

УДК 547.1'13

МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИЕ ХЕЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ π — π - И π — n -ТИПОВ

Рыбинская М. И., Кривых В. В.

Рассмотрены металлорганические хелатные комплексы, в которых в качестве координирующихся группировок могут выступать либо только π -связанные с металлом органические фрагменты (хелаты π — π -типа), либо наряду с π -связанными фрагментами имеются также гетероатомные группировки с неподеленной парой электронов (NR_2 , PR_2 , AsR_2 , OR и т. д.), связанные с металлом по n -типу (хелаты π — n -типа). Обобщен также материал по комплексам с полидентатными лигандами, включающими π - и n -координированные с металлом фрагменты в различных сочетаниях.

Обсуждены закономерности образования металлорганических хелатов π — π - и π — n -типов, зависящие от свойств хелатирующего лиганда и природы металла.

Библиография — 267 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	825
II. Термодинамический и кинетический хелатный эффекты в π — π - и π — n -металлорганических хелатах	826
III. Влияние свойств хелатирующего лиганда на устойчивость хелатов	830
IV. Влияние природы металла на устойчивость хелатов	846

I. ВВЕДЕНИЕ

Хелатные комплексы нашли широкое применение в ряде областей техники, медицины и сельского хозяйства. На способности к хелатированию основано действие комплексонов, пестицидов и некоторых лекарственных препаратов, реагентов для аналитических целей и т. п. Однако среди таких соединений наиболее широко и всесторонне изучены так называемые неорганические хелаты, в которых связь металла с лигандром осуществляется через гетероатомные группировки. Значительно менее известны и совсем мало исследованы металлорганические хелаты, в которых по крайней мере одна из связей хелатирующего лиганда с атомом или ионом металла представляет собой σ - или π -связь металл—углерод. Эти соединения отличаются многообразием типов, но изучены в меньшей степени. Вместе с тем, изучение проблемы хелатирования в химии металлорганических соединений переходных металлов является важным по ряду причин. Прежде всего, повышение устойчивости за счет хелатного эффекта может позволить синтезировать и изучить новые типы комплексов. Кроме того, хелатообразование тесно связано с такими вопросами как циклизация, матричный синтез и *цис*-эффект. Хелатный эффект важен и в практическом отношении; в частности, хелатирование имеет большое значение в процессах гомогенного катализа, широко используемого в настоящее время в промышленности.

Работы по изучению металлорганических хелатов начались сравнительно недавно и пока не имеют систематического характера. Основной причиной, сдерживающей развитие этой области, является отсутствие сведений о закономерностях образования металлорганических хелатов. Настоящий обзор представляет собой попытку обобщения накопившегося материала по указанным соединениям с целью выявления как черт сходства металлорганических хелатов с неорганическими, так и отличий, обусловленных спецификой координирующихся органических лигандов и типов их связи с металлом. В обзоре впервые анализируются некоторые закономерности образования, а также особенности структуры и геометрии металлорганических хелатов.

Поскольку существенные различия между хелатными соединениями определяются природой координирующих групп лиганда и образуемых ими связей с металлом, различные хелатные соединения можно классифицировать по типам связей. Так как известны три основных типа связи металла с органическим лигандом [*n*- (с использованием свободной пары электронов гетероатома), σ - и π -связи], то в принципе все хелаты с бидентатными лигандами могут образовывать шесть типов комплексов: $n-n$, $n-\sigma$, $n-\pi$, $\pi-\pi$, $\pi-\sigma$, $\sigma-\sigma$, причем последние пять относятся к металлорганическим хелатам. В данном обзоре основное внимание уделено металлорганическим хелатам с $\pi-\pi$ - и $\pi-n$ -связями, образованным бидентатными хелатирующими лигандами, которые содержат два ненасыщенных фрагмента типа $C=C$, $C=X$ ($X=N$, O или другой гетероатом), $C \equiv C$, $C \equiv N$, , , ,  (хелаты $\pi-\pi$ -типа),

либо наряду с ненасыщенным фрагментом имеют гетероатомную группировку с неподеленной парой электронов типа NR_2 , PR_2 , AsR_2 , SR_2 , OR и т. п. (хелаты $\pi-n$ -типа); рассматриваются также комплексы с полидентатными лигандами, образующими π - и *n*-связи в различных сочетаниях (эти типы хелатов представляют собой наиболее сложный и интересный случай). Синтез и некоторые свойства хелатных комплексов с σ -координацией (внутримолекулярной) описаны недавно в серии обзоров [1–6], поэтому в данном обзоре будет рассматриваться только материал по хелатам $\pi-\pi$ - и $\pi-n$ -типов.

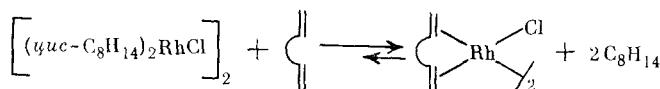
II. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ И КИНЕТИЧЕСКИЙ ХЕЛАТНЫЙ ЭФФЕКТЫ В $\pi-\pi$ - И $\pi-n$ -МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ ХЕЛАТАХ

Нет особых оснований ожидать значительных изменений в термодинамических и кинетических закономерностях хелатного эффекта (ХЭ) для металлорганических хелатов по сравнению с неорганическими. Однако существенное отличие природы связи в металлорганических соединениях должно приводить к специфическим особенностям, что может проявляться в свойствах связи атома металла с координирующейся группой. Поскольку в химии металлорганических соединений переходных металлов проблема устойчивости имеет большое значение, ХЭ, как эффект повышения устойчивости, играет важную роль. Достаточно сказать, что многие новые типы соединений обязаны своим существованием именно хелатному эффекту. Кроме того, хелатирование и родственные явления, например синтез на матрице, имеют значение для процессов гомогенного катализа. Этим обусловлена важность анализа закономерностей и особенностей, которые характерны для ХЭ в случае металлорганических хелатов.

К сожалению, лишь в очень немногих случаях известны комплексы как с хелатирующими лигандами, так и аналогичные комплексы с родственными монодентатными лигандами. Однако сравнение даже этих скучных данных показывает, что комплексы с монодентатными лигандами, как правило, значительно менее устойчивы. Так, например, среди *bis*-моноолефиновых комплексов металлов устойчивы лишь соединения $Rh(I)$ и $Ir(I)$, но и они менее устойчивы, чем соответствующие комплексы с хелатирующими диолефинами. Это подтверждается тем, что при добавлении диолефина к такому комплексу происходит спонтанная реакция с вытеснением моноолефина и образованием диолефинового комплекса. Для комплексов с летучими моноолефинами протекание такой реакции можно объяснить (по крайней мере частично) смещением равновесия за счет удаления моноолефина из сферы реакции.

Однако в случае комплекса с циклооктеном можно утверждать даже в отсутствие количественных данных, что равновесие при реакции с

1,5-циклооктадиеном [7] или циклооктатетраеном [8] практически нацело смещено вправо ($K \gg 1$) именно благодаря ХЭ.



Значительно более сложным является вопрос об относительной величине ХЭ в металлогорганических хелатных комплексах и о зависимости этого эффекта от различных факторов. Количество данных, к сожалению, очень мало. Некоторые из них приведены в табл. 1-4. В пользу

ТАБЛИЦА 1

Константы образования (K , л/моль) комплексов непредельных спиртов и их производных с Ag^+ в H_2O (распределительный метод, 25° С; воспроизводимость 10%) [9]

Олефин	K			
	$X = \text{H}$	$X = \text{OCOCH}_3$	$X = \text{OH}$	$X = \text{OCH}_3$
3-Х-Пропен-1	—	0,35	12 ^a ; 226	—
4-Х-Бутен-1	—	0,31	26	—
5-Х-Пентен-1	—	0,44	51	0,34
6-Х-Гексен-1	0,095 ^a	0,15	29	0,40
7-Х-Гептен-1	—	$\leq 0,1$	8,2	—
11-Х-Ундецен-1	—	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$	—
5-Х-5-Метилпентен-1	—	0,07	25	—
3-Х-1-Метиленциклогексан	0,096 ^b	$\leq 0,1$	19	—
3-(β -Х-Этил)цикlopентен	0,419 ^{b, г}	$\leq 0,1$	38	—
5-Х-Циклооктен	0,005 ^b	$\leq 0,1$	29	—

Примечание: $K = \frac{[\text{комплекс}]\text{H}_2\text{O}}{[\text{олефин}]\text{CCl}_4 \cdot [\text{Ag}]^+ \text{H}_2\text{O}}$; ^a распределительный метод [10]; ^b потенциометрический метод в H_2O [11]; ^c [12]; ^г значение для цикlopентена; для циклооктанола $K < 0,1$.

ТАБЛИЦА 2

Термодинамические параметры комплексов серебра ($\text{Ag}^+ + \text{L} \rightarrow [\text{AgL}]^+$, ккал/моль [14]

Лиганд	$-\Delta G$	$-\Delta H$	$-T\Delta S$	$\delta(\Delta G) \delta(\Delta H) \Delta(T\Delta S)$
$\text{C}_4\text{H}_9\text{SCH}_2\text{COO}^-$	5,35	6,81	1,46	
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{SCH}_2\text{COO}^-$	6,51	11,02	4,52	{ 1,16 4,21 3,06
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{SCH}_2\text{COO}^-$	5,71	8,39	2,68	
$\text{C}_4\text{H}_9\text{SeCH}_2\text{COO}^-$	6,24	7,79	1,55	{ 0,78 5,23 4,42
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{SeCH}_2\text{COO}^-$	7,05	13,03	5,97	
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{SeCH}_2\text{COO}^-$	6,31	9,13	2,87	

ТАБЛИЦА 3

Константы образования комплексов серебра с олефинами в этиленгликоле при 40° С [15] (метод ГЖХ)

Олефин	K , л/моль	Олефин	K , л/моль
Бутен-1	7,7	Циклогексен	3,6
Бутадиен-1,3	4,2	Циклогексадиен-1,4	4,9
Пентадиен-1,4	10,2	1-Метил-4-(2-пропенил) циклогексен-1	5,9
Гексадиен-1,5	28,8	4-Винилциклогексен-1	11,2
2-Метилгексадиен-1,5	22,1	Норборнен	62
2,5-Диметилгексадиен-1,5	13,3	Норборнадиен	33,7
Гептадиен-1,6	14,7	Циклооктадиен-1,3	3,2
Октадиен-1,7	11,3	Циклооктадиен-1,4	14,4
Нонадиен-1,8	10,4	Циклооктадиен-1,5	75
Декадиен-1,9	7,8	Циклооктатетраен	91

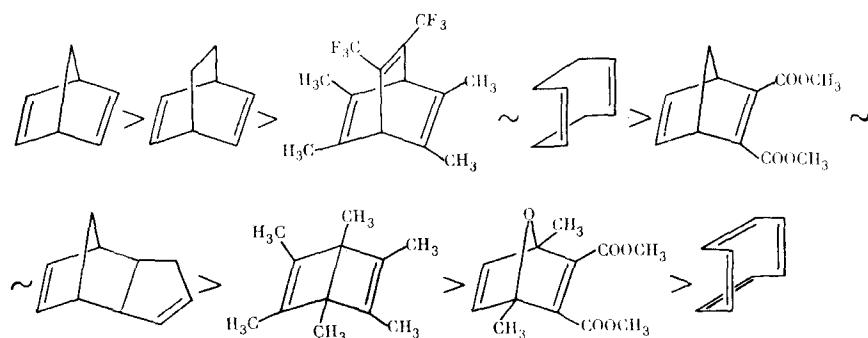
ТАБЛИЦА 4

Теплоты реакций хелатирующих олефинов и других лигандов с $(CH_3CN)_2PdCl_2$ в CH_2Cl_2 [17]

Лиганд	$-\Delta H$, ккал/моль
Дициклопентадиен	$4,9 \pm 0,1$
Циклооктатетраен	$5,6 \pm 0,1$
<i>транс</i> , <i>транс</i> , <i>транс</i> -Циклододекатриен	$5,9 \pm 0,1$
1-Метил-4-(2-пропенил) циклогексен-1	$6,8 \pm 0,3$
Гексадиен-1,5	$8,0 \pm 0,4$
Циклооктадиен-1,5	$13,0 \pm 0,4$
Норборнадиен	$13,3 \pm 0,8$
Пиридин	$26,0 \pm 0,7$
Тетраметилэтилендиамин	$27,3 \pm 1,7$
<i>орт</i> -Фенилен- <i>бис</i> -диметиларсон	$35,2 \pm 0,7$
<i>бис</i> (Дифенилfosфино) этан	$50,5 \pm 1,7$

проявления ХЭ свидетельствуют значения констант образования комплексов серебра с непредельными спиртами (π -*n*-типа) (табл. 1). Так, для *цис*-циклооктен-4-ола-1 константа образования ($K=29$) на несколько порядков превышает константы образования комплексов с близкими по структуре монодентатными лигандами — *цис*-циклооктеном ($K=-0,005$) и циклооктанолом ($K<0,1$). Аналогичные результаты для констант образования комплексов серебра с некоторыми непредельными спиртами были получены с помощью потенциометрического метода [13]. Следует также отметить, что по данным табл. 1 и работы [13] отчетливо прослеживается характер изменения констант образования хелатных комплексов в зависимости от расстояния между олефиновой и гидроксильной группировками, что более подробно рассмотрено далее. Подобная тенденция изменения K наблюдается [14] и для реакции $Ag^+ + L \rightleftharpoons [AgL]^+$ (табл. 2), где L — серу- и селенсодержащие ненасыщенные лиганды; однако наиболее интересной особенностью этой системы является тот факт, что решающий вклад в ХЭ вносит ΔH , а не ΔS .

Константы комплексообразования серебра с различными диолефинами (комpleксы π - n -типа), приведенные в табл. 3, иллюстрируют различный вклад ХЭ в зависимости от структуры диолефина [15] (для сравнения в табл. 3 включены также комплексы с близкими по структуре моноолефинами). Особенно велик вклад ХЭ в случае циклического диолефина — 1,5-циклооктадиена. Для циклических диенов наблюдается сильная зависимость ХЭ от геометрии хелатирующего лиганда, причем константы равновесия, определенные методом ПМР (для комплексов $[(диен)RhCl_2]$), изменяются на пять порядков [16]. Хелатирующая способность диенов уменьшается в следующем ряду:

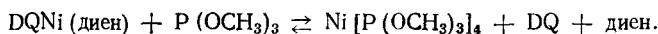


Важные результаты получены при непосредственном определении энталпий образования (табл. 4) [17].

Из полученных результатов можно сделать вывод: для хелатов π -*n*- и π - π -типов важный вклад в ХЭ вносят как энтропийный, так и энталпийный факторы, т. е. ситуация здесь такая же, как и в случае

неорганических хелатов. В зависимости от различных особенностей комплексов относительная важность этих факторов, по-видимому, будет меняться.

Кинетический ХЭ может быть проиллюстрирован на основании данных [18], полученных при изучении реакции:



(DQ – дурахинон; диен – дурахинон, 1,5-циклооктадиен, эндо-дицикло-пентадиен, норборнадиен, циклооктатетраен). Предполагается, что первая стадия представляет собой бимолекулярную реакцию триметилfos-фита с комплексом никеля, в котором происходит разрыв одной связи хелатирующего диена с металлом. Константы скорости этой стадии изменяются в последовательности: $DQ \ll \text{циклооктадиен} < \text{дицикло-пентадиен} < \text{норборнадиен} < \text{циклооктатетраен}$. Полученная последовательность совпадает с рядом, найденным в работе [19] на основании реакции обмена лигандов. Таким образом, в данном случае кинетический и термодинамический ХЭ действуют в одном направлении.

Наряду с количественными термодинамическими и кинетическими данными для оценки устойчивости соединений используются данные по температурам разложения, а также результаты физических методов исследования и даже качественные химические данные. Пользоваться ими, особенно последними, необходимо с осторожностью. Общая устойчивость хелатных π - π - и π - n -комплексов чаще всего определяется прочностью связи между атомом металла и непредельным фрагментом хелатирующего лиганда, так как гетероатом (за исключением, может быть, лишь кислорода) обычно болееочно связан с металлом (см. табл. 4). Однако это верно лишь при условии, что в комплексе не содержатся другие лиганды, связанные еще менееочно. Термическая устойчивость соединений, рассматриваемая в термодинамическом и кинетическом аспектах, должна зависеть также и от механизма разложения. При обсуждении относительной устойчивости комплексов на основании температур их разложения (при условии их корректного определения) наиболее информативны только данные для однотипных комплексов.

Физические методы, как правило, дают возможность получить лишь косвенные данные о прочности связи металл – лиганд. Для этой цели наиболее часто применялась ИК-спектроскопия. Так, например, величину сдвига $\nu_{C=C}$ при комплексообразовании предложено [20–22] рассматривать как меру прочности связи металл – олефин. Поскольку в подавляющем большинстве хелаты π - n - и π - π -типов содержат двойную связь, необходимо отметить, что этот критерий можно использовать лишь в первом приближении. Как было найдено [23, 24], колебание с частотой $\nu_{C=C}$ не является характеристичным, так как оно сильно смешано с деформационными колебаниями δ_{C-H} . Поэтому было предложено [25] использовать суммарный процент понижения частот $\nu_{C=C}$ и δ_{C-H} при координации олефина. Другим критерием может служить частота (или силовая постоянная) колебания связи металл – олефин [26]. Однако таких данных очень мало. Кроме того, то обстоятельство, что отнесение $\nu_{C=C}$ при координации (во многих случаях предположительное) делалось, за редкими исключениями, на основании только ИК-спектров, без данных КР-спектроