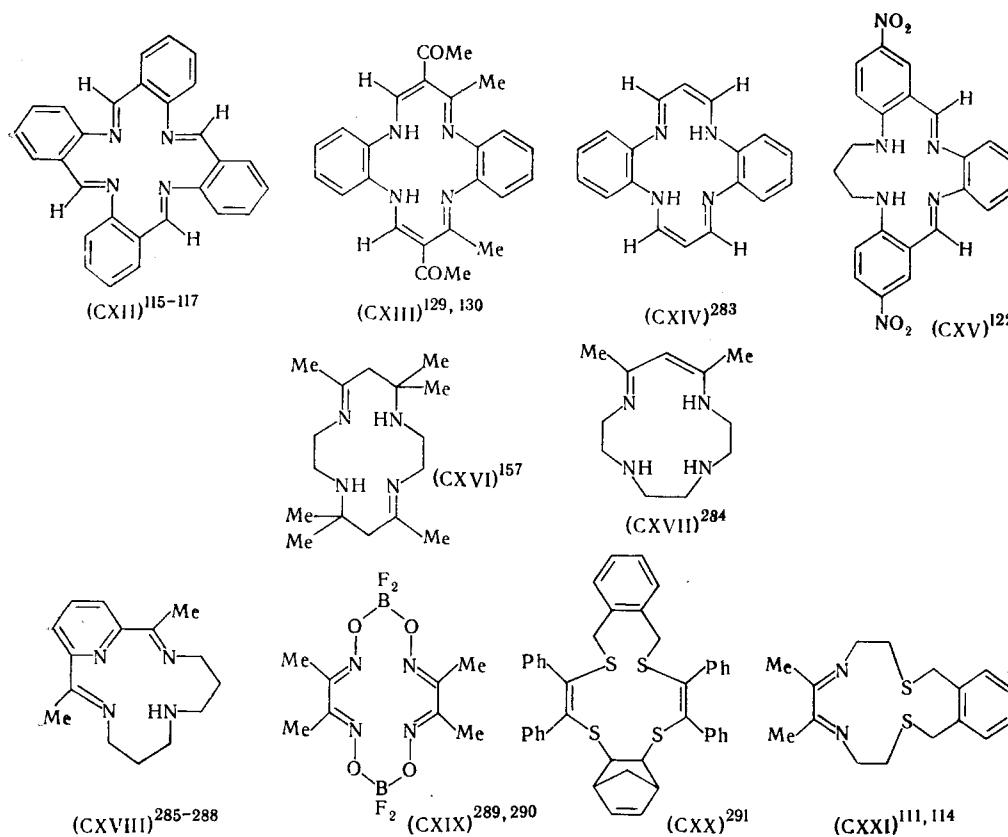
Синтез^{280, 281} аналогов фталоцианина, например (CIX) и (CX), являются широким полем для исследования:



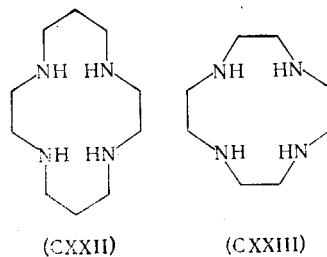
Порфириновые структуры представляют интерес, так как присутствуют в ряде природных продуктов. По той же причине заслуживают внимания и коррины (CXI)⁹².

Многие корриновые комплексы получаются^{92, 282} сейчас с помощью запутанных и остроумных последовательностей органических реакций, в которых иногда важны металл-темплатные аспекты.

Развитие металл-темплатных реакций привело к синтезу многих планарных макроциклических квадридентатных хелат-агентов, некоторые из которых были описаны в разд. IV, 4. Природа этих реакций обычно способствует образованию макроциклических лигандов с некоторой ненасыщенностью. Ниже приводятся некоторые примеры (CXII)–(CXXI):



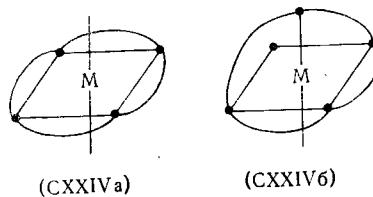
Макроциклические кольца планарных лигандов с четырьмя донорными атомами являются идеально 14-, 15- или 16-членными. Некоторые отклонения наблюдаются у насыщенных, гибких макроциклических лигандов, которые могут быть получены восстановлением ненасыщенных лигандов или прямым синтезом, включающим технику высокого разбавления²⁹². Тетрамин (CXXII) был получен^{283, 294} с низким выходом, алкилированием при высоком разбавлении 1,4,8,11-тетраазаундекана 1,3-дигалогенпропаном; аналогичный процесс дает²⁹⁵ более низкий гомолог (CXXIII).



(CXXII)

(CXXIII)

Амин (CXXII) гибок или факультативен в своем координационном поведении²⁹⁶ и координируется в конфигурациях как (CXXIVa), так и (CXXIV б), хотя последняя термодинамически нестабильна по сравнению с первой.

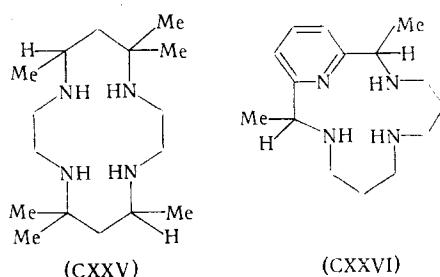


(CXXIVa)

(CXXIVb)

С другой стороны, этиловые мостики амина (CXXIII) делают его кольцо слишком маленьким для того, чтобы он был планарным лигандом. Сообщалось только о комплексах конфигурации (CXXIV б)^{297, 298}.

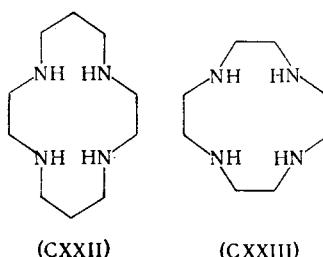
Два макроциклических амина (CXXV)²⁹⁹ и (CXXVI)²⁸⁸ можно получить восстановлением соответственно лигандов (CXVI) и (CXVIII). Их поведение при комплексообразовании, аналогично факультативно (CXXII)²⁹⁸⁻³⁰².



(CXXV)

(CXXVI)

Несколько сходных макроциклических лигандов, как например, (CXXXVII)^{229, 303, 304} и (CXXXVIII)³⁰⁵ содержат донорные атомы серы, что неожиданно оказывает большое влияние на конфигурацию их комплексов.



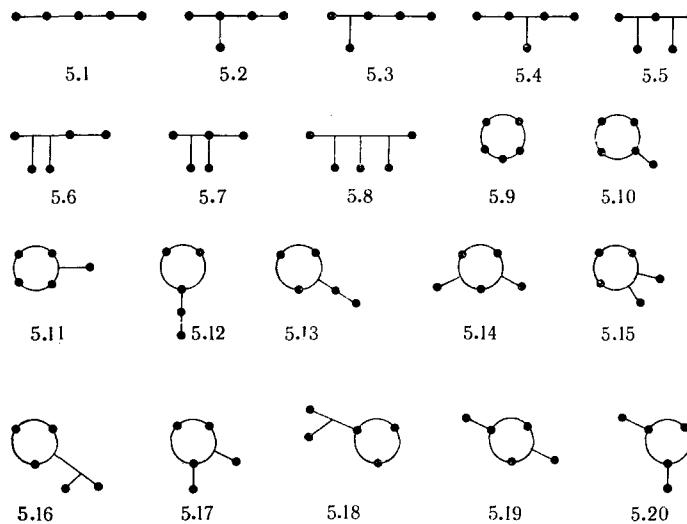
(CXXII)

(CXXIII)

4. Пентадентатные хелатообразующие агенты

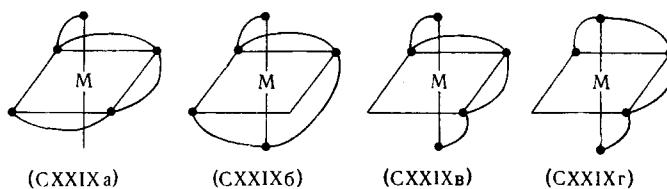
Пентадентатные хелатные агенты сравнительно мало изучены ввиду того, что возможен очень широкий ряд их структурных вариаций. Лайонс⁵⁵ попытался исправить это положение, классифицируя пути синтеза и предложив структурные черты пронумерованных потенциальных лигандов.

Ниже показано возможное расположение донорных атомов в пентадентатных хелат-агентах (циклические структуры с менее, чем тремя донорными атомами в кольце не рассматриваются).



Из этих структурных видов только четыре имеются среди известных лигандов [5.1], [5.2], [5.9] и [5.11].

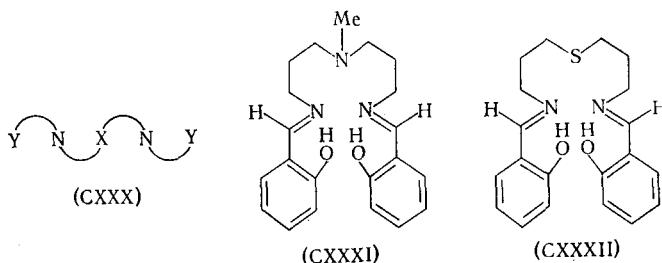
Естественно, наиболее часто встречаются линейные пентадентатные хелаты-агенты (вид 5.1) и четыре возможные конфигурации (CXXIX а — CXXIX г) способны к координации с октаэдрическим ионом металла:



Главной особенностью этих конфигураций является то, что лигандное окружение донорных атомов должно быть непланарным и приспособливаться к искажению у одного или более донорных атомов. Если имеется только один изгиб, он должен быть на втором донорном атоме, как в конфигурации (CXXIXа). Если имеются два изгиба, то они могут быть как на втором и третьем донорных атомах (конфигурация CXXIX б), так и на втором и четвертом (конфигурация CXXIX в). Изгибы на трех донорных атомах приводят к конфигурации (CXXIX г). При подборе линейных пентадентатных хелатных агентов тщательное рассмотрение донорных атомов может вызвать предпочтение той или

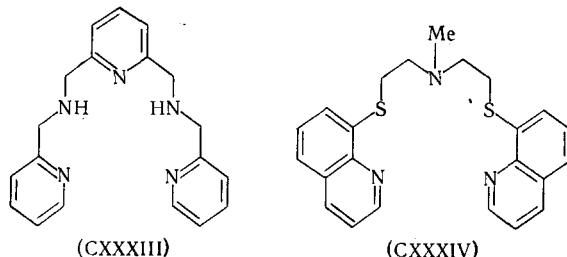
иной из приведенных выше конфигураций. Однако положение осложняется существованием пентакоординированных комплексов с тригонально-бипирамидальной или квадратно-пирамидальной конфигурациями^{306, 307}.

Конденсация^{308, 309} α , со-диаминов с ароматическими альдегидами дает пентадентатные хелатные агенты с общей структурой (CXXX), где X и Y могут быть донорными атомами азота, кислорода или серы.



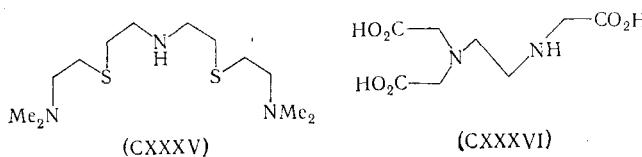
Такие лиганды как (CXXXI), полученные Саккони и Бертини³⁰⁶, образуют пентакоординированные комплексы со структурами, промежуточными между квадратно-пирамидальной и тригонально-бипирамидальной.

Подобные лиганды³⁰⁷, например (CXXXII), с центральным донорным атомом серы также образуют 5-координатные комплексы.



Полностью насыщенные лиганды, например (CXXXIII) и (CXXXIV), обладают большей гибкостью и обычно образуют 6-координированные комплексы^{310–314}.

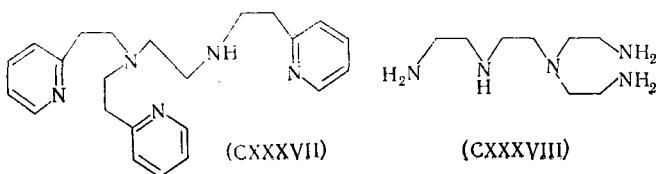
Из-за большого объема хинолинового кольца комплексы, образованные³¹⁴ лигандом (CXXXIV), должны иметь конфигурацию (CXXIX в), в которой не должно быть перекрывания шестого донорного центра. Такое перекрывание было постулировано³¹⁴ для комплексов родственного лиганда 1,11-бис(диметиламино)-3,9-дитио-6-азаундекана (CXXXV), вследствие чего возможна пентакоординация.



Было исследовано несколько разветвленных пентадентатных хелатных агентов с видом [5.2]. Все они основываются на структуре ЭДТК с одним удаленным донорным атомом. Сама ЭДТК^{315–317} в некоторых

комплексах может выступать в качестве пентадентатного хелатагента, аналогично ведет себя и триуксусная кислота (CXXXVI)^{318, 319}.

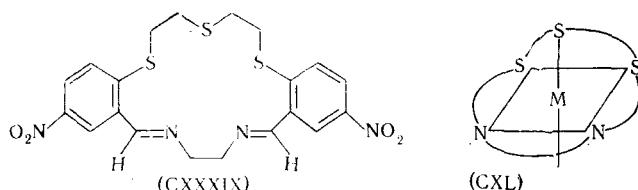
Два похожих лиганда^{320, 321}, содержащие по пять донорных азотных атомов, тоже образуют пентадентные хелаты. Один из этих лигандов, трипиридильное соединение (CXXXVII), образует с никелем (II) комплекс³²² с конфигурацией искаженной квадратной пирамиды:



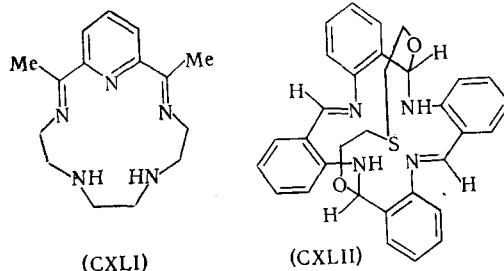
Другой лиганд, 4-(2'-аминоэтил)-1,4,7,10-тетразадекан (CXXXVIII)³²⁰, образует октаэдрический комплекс с кобальтом (III).

образует октаэдрический комплекс с кобальтом (II):

Лиганды с циклическим видом расположения донорных атомов [5.9], как ожидается, должны принимать в комплексах октаэдрическую конфигурацию. Одним из примеров таких лигандов является тиоэфир (СXXXIX), комплекс которого с железом (II) был получен¹²³ металлотемплатной конденсацией. Очевидно, что комплекс имеет конфигурацию (CXL):



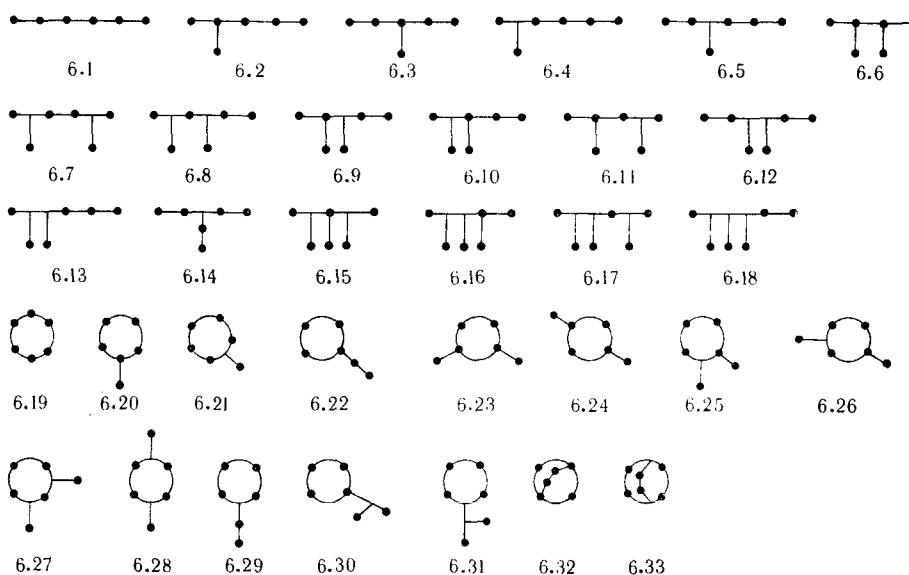
Однако, как было показано³²³, циклический имин (CXL) является планарным пентадентатным хелат-агентом при образовании 7-координированного комплекса железа(III)³²⁴.



Лиганд, присутствующий³⁴ в пентадентатном хелате витамина B₁₂, является представителем разветвленного циклического вида [5.11]. Единственные синтетические примеры — те¹⁰⁰, которые, как и (CXLII), описаны в разделе IV, 4.

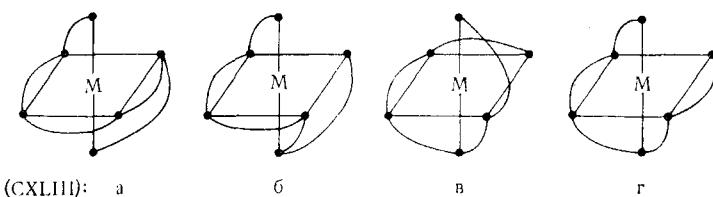
5. Гексадентатные хелатообразующие агенты

Для гексадентатных хелатных агентов имеется множество возможных видов расположения донорных атомов. Некоторые показаны ниже, но из списка исключены циклические структуры с менее чем четырьмя донорными атомами в кольце.



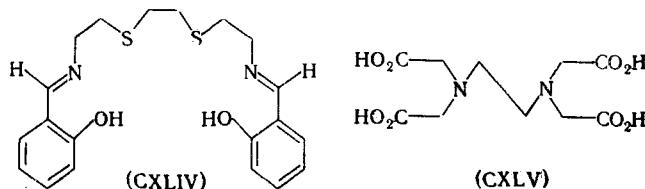
Намного более видов следует ожидать для лигандных систем с тремя донорными атомами в кольце, но соответствующие соединения неизвестны. Возможны также бициклические виды и известны гексадентатные хелатные агенты с расположением донорных атомов [6.33]. Этот вид является особым случаем вида [6.14].

Принципы создания гексадентатных хелатных агентов были обсуждены Лайонсом¹⁵: они те же, что и рассмотренные ранее для хелатных агентов низшей дентатности. Изучено много линейных лигандов вида [6.1]. Такие лиганды при образовании октаэдрических комплексов могут принимать любую из четырех конфигураций (CXLII а—г).



(CXLII): а б в г

Бис-имин 1,8-бис(салицилиденамино)-3,6-дитиооктан (CXLIV)²⁶⁶ — типичный линейный гексадентатный хелатный агент, он был первым известным примером.



Этот лиганд может образовывать комплексы^{325, 326} только конфигурации (CXLIIв), так как каждый набор атомов O, N и S должен быть копланарным. Было исследовано много родственных лигандов и их структур, включая вариации в донорных атомах и мостиках между

ними. Атомы серы могут быть замещены на атомы азота³²⁷ или кислорода³²⁸, *o*-гидроксифенильный фрагмент — на α -пиридильную группу^{42, 329}, а этановые мостики — на пропановые, более длинные мостики^{42, 325, 326, 330, 331} или бензольные кольца^{42, 43}.

Железный (II) комплекс¹²³ α -диимина (XV) (см. разд. IV, 4) должен иметь конфигурацию (CXLIII а), в которой четыре центральных донорных атома копланарны.

Наиболее важным гексадентатным хелатным агентом является ЭДТК (CXLV)³³², соответствующая виду расположения донорных атомов [6.6].

Металл-хелаты ЭДТК и родственных лигандов были исследованы в деталях³³³. Были изучены также аналогичные лиганды (CXLVI) и (CXLVII) с шестью азотными³³⁴ или фосфорными⁷² донорными атомами.

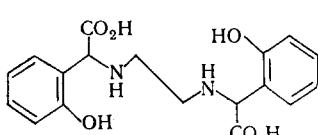


(CXLVI)

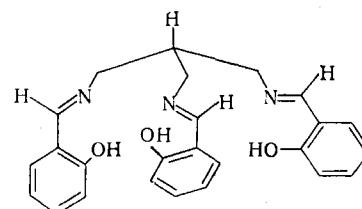


(CXLVII)

Донорные атомы в лиганде (CXLVIII)³³⁵ располагаются разветвленно, по виду [6.7], причем разветвление приходится на недонорные атомы.

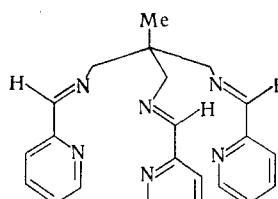


(CXLVIII)

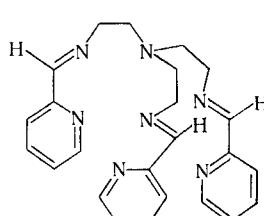


(CXLIX)

Вид [6.14] в настоящее время является сравнительно обычным для гексадентатных хелатных агентов, большинство из которых произведено из тридентатных систем со сходным разветвленным видом [3.2] (см. разд. V, 2). Гексадентатные хелаты образуют три- (*салицилиден*)-производное (CXLIX)³²⁹ 2-амино-метил-1,3-диаминопропана и *трист*- (α -пиридинилметилен)-производное (CL)³³⁶ 2-аминометил-1,3-диамино-2-метилпропана. Для цинкового (II) и никелевого (II) комплексов последнего лиганда (CL) была установлена координация в виде искаженной тригональной призмы.



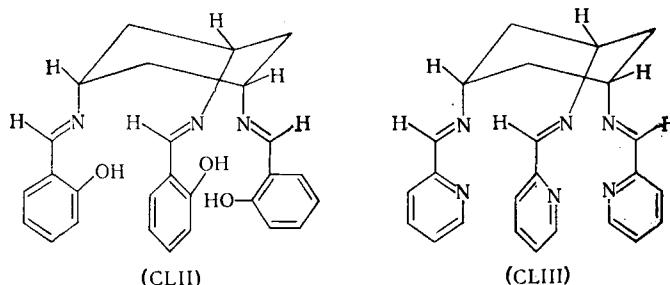
(CL)



(CLI)

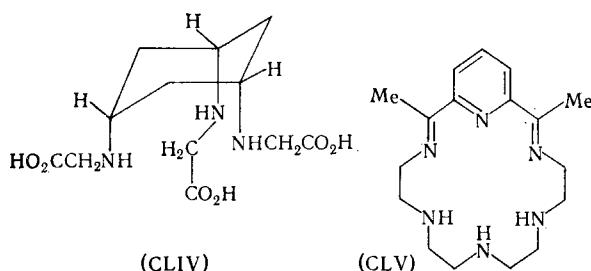
Однако никелевый (II) комплекс более гибкого лиганда (CLI) — октаэдрический³³⁷ лиганд является гексадентатным хелатным агентом, но свободная пара электронов центрального третично-аминного атома азота направлена к никелевому атому на расстоянии 3,25 Å.

Подобный вид расположения донорных атомов проявляется в *трис*-*(салицилиден)*-производном (CLII) 1,3,5-триаминоциклогексана³³⁸, который, как выяснено, образует октаэдрические комплексы.



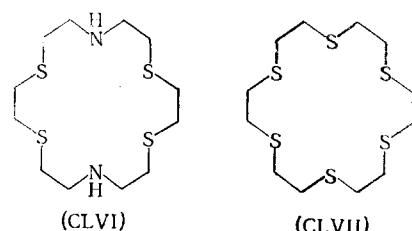
Соответствующее три-*(пиридин-2-альдимин)*-производное (CLIII)³³⁸⁻³⁴⁰ образует тригонально-призматический комплекс³³⁹ с цинком (II), но его никелевый (II) аналог обладает искаженной тригонально-призматической конфигурацией³⁴¹.

Недавно было рассмотрено³⁴² в качестве гексадентатного хелат-агента родственное *трис*-аминокислотное соединение (CLIV).



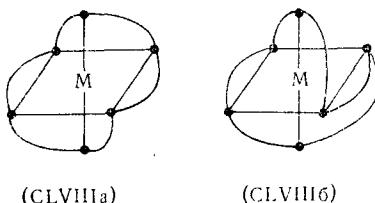
В течение последних нескольких лет был синтезирован обширный ряд макроциклических гексадентатных хелат-агентов и изучены их комплексы. Эти лиганды имеют расположение донорных атомов [6.19] и [6.33], являющиеся частными случаями линейного и родственного видов [6.1] и [6.7].

Первым циклическим лигандом с шестью донорными атомами был *бис*-имин (CLV)³⁴³, который дает комплекс с железом (III). Однако геометрия этого комплекса неизвестна и почти наверняка она не октаэдрическая.



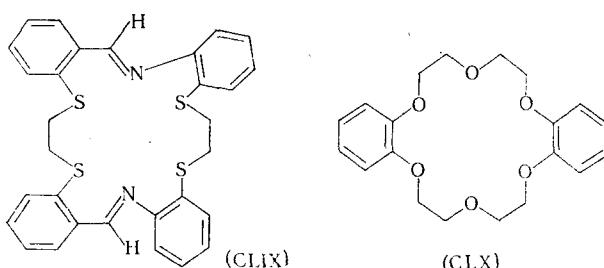
Октаэдрическая координация не проявляется и в случае комплексов никеля(II) и кобальта(II)^{305, 344, 345} с макроциклическими тиоэфирами (CLVI) и (CLVII). Сами лиганды были получены реакциями алкилирования при условии высокого разбавления.

Комплексы лиганда (CLVII), как ожидается, должны иметь конфигурацию (CLVIII а), тогда как конфигурации и (CLVIII а), и (CLVIII б) возможны для комплексов амина (CLVI).



Макроциклический эфир^{305, 345}, подобный амину (CLVI), но с NH-группами, замещенными на атомы O, не образует стабильных комплексов. Если бы он был октаэдрически координирован с ионом металла, образующийся комплекс должен был бы иметь конфигурацию (CLVIII б). Возможно, что эта конфигурация по природе своей менее устойчива, чем другая и, таким образом, комплексы амина (CLVI) должны иметь конфигурацию (CLVIII а).

Подобный макроциклический дииминный лиганд (CLIX)^{124, 346} с двадцатичленным кольцом должен образовывать комплексы с конфигурацией (CLVIII б). Возможно, что возрастание размеров кольца способствует уменьшению напряжения, возникающего при расположении лиганда вокруг иона металла.



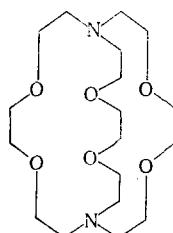
Комpleксы диимина (CLIX) и многих родственных лигандов^{125, 126} были получены металл-темплатными реакциями (см. разд. IV, 4).

Сравнительно долго сохраняется интерес к макроциклическим полиэфирам³⁴⁷⁻³⁵¹, как например (CLX), так как они способны образовывать соли^{348, 351, 352} с ионами щелочных металлов и, следовательно, увеличивать растворимость³⁵³ в таких растворителях, как эфир и тетрагидрофуран (ТГФ).

Влияние этих лигандов надо учитывать^{354, 355} при рассмотрении механизма переноса ионов щелочных металлов через клеточные мембранны. Хотя полиэфир (CLX) и образует³⁵⁶ комплекс с кобальтом(II), он является бис-тривалентным, а не гексадентатным хелатным агентом.

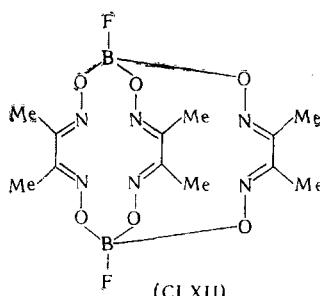
С точки зрения возможности образования солей с щелочными металлами исследовались и серные³⁵⁷ и азотные³⁵⁸ аналоги полиэфиров. При дальнейшем алкилировании аминных аналогов образуются макро-

бициклические структуры³⁵⁸⁻³⁶⁰, как, например (CLXI), известные под названием «криптаты»:

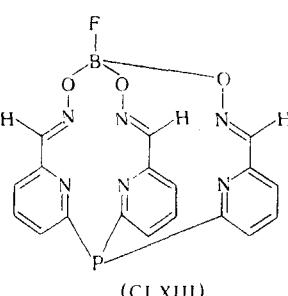


(CLXI)

В некоторых гексадентатных хелатах встречаются макробициклические лиганды, очень похожие по структуре на криптаты, но с более специфическими координационными положениями. Эти лиганды, (CLXII)³⁶¹ и (CLXIII)^{362, 363}, относятся к виду [6.33] и являются производными вида [6.14], полученными с помощью металл-темплатных реакций.



(CLXII)

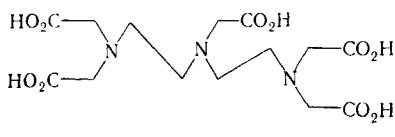


(CLXIII)

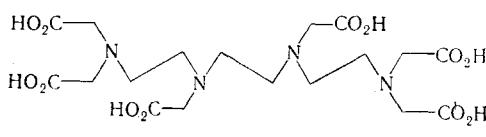
Для комплексов Co^{II} ³⁶⁴ с лигандом (CLXII) и Ni^{III} ³⁶³ с (CLXIII) была установлена тригонально-призматическая конфигурация. Геометрия железного(II) комплекса³⁶⁵ лиганда (CLXIII) — искаженная тригональная призма, хотя кобальтовый(II) и цинковый(II) комплексы его изоморфны с никелевым. Кобальтовый(III) комплекс³⁶⁴ лиганда (CLXII) имеет конфигурацию среднюю между октаэдрической и тригонально-призматической.

6. Хелатообразующие агенты более высокой дентатности

Большинство систематических исследований в направлении мультидентатных хелатных агентов сосредоточено на аминокислотах типа ЭДТК и было проведено Мартеллом с сотр.³⁶⁶⁻³⁷³. Исследования в растворе указывают на то, что лиганд (CLXIV)³⁷⁴ при образовании комплексов с цирконием(IV)³⁶⁸ и торием(IV)³⁶⁷ являются октадентатным хелатным агентом:



(CLXIV)

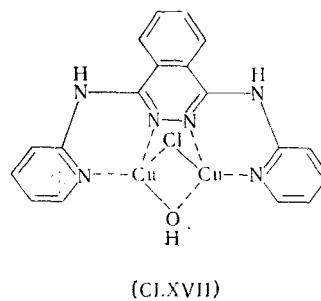
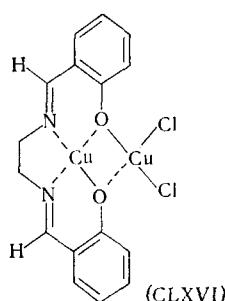


(CLXV)

Фрид и Мартелл³⁷² предположили, что триэтилентетрамингексауксусная кислота (CLXV) является декадентатным хелат-агентом при комплексообразовании с торием (IV).

7. Хелатообразующие агенты, соединяющиеся с двумя ионами металла

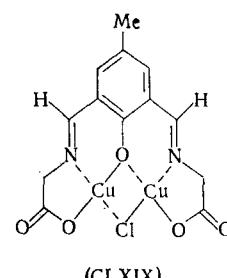
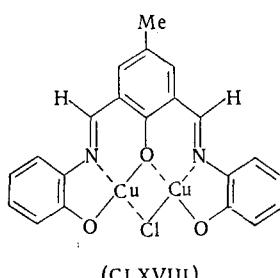
Эта область координационной химии в последнее время становится очень обширной и детально обсуждена Синном и Харрисом^{31, 87, 88, 375}. Характерно образование четырехчленных хелатных колец при образовании таких биядерных комплексов, как медный (II) комплекс (CLXVI):



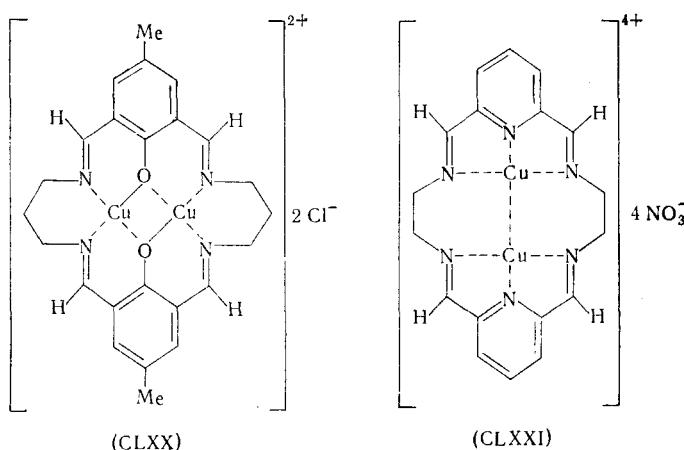
Большинство лигандов, способных к образованию биядерных комплексов, способны реагировать другими способами, в общем трудно подобрать лиганд, образующий хелат с двумя ионами металла. Только приведенные примеры специально подобранных лигандов можно использовать для краткого обсуждения здесь; они ясно демонстрируют сложность подбора таких лигандов.

1,4-Ди(2'-пиридинил)аминофталазин образует биядерные медные (II) комплексы³⁷⁶, такие как (CLXVII), содержащие пентакоординированные атомы меди (II) в квадратно-пирамидальном окружении.

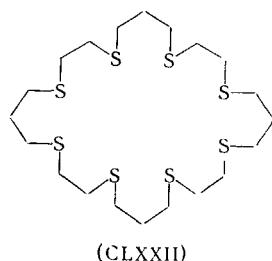
Биядерные комплексы (CLXVIII)³⁷⁷, (CLXIX)³⁷⁸ и (CLXX)³⁷⁹ были получены из фенольного диальдегида металл-темплатными реакциями:



Другой тип выбора иллюстрируется макроциклическим биядерным комплексом (CLXXI)³⁸⁰ меди (II), который, возможно, содержит связь Cu—Cu.



Макроциклический октатиоэфир (CLXXII), как было найдено³⁸¹, содержит 2 иона никеля(II), но в этом случае нет подтверждения существования связи Ni—Ni.



ДОПОЛНЕНИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Публикуя статью Блэка и Хартшона, мы хотели бы привлечь внимание химиков к тем большим возможностям, которыми обладает современная органическая химия в области направленного синтеза лигандов и решения проблемы получения комплексных соединений с заранее заданными свойствами. Усиление работ в указанном направлении весьма необходимо в связи с развитием бионеорганической химии³⁸².

При выполнении перевода мы опустили ряд тривиальных примеров синтетических органических реакций и дополнили статью наиболее важными ссылками на работы, опубликованные по теме обзора в 1972—1973 гг. Следует отметить, что некоторые разделы настоящего обзора изложены слишком тенденциозно: с учетом работ только австралийских и американских химиков.

Обзор Блэка и Хартшона безусловно не исчерпывает всех органических аспектов современной координационной химии. Дополнительные данные по этому вопросу приведены в монографии¹⁰⁸, обзорах 6, 19, 84, 85, 87—90, 92, 107, 109, 349, 350 и в библиографии кnim.

ЛИТЕРАТУРА*

1. G. T. Morgan, H. D. K. Drew, J. Chem. Soc., 117, 1456 (1920).
2. A. E. Dennaed, R. J. P. Williams, В книге R. L. Carlin (Ed.), *Transition Metal Chemistry*, vol. 11, Dekker, N. Y., 1966, стр. 115.
3. M. Calvin, K. W. Wilson, J. Am. Chem. Soc., 67, 2003 (1945).
- 4*. Д. П. Н. Сэтчел, Р. С. Сэтчел, Quart. Rev., 25, 171 (1971); русск. перев. Усп. химии, 42, 1009 (1973).
- 5*. R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 85, 3533 (1963); J. Chem. Educ., 45, 581 (1968).
- 6*. А. Д. Гарновский, О. А. Осинов, С. Б. Булгаревич, Усп. химии, 41, 648 (1972).
7. S. Ahrlund, J. Chatt, N. R. Davies, Quart. Rev., Chem. Soc., 12, 265 (1958).

* Ссылки, отмеченные звездочкой, добавлены при редактировании перевода.

8. *M. Ciampolini, N. Nardi, G. P. Speroni*, *Coord. Chem. Rev.*, **1**, 222 (1966).
9. *L. P. Haugen, R. Eisenberg*, *Inorg. Chem.*, **8**, 1072 (1969).
10. *D. W. Meek, J. A. Ibers*, Там же, **8**, 1915 (1969).
11. *L. G. Sillen, A. E. Martell*, *Stability constants of metal-ion complexes*, *Chem. Soc., Spec. Publ. No. 17*, London, 1964.
- 12*. *Ф. Россотти, Х. Россотти*, *Определение констант устойчивости и других констант равновесия растворов*, «Мир», М., 1965.
- 13*. *S. J. Ashcroft, C. T. Mortimer*, *Thermochemistry of Transition Complexes*, *Acad. Press, N. Y.*, 1970.
14. *L. E. Orgel*, *An Introduction to Transition-Metal Chemistry; Ligand — Field Theory* Wiley, N. Y., 1960.
15. *F. Lions*, *Rec. Chem. Progr.*, **22**, 69 (1961).
16. *R. W. Parry*, в книге *J. C. Bailar (Ed.)*, *Chemistry of the Coordination Compounds*, Reinhold, N. Y., 1956, стр. 220.
17. *H. Diehl*, *Chem. Rev.*, **21**, 39 (1937).
18. *E. Bayer*, *Chem. Ber.*, **99**, 1689 (1966).
19. *J. P. Collman*, см², стр. 2.
20. *D. St. C. Black*, *Austral. J. Chem.*, **20**, 2101 (1967).
21. *E. J. Corey, J. C. Bailar*, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2620 (1959).
22. *K. Nakatsu, M. Shiro, H. Kuroya*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 158 (1957).
23. *P. G. Beddoe, M. J. Harding, S. F. Mason, B. J. Pearl*, *Chem. Commun.*, **1971**, 1283.
24. *H. Irving, R. J. P. Williams, D. J. Ferret, A. E. Williams*, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 3494.
25. *R. D. Gillard, H. M. Irving*, *Chem. Rev.*, **65**, 603 (1965).
26. *A. Werner*, *Z. Vilmos*, *Ztschr. anorg. Chem.*, **21**, 153 (1899).
27. *G. A. Barclay, B. F. Hoskins*, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 586.
28. *G. Peyronel*, *Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphys., Kristallchem.*, **103**, 157 (1941).
29. *C. M. Harris, S. E. Livingstone*, в книге *F. P. Dwyer and D. P. Mellor (Eds.)*, *Chelating Agents and Metal Chelates*, Academic Press, N. Y., 1964, стр. 95.
30. *P. Singh, A. Clearfield, I. Bernal*, *J. Coord. Chem.*, **1**, 29 (1971).
31. *E. Sinn, C. M. Harris*, *Coord. Chem. Rev.*, **4**, 391 (1969).
32. *T. D. O'Brien*, см¹⁶, стр. 253.
33. *G. Schwarzenbach*, *Helv. chim. acta*, **35**, 2344 (1952).
34. *R. Bonnett*, *Chem. Rev.*, **63**, 573 (1963).
35. *J. B. Bapat, D. St. C. Black, R. F. C. Brown*, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **10**, 199 (1969).
36. *P. L. Orioli, M. Di Vaira*, *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 2078.
37. *D. L. Sales, J. Stokes, P. Woodward*, Там же, **1968**, 1852.
38. *G. A. Barclay, B. F. Hoskins*, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 1979.
39. *H. L. Schafer, J. C. Morrow, H. M. Smith*, *J. Chem. Phys.*, **42**, 504 (1965).
40. *R. S. Sager, R. J. Williams, W. H. Watson*, *Inorg. Chem.*, **6**, 951 (1967).
41. *G. A. Barclay, E. M. McPartlin, N. C. Stephenson*, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **3**, 397 (1967).
42. *L. F. Lindoy, S. E. Livingstone, T. N. Lockyer, N. C. Stephenson*, *Austral. J. Chem.*, **19**, 1165 (1966).
43. *F. P. Dwyer, N. S. Gill, E. C. Gyarfas, F. Lins*, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 383 (1954).
44. *M. S. Gibson, R. W. Bradshaw*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **7**, 919 (1968).
45. *S. Patai*, *Chemistry of the Amino Group*, Interscience, N. Y., 1968, стр. 37.
46. *E. S. Wallis, J. F. Lane*, *Org. React.*, **3**, 267 (1946).
47. *P. A. S. Smith*, Там же, **3**, 337 (1946).
48. *H. Wolff*, Там же, **3**, 307 (1946).
49. *H. L. Yale*, *Chem. Rev.*, **33**, 209 (1943).
50. *E. B. Fleischer, A. E. Gebala, A. Levey, P. A. Tasker*, *J. Org. Chem.*, **36**, 3042 (1971).
51. *J. H. Boyer*, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5865 (1951).
52. *N. Kharasch, H. R. Williams*, Там же, **72**, 1843 (1950).
53. *B. C. Cossar, J. O. Fournier, D. L. Fields, D. D. Reynolds*, *J. Org. Chem.*, **27**, 93 (1962).
54. *R. Frank, P. V. Smith*, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2103 (1946).
55. *F. Lions*, *Rev. Pure Appl. Chem.*, **19**, 177 (1969).
56. *R. L. Shriner, H. C. Struck, W. J. Jorison*, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 2066 (1930).
57. *F. P. Dwyer, F. L. Garvan*, Там же, **81**, 2955 (1959).
58. *R. Smith, J. L. Bullock, F. C. Bersworth, A. E. Martell*, *J. Org. Chem.*, **14**, 355 (1949).
59. *A. E. Martell, F. C. Bersworth*, Там же, **15**, 46 (1950).
60. *R. C. Elderfield*, *Heterocyclic Compounds*, vol. 1, Wiley, N. Y., 1950, стр. 61.
61. *H. R. Snyder, J. M. Stewart, J. B. Ziegler*, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2672 (1947).
62. *G. H. Coleman, J. E. Callan*, Там же, **68**, 2006 (1946).
63. *H. A. Bruson*, *Org. React.*, **5**, 79 (1949).
64. *N. H. Cromwell*, *Chem. Rev.*, **38**, 83 (1946).
65. *N. F. Curtis, R. W. Hay*, *Chem. Commun.*, **1966**, 524.
66. *K. Hideg, D. Lloyd*, Там же, **1971**, 372.
67. *K. Hideg, D. Lloyd*, Там же, **1970**, 929.

68. *H. Hiller, P. Dimroth, H. Pfitzner*, Lieb. Ann., 717, 137 (1968).
69. *E. A. Fehnel, M. Carmack*, J. Am. Chem. Soc., 71, 92 (1949).
70. *E. Pierson, M. Giella, M. Tishler*, Там же, 70, 1450 (1948).
71. *R. M. Ross*, Там же, 71, 3458 (1949).
72. *R. B. King, P. N. Kapoor*, Там же, 91, 5191 (1969).
73. *R. B. King, P. N. Kapoor*, Там же, 93, 4158 (1971).
74. *F. F. Blicke*, Org. React., 1, 303 (1942).
75. *B. B. Thompson*, J. Pharm. Sci., 57, 715 (1968).
76. *A. L. Wilds, C. H. Shunk*, J. Am. Chem. Soc., 65, 469 (1943).
77. *E. M. Fry*, J. Org. Chem., 10, 259 (1945).
78. *G. F. Grillet, W. T. Comley*, J. Am. Chem. Soc., 67, 1968 (1945).
79. *W. Herz, K. Ditmer, S. J. Cristol*, Там же, 69, 1698 (1947).
80. *A. T. Blomquist, T. H. Shelley*, Там же, 70, 147, (1948).
81. *S. Patai*, Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond, Interscience, N. Y., 1970, стр. 235.
82. *J. Reihsig, H. W. Krause*, J. prakt. Chem., 31, 167 (1966).
83. *A. Chakravorty, T. S. Kannan*, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 1691 (1967).
- 84*. *R. H. Holm, G. W. Everett, A. Chakravorty*, Metal Complexes of Schiff Bases and β -ketoamines, Progr. in Inorgan. Chemistry, vol. 7, ed. F. A. Cotton, New York — London, 1966.
- 85*. Азометины, Изд. Ростовск. Госуниверситета, Ростов-на-Дону, 1967.
- 86*. *F. Umland, B. K. Poddar, H. Stegemeyer*, Analyt. Chem., 216, 125 (1966).
- 87*. *А. Д. Гарновский*, Докт. диссерт., Госуниверситет, Ростов-на-Дону, 1972.
- 88*. *А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Л. И. Кузнецова, Н. Н. Богданов*, Усп. химии, 42, 177 (1973).
89. *L. F. Lindoy*, Quart. Rev., Chem. Soc., 25, 379 (1971).
- 90*. *Д. Ф. Мартин*, в книге Синтез неорганических соединений, «Мир», М., 1966, стр. 75.
91. *S. G. McGeachin*, Canad. J. Chem., 46, 1903 (1968).
- 92*. *А. Эшемозер*, Усп. химии, 42, 1524 (1973).
93. *T. J. Truex, R. H. Holm*, J. Am. Chem. Soc., 93, 285 (1971).
94. *F. W. Swamer, C. R. Hauser*, Там же, 72, 1352 (1950).
95. *J. Szmuszkowicz*, Adv. Org. Chem., 4, 1 (1963).
96. *M. Bonamico, I. Collamati, C. Ercolani, G. Dessim, D. J. Machin*, Chem. Communns. 1967, 654.
97. *I. Collamati, C. Ercolani, D. J. Machin*, J. Chem. Soc., (A), 1969, 1537, 1541.
98. *M. Bonamico, G. Dessim*, Chem. Communns., 1970, 1218.
99. *L. T. Taylor, F. L. Urbach, D. H. Busch*, J. Am. Chem. Soc., 91, 1072 (1969).
100. *V. Katović, L. T. Taylor, D. H. Busch*, Там же, 91, 2122 (1969).
101. *D. St. C. Black*, Chem. Communns., 1967, 311.
102. *D. St. C. Black, R. C. Srivastava*, Austral. J. Chem., 22, 1439 (1969).
103. *D. St. C. Black, R. C. Srivastava*, Там же, 23, 2067 (1970).
104. *D. H. Busch*, Rec. Chem. Progr., 25, 107 (1964).
105. *D. St. C. Black, E. Markham*, Rev. Pure Appl. Chem., 15, 109 (1965).
106. *L. F. Lindoy, D. H. Busch*, Prepr. Inorg. React., 6, 1 (1971).
- 107*. *Ю. Н. Кукушкин*, Усп. химии, 39, 361 (1970).
- 108*. *Дж. Кендин, К. Тэйлор, Д. Томпсон*. Реакции координационных соединений переходных металлов, «Мир», М., 1970.
- 109*. *Д. Буш*, Усп. химии, 38, 822 (1969).
110. *D. H. Busch, D. C. Jicha, M. C. Thompson, J. W. Wrathall, E. Blinn*, J. Am. Chem. Soc., 86, 3642 (1965).
111. *M. C. Thompson, D. H. Busch*, Там же, 86, 3651 (1965).
112. *N. J. Rose, C. A. Root, D. H. Busch*, Inorg. Chem., 6, 1431 (1967).
113. *E. Uhlemann, M. Plath*, Ztschr. Chem., 9, 234 (1969).
114. *M. S. Elder, G. M. Prinz, P. Thornton, D. H. Busch*, Inorg. Chem., 7, 2426 (1968).
115. *G. A. Melson, D. H. Busch*, Proc. Chem. Soc., London, 1963, 223.
116. *G. A. Melson, D. H. Busch*, J. Am. Chem. Soc., 86, 4834 (1964).
117. *E. B. Fleischer, S. W. Hawkinson*, Inorg. Chem., 7, 2312 (1968).
118. *G. A. Melson, D. H. Busch*, J. Am. Chem. Soc., 87, 1706 (1965).
119. *M. Green, P. A. Tasker*, Chem. Communns., 1968, 518.
120. *M. Green, J. Smith, P. A. Tasker*, Inorg. Chim. Acta, 5, 17 (1971).
121. *D. St. C. Black, M. J. Lane*, Austral. J. Chem., 23, 2039 (1970),
122. *D. St. C. Black, P. W. Kortt*, Там же, 25, 281 (1971).
123. *D. St. C. Black, I. A. McLean*, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 6, 675 (1970).
124. *L. F. Lindoy, D. H. Busch*, J. Am. Chem. Soc., 91, 4690 (1969).
125. *E. B. Fleischer, P. A. Tasker*, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 6, 349 (1970).
126. *P. A. Tasker, E. B. Fleischer*, J. Am. Chem. Soc., 92, 7072 (1970).
127. *J. L. Love, H. K. J. Powell*, Chem. Communns., 1968, 39.
128. *D. St. C. Black, M. J. Lane* (неопубликованные результаты).
129. *E. G. Jäger, E. Uhlig*, Ztschr. Chem., 4, 437 (1964).

130. E. G. Jäger, Там же, 8, 30 (1968).
 131. P. Bamfield, J. Chem. Soc., (A), 1969, 2021.
 132. P. Krumholz, J. Am. Chem. Soc., 75, 2163 (1953).
 133. E. Bayer, Angew. Chem., 73, 533 (1961).
 134. L. T. Taylor, N. J. Rose, D. H. Busch, Inorg. Chem., 7, 785 (1968).
 135. C. Pelizzetti, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 6, 249 (1970).
 136. D. St. C. Black, I. A. McLean, Austral. J. Chem., 24, 1377 (1971).
 137. M. C. Thompson, D. H. Busch, J. Am. Chem. Soc., 84, 1762 (1962).
 138. M. C. Thompson, D. H. Busch, Там же, 86, 213 (1964).
 139. H. Jadamus, Q. Fernando, H. Freiser, Inorg. Chem., 3, 928 (1964).
 140. E. Bayer, G. Schenk, Chem. Ber., 93, 1184 (1960).
 141. I. Murase, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 607 (1960).
 142. E. Bayer, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 3, 325 (1964).
 143. G. Manecke, J. Gauger, Chem. Ber., 101, 3326 (1968).
 144. E. Bayer, Angew. Chem., 73, 659 (1961).
 145. H. Jadamus, Q. Fernando, H. Freiser, J. Am. Chem. Soc., 86, 3056 (1964).
 146. E. Bayer, E. Breitmaier, Chem. Ber., 101, 1579 (1968).
 147. G. L. Eichhorn, J. C. Bailar, J. Am. Chem. Soc., 75, 2905 (1953).
 148. G. L. Eichhorn, I. M. Trachtenberg, Там же, 76, 5183 (1954).
 149. E. Hoyer, J. Anton, Ztschr. Chem., 7, 197 (1967).
 150. D. F. Martin, Adv. Chem. Ser., 37, 192 (1963).
 151. N. F. Curtis, J. Chem. Soc., 1960, 4409.
 152. N. F. Curtis, D. A. House, Chem. Ind. (London), 42, 1708 (1961).
 153. T. E. McDermott, D. H. Busch, J. Am. Chem. Soc., 89, 5780 (1967).
 154. N. J. Rose, M. S. Elder, D. H. Busch, Inorg. Chem., 6, 1924 (1967).
 155. W. Jahn, Ztschr. Chem., 7, 279 (1967).
 156. D. E. Goldberg, J. Chem. Soc., (A), 1968, 2671.
 157. N. F. Curtis, Coord. Chem. Rev., 3, 3 (1968).
 158. E. K. Barefield, D. H. Busch, Inorg. Chem., 10, 108 (1971).
 159. E. G. Vassian, R. K. Murmann, Там же, 6, 2043 (1967).
 160. B. C. Lane, J. E. Lester, F. Basolo, Chem. Commun., 1971, 1618.
 161. S. Selman, J. F. Eastham, Quart. Rev., Chem. Soc., 14, 221 (1960).
 162. F. G. Mann, H. R. Watson, J. Chem. Soc., 1958, 2772.
 163. O. Hassel, B. F. Pedersen, Proc. Chem. Soc., London, 1959, 394.
 164. J. E. Douglass, T. B. Ratliff, J. Org. Chem., 33, 355 (1968).
 165. A. Nakahara, K. Sakurai, K. Suzuki, Y. Nakao, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1051 (1965).
 166. H. A. Goodwin, см²⁹, стр. 143.
 167. L. Sacconi, Coord. Chem. Rev., 1, 192 (1966); Pure Appl. Chem., 17, 91 (1968); русск. пер. Усп. химии, 38, 2129 (1969) *; Coord. Chem. Rev., 11, 343 (1973) *.
 168. S. Yamada, Coord. Chem. Rev., 1, 415 (1966).
 169. E. L. Muettterties, R. A. Schunn, Quart. Rev., Chem. Soc., 20, 245 (1966).
 170*. G. Naselski, J. Pure Appl. Chem., 30, No. 3—4 (1972); русск. пер. Усп. химии, 41, 1229 (1972).
 171. W. W. Brandt, F. P. Dwyer, E. C. Gyarfas, Chem. Rev., 54, 959 (1954).
 172. D. E. C. Corbridge, E. G. Cox, J. Chem. Soc., 1956, 594.
 173. H. A. Goodwin, F. Lions, J. Am. Chem. Soc., 81, 6415 (1959).
 174. J. F. Geldard, Inorg. Chem., 4, 417 (1965).
 175. A. B. P. Lever, J. Lewis, R. S. Nyholm, Nature, 189, 58 (1961).
 176. F. Lions, K. V. Martin, J. Am. Chem. Soc., 79, 2733 (1957).
 177. J. D. Curry, M. A. Robinson, D. H. Busch, Inorg. Chem., 6, 1570 (1967).
 178. D. St. C. Black, Austral. J. Chem., 21, 803 (1968).
 179. G. N. La Mar, L. Sacconi, J. Am. Chem. Soc., 90, 7216 (1968).
 180. R. C. Stouffer, D. H. Busch, Там же, 78, 6016 (1956).
 181. F. P. Dwyer, N. S. Gill, E. C. Gyarfas, F. Lions, Там же, 75, 3834 (1953).
 182. M. R. Litzow, L. F. Power, A. M. Tait, Austral. J. Chem., 24, 899 (1971).
 183. P. Krumholz, Inorg. Chem., 4, 609, 612 (1965).
 184. E. Uhlig, D. Schneider, H. Hildebrandt, Ztschr. anorg. Chem., 346, 173 (1966).
 185. F. Lions, K. V. Martin, J. Am. Chem. Soc., 80, 3858 (1958).
 186. J. F. Geldard, F. Lions, Там же, 84, 2262 (1962).
 187. J. F. Geldard, F. Lions, Inorg. Chem., 2, 270 (1963).
 188. B. Chiswell, J. F. Geldard, A. T. Phillip, F. Lions, Там же, 3, 1272 (1964).
 189. W. J. Stratton, D. H. Busch, J. Am. Chem. Soc., 80, 1286 (1958).
 190. W. J. Stratton, D. H. Busch, Там же, 82, 4834 (1960).
 191. W. J. Stratton, D. H. Busch, Там же, 80, 3191 (1958).
 192. P. Pfeiffer, T. Hesse, J. Pfitzner, W. Scholl, H. Thielert, J. prakt. Chem., 149, 217 (1937).
 193. A. K. Mukherjee, P. Ray, J. Indian Chem. Soc., 32, 505 (1955).
 194. L. Sacconi, J. Am. Chem. Soc., 76, 340 (1954).

195. *L. Sacconi*, *Ztschr. anorg. Chem.*, **275**, 249 (1954).
 196. *M. Kishita, Y. Muto, M. Kubo*, *Austral. J. Chem.*, **11**, 309 (1958).
 197. *Y. Muto*, *J. Chem. Soc. Japan*, **76**, 1407 (1955).
 198. *Y. Muto*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 1242 (1960).
 199. *G. A. Barclay, C. M. Harris, B. F. Hoskins, E. Kokot*, *Proc. Chem. Soc., London*, **1961**, 264.
 200. *L. Wolf, E. Jäger*, *Ztschr. Chem.*, **5**, 317 (1965).
 201. *B. Chiswell, K. W. Lee*, *Austral. J. Chem.*, **22**, 2315 (1969).
 202. *L. Sacconi, P. Nannelli, U. Campigli*, *Inorg. Chem.*, **4**, 818 (1965).
 203. *L. Sacconi, P. Nannelli, N. Nardi, U. Campigli*, *Там же*, **4**, 943 (1965).
 204. *L. Sacconi, N. Nardi, F. Zanobini*, *Там же*, **5**, 1872 (1966).
 205. *F. G. Mann*, *J. Chem. Soc.*, **1934**, 461.
 206. *P. Paoletti, S. Biagini, M. Cannas*, *Chem. Communns.*, **1969**, 513.
 207. *F. A. Cotton, R. C. Elder*, *Inorg. Chem.*, **1964**, 397.
 208. *F. A. Cotton, R. M. Wing*, *Там же*, **4**, 814 (1965).
 209. *M. Di Vaira, P. L. Orioli*, *Там же*, **8**, 2729 (1969).
 210. *N. F. Curtis, D. A. House*, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 5502.
 211. *N. F. Curtis, R. W. Hay, Y. M. Curtis*, *J. Chem. Soc., (A)*, **1968**, 182.
 212. *B. Das Sarma, G. J. Tennenhouse, J. C. Bailar*, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1362 (1968).
 213. *A. T. Casey, W. Peters, A. T. Phillip*, *Austral. J. Chem.*, **23**, 2257 (1970).
 214. *S. M. Nelson, J. Rodgers*, *Inorg. Chem.*, **6**, 1390 (1967).
 215. *S. M. Nelson, J. Rodgers*, *J. Chem. Soc., (A)*, **1968**, 272.
 216. *E. Uhlig, B. Borek*, *Ztschr. Chem.*, **7**, 110 (1967).
 217. *R. Morassi, L. Sacconi*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5241 (1970).
 218. *S. M. Nelson, W. S. J. Kelly*, *Chem. Communns.*, **1968**, 436.
 219. *F. G. Mann*, *J. Chem. Soc.*, **1930**, 1745.
 220. *D. J. Baker, D. C. Goodal, D. S. Moss*, *Chem. Communns.*, **1969**, 325.
 221. *G. A. Mair, H. M. Powell, D. E. Henn*, *Proc. Chem. Soc., London*, **1960**, 415.
 222. *G. A. Barclay, R. S. Nyholm, R. V. Parish*, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 4433.
 223. *J. Chatt, H. R. Watson*, *Там же*, **1961**, 4980.
 224. *F. A. Hart*, *Там же*, **1960**, 3324.
 225. *E. B. Fleischer, E. Klem*, *Inorg. Chem.*, **4**, 637 (1965).
 226. *L. T. Taylor, S. C. Verges, D. H. Busch*, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3170 (1966).
 227. *L. T. Taylor, D. H. Busch*, *Inorg. Chem.*, **8**, 1366 (1969).
 228. *S. C. Cummings, D. H. Busch*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1924 (1970).
 229. *W. Rosen, D. H. Busch*, *Inorg. Chem.*, **9**, 262 (1970).
 230. *F. G. Mann, W. J. Pope*, *J. Chem. Soc.*, **1926**, 2675.
 231. *W. J. Kasowski, J. C. Bailar*, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3212 (1969).
 232. *K. M. Wellman, T. G. Mecca, W. Mungall, C. R. Hare*, *Там же*, **90**, 805 (1968).
 233. *R. A. D. Wentworth, J. J. Felton*, *Там же*, **90**, 621 (1968).
 234. *F. L. Urbach, J. E. Sarneski, L. J. Turner, D. H. Busch*, *Inorg. Chem.*, **7**, 2169 (1968).
 235. *W. R. McWhinnie, G. C. Kulasingham, J. C. Draper*, *J. Chem. Soc., (A)*, **1966**, 1199.
 236. *G. C. Kulasingham, W. R. McWhinnie*, *Там же*, **1968**, 254.
 237. *D. R. Eaton, L. Seville, J. P. Jesson*, *Canad. J. Chem.*, **49**, 2751 (1971).
 238. *R. R. Osborne, W. R. McWhinnie*, *J. Chem. Soc., (A)*, **1967**, 2075.
 239. *M. C. Feller, R. Robson*, *Austral. J. Chem.*, **21**, 2919 (1968).
 240. *M. C. Feller, R. Robson*, *Там же*, **23**, 1997 (1970).
 241. *J. V. Dubski, A. Sokol*, *Coll. Czech. Chem. Communns.*, **3**, 548 (1931).
 242. *P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübbe, T. Tsumaki*, *Lieb. Ann.*, **503**, 84 (1933).
 243. *K. Ueno, A. E. Martell*, *J. Phys. Chem.*, **59**, 998 (1955).
 244. *K. Ueno, A. E. Martell*, *Там же*, **61**, 257 (1957).
 245. *A. E. Martell, R. L. Belford, M. Kalvin*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5**, 170 (1958).
 246. *P. Pfeiffer, H. Pfitzner*, *J. prakt. Chem.*, **145**, 243 (1936).
 247. *H. A. Goodwin, F. Lions*, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5013 (1960).
 248. *B. Kirson, S. Yariv*, *Bull. Soc. Chim. France*, **1965**, 149.
 249. *E. Hoyer, B. Lorenz*, *Ztschr. Chem.*, **8**, 28 (1968).
 250. *F. Lalor, M. F. Hawthorne, A. H. Maki, K. Darlington, A. Davison, H. B. Gray, Z. Dori, E. I. Stiefel*, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2278 (1967).
 251. *G. Bähr, E. Hess*, *Ztschr. Chem.*, **268**, 351 (1952).
 252. *G. Bähr, E. Hess, E. Steinkopf*, *Там же*, **273**, 325 (1953).
 253. *G. Bähr, E. Schleitzer*, *Там же*, **278**, 136 (1955).
 254. *G. Bähr, G. Schleitzer*, *Там же*, **280**, 161 (1955).
 255. *N. A. Bailey, S. E. Hull, C. J. Jones, J. A. McCleverty*, *Chem. Communns.*, **1970**, 124.
 256. *F. Lions, K. V. Martin*, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1273 (1957).
 257. *J. Beretka, B. O. West, M. J. O'Connor*, *Austral. J. Chem.*, **17**, 192 (1964).
 258. *J. H. Worrell, J. J. Genova*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5282 (1970).
 259. *G. G. Schlessinger*, *Adv. Chem. Ser.*, **62**, 565 (1967).
 260. *A. H. Westlake, D. F. Martin*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1579 (1965).
 261. *B. Bosnich, R. D. Gillard, E. D. McKenzie, G. A. Webb*, *J. Chem. Soc. (A)*, **1966**, 1331.

262. D. O. Nelson, M. L. Larsen, R. D. Willett, J. I. Legg, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5079 (1971).
263. A. T. Phillip, *Austral. J. Chem.*, **22**, 259 (1969)..
264. A. T. Phillip, A. T. Casey, C. R. Thompson, Там же, **23**, 491 (1970).
265. N. A. Bailey, E. D. McKenzie, J. R. Mullins, *Chem. Communns.*, **1970**, 1103.
266. F. P. Dwyer, F. Lions, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2917 (1947).
267. J. H. Worrell, D. H. Busch, *Inorg. Chem.*, **8**, 1563, 1572 (1969).
268. J. H. Worrell, T. E. McDermott, D. H. Busch, *Chem. Communns.*, **1969**, 661.
269. B. Bosnich, A. T. Phillip, *J. Chem. Soc.*, (A), **1970**, 264.
270. S. E. Levingstone, J. D. Nolan, *Austral. J. Chem.*, **23**, 1553 (1970).
271. L. Sacconi, R. Morassi, *J. Chem. Soc.*, (A), **1970**, 575.
272. F. G. Mann, W. J. Pope, *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, **109**, 444 (1925).
273. F. G. Mann, W. J. Pope, *J. Chem. Soc.*, **1926**, 482.
274. P. Dapporto, L. Sacconi, *Chem. Communns.* **1969**, 1091.
275. T. E. W. Howell, S. A. J. Pratt, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3167.
276. J. W. Dawson, L. M. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 7229 (1968).
277. B. Chiswell, *Austral. J. Chem.*, **20**, 2533 (1967).
278. G. A. Barclay, A. K. Barnard, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 4269.
279. F. H. Moser, A. I. Thomas, *Phthalallocyanine Compounds*, Reinhold, N. Y., 1963, A. B. P. Lever, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **7**, 27 (1965).
280. P. Bamfield, P. A. Mack, *J. Chem. Soc.*, (C), **1968**, 1961.
281. P. Bamfield, D. G. Wilkinson, Там же, **1968**, 2409.
282. A. Eschenmoser, *Quart. Rev., Chem. Soc.*, **24**, 366 (1969).
283. P. Chave, C. L. Honeybourne, *Chem. Communns.*, **1969**, 279.
284. S. C. Cummings, R. E. Sievers, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 215 (1970).
285. J. L. Kurn, D. H. Busch, *Inorg. Chem.*, **8**, 1149 (1969).
286. K. M. Long, D. H. Busch, Там же, **9**, 505 (1970).
287. K. Farmery, D. H. Busch, *Chem. Communns.*, **1970**, 1091.
288. P. H. Merrell, V. L. Goedkin, D. H. Busch, J. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7590 (1970).
289. G. N. Schrauzer, *Chem. Ber.*, **95**, 1438 (1962).
290. D. Thierig, F. Umland, *Angew. Chem.*, **74**, 388 (1962).
291. G. N. Schrauzer, R. K. Y. Ho, R. P. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3508 (1970).
292. P. Ruggli, *Lieb. Ann.*, **392**, 92 (1912).
293. P. Rosnicich, C. K. Poon, M. L. Tobe, *Inorg. Chem.*, **4**, 1102 (1965).
294. J. Van Alphen, *Rec. trav. chim. Phys.-Bas.*, **55**, 835 (1936).
295. H. Stetter, K. H. Mayer, *Chem. Ber.*, **94**, 1410 (1961).
296. C. K. Poon, M. L. Tobe, *J. Chem. Soc.*, (A), **1968**, 1549.
297. J. P. Collman, P. W. Schneider, *Inorg. Chem.*, **5**, 1380 (1966).
298. E. Ochiai, D. H. Busch, Там же, **8**, 1474 (1969).
299. N. F. Curtis, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2644.
300. N. F. Curtis, P. O. Whimp, *J. Chem. Soc. (A)*, **1966**, 1827.
301. N. F. Curtis, Y. M. Curtis, *Inorg. Chem.*, **4**, 804 (1965).
302. N. F. Curtis, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 924.
303. W. Rosen, D. H. Busch, *Chem. Communns.*, **1969**, 148.
304. W. Rosen, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4694 (1969).
305. D. St. C. Black, I. A. McLean, *Austral. J. Chem.*, **24**, 1401 (1971).
306. L. Sacconi, I. Bertini, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5180 (1966).
307. L. T. Taylor, W. M. Coleman, Там же, **92**, 1449 (1970).
308. R. H. Bailes, M. Calvin, Там же, **69**, 1886 (1947).
309. O. L. Harle, M. Calvin, Там же, **68**, 2612 (1964).
310. H. B. Jonassen, F. W. Frey, Там же, **75**, 1524 (1953).
311. H. B. Jonassen, F. W. Frey, Там же, **79**, 2454 (1957).
312. J. Selbin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17**, 84 (1961).
313. D. W. Gruenwedel, *Inorg. Chem.*, **7**, 495 (1968).
314. D. St. C. Black, I. A. McLean, *Austral. J. Chem.*, **24**, 1391 (1971).
315. D. H. Busch, J. C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4574 (1953).
316. M. L. Morris, D. H. Busch, Там же, **78**, 5178 (1956).
317. G. Schwarzenbach, *Helv. chim. acta*, **32**, 839 (1949).
318. A. J. Bruno, S. Chaberek, A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2723 (1956).
319. G. L. Blackmer, R. E. Hamm, Там же, **91**, 2440 (1969).
320. D. A. Buckingham, P. A. Marzilli, I. E. Maxwell, A. N. Sargeson, H. C. Freeman, *Chem. Communns.*, **1969**, 473.
321. A. T. Phillip, W. Mazurek, A. T. Casey, *Austral. J. Chem.*, **24**, 501 (1971).
322. W. Mazurek, A. T. Phillip, B. F. Hoskins, F. D. Whillans, *Chem. Communns.*, **1970**, 184.
323. S. M. Nelson, P. Bryan, D. H. Busch, *Chem. Communns.*, **1966**, 641.
324. E. Fleischer, S. W. Hawkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 720 (1967).
325. F. P. Dwyer, F. Lions, Там же, **72**, 1546 (1950).
326. F. P. Dwyer, F. Lions, D. P. Mellor, Там же, **72**, 5037 (1950).

327. B. Das Sarma, J. C. Bailar, Там же, 77, 5476 (1955).
328. F. P. Dwyer, N. S. Gill, E. C. Gyarfas, F. Lions, Там же, 75, 1526 (1953).
329. F. P. Dwyer, N. S. Gill, E. C. Gyarfas, F. Lions, Там же, 79, 1269 (1957).
330. F. P. Dwyer, N. S. Gill, E. C. Gyarfas, F. Lions, Там же, 74, 4188 (1952).
331. N. A. P. Kane-Maguire, T. E. McDermott, Austral. J. Chem., 21, 1359 (1969).
332. G. Schwarzenbach, H. Ackermann, Helv. chim. acta, 30, 1798 (1947).
333. F. L. Garvan, см ²⁹, стр. 283.
334. G. Schwarzenbach, P. Moser, Helv. chim. acta, 36, 581 (1953).
335. H. Freedman, A. E. Frost, S. Westerback, A. E. Martell, J. Am. Chem. Soc., 80, 530 (1958).
336. E. B. Fleischer, A. E. Gebala, P. A. Tasker, Там же, 92, 6365 (1970).
337. L. J. Wilson, N. J. Rose, Там же, 90, 6041 (1968).
338. F. Lions, K. V. Martin, Там же, 79, 1572 (1957).
339. W. O. Gillum, J. C. Huffman, W. E. Streib, R. A. D. Wentworth, Chem. Communns., 1969, 843.
340. W. O. Gillum, R. A. D. Wentworth, R. F. Childers, Inorg. Chem., 9, 1825 (1970).
341. E. B. Fleischer, A. E. Gebala, K. R. Swift, Chem. Communns., 1971, 1280.
342. L. J. Zompa, J. M. Shindler, Там же, 1971, 65.
343. J. D. Curry, D. H. Busch, J. Am. Chem. Soc., 86, 592 (1964).
344. D. St. C. Black, I. A. McLean, Chem. Communns., 1968, 1004.
345. D. St. C. Black, I. A. McLean, Tetrahedron Letters., 1969, 3961.
346. L. F. Lindoy, D. H. Busch, Chem. Communns., 1968, 1589.
347. C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc., 89, 7017 (1967).
348. C. J. Pedersen, Там же, 89, 2495 (1967).
- 349*. К. Д. Педерсен, Х. К. Френсдорф, Усп. химии, 42, 492 (1973).
- 350*. A. Le Vegue, R. Rosset, Analysis, 2, 218 (1973).
- 351*. J. M. Lehn, Angew. Chem., 85, 622, 828 (1973).
352. H. K. Frensdorff, J. Am. Chem. Soc., 93, 600 (1971).
353. J. J. Christensen, J. O. Hill, R. M. Izatt, Science, 174, 459 (1971).
354. J. L. Dye, M. G. De Backer, V. A. Nicely, J. Am. Chem. Soc., 92, 5226 (1970).
355. R. J. P. Williams, Quart. Rev., Chem. Soc., 24, 331 (1970).
356. M. Dobler, J. D. Dunitz, B. T. Kilbourn, Helv. chim. acta, 52, 2573 (1969).
357. A. C. L. Su, J. F. Weiler, Inorg. Chem., 7, 176 (1968).
358. C. J. Pedersen, J. Org. Chem., 36, 255 (1971).
359. B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, Tetrahedron Letters, 1969, 2885, 2889.
360. J. M. Lehn, J. P. Sauvage, B. Dietrich, J. Am. Chem. Soc., 92, 2916 (1970).
361. B. Metz, D. Moras, R. Weiss, Chem. Communns., 1970, 217.
362. D. R. Boston, N. J. Rose, J. Am. Chem. Soc., 90, 6859 (1968).
363. J. E. Parks, B. E. Wagner, R. H. Holm, Там же, 90, 3500 (1970).
364. M. R. Churchill, A. H. Reis, Chem. Communns., 1970, 879.
365. G. A. Zakrewski, C. A. Ghillard, E. C. Lingafelter, J. Am. Chem. Soc., 93, 4411 (1971).
366. M. R. Churchill, A. H. Reis, Chem. Communns., 1971, 1307.
367. R. F. Bogucki, A. E. Martell, J. Am. Chem. Soc., 80, 4170 (1958).
368. B. J. Intorre, A. E. Martell, Там же, 82, 358 (1960).
369. K. S. Rajan, I. Murase, A. E. Martell, Там же, 91, 4408 (1969).
370. A. Yingst, A. E. Martell, Там же, 91, 6927 (1969).
371. R. J. Motekaitis, A. E. Martell, Там же, 92, 4223 (1970).
372. A. R. Fried, A. E. Martell, J. Coord. Chem., 1, 47 (1971).
373. A. R. Fried, A. E. Martell, J. Am. Chem. Soc., 93, 4695 (1971).
374. A. E. Frost, Nature, 178, 322 (1956).
- 375*. E. Sinn, C. M. Harris, Coord. Chem. Rev., 5, 313 (1970).
376. L. K. Thompson, V. T. Chacko, J. A. Elvidge, A. B. P. Lever, R. V. Parish, Canad. J. Chem., 47, 4141 (1969).
377. R. Robson, Austral. J. Chem., 23, 2217 (1970).
378. H. Okawa, S. Kida, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1172 (1971).
379. N. H. Pilkington, R. Robson, Austral. J. Chem., 23, 2225 (1970).
380. R. W. Stotz, R. C. Stoufer, Chem. Communns., 1970, 1682.
381. K. Travis, D. H. Busch, Там же, 1970, 1041.
- 382*. Тезисы докладов I Всес. симпозиума по бионеорганической химии, «Наукова думка», Киев, 1974.

Химический факультет
Монаш — Университета
Крайтон, шт. Виктория,
Австралия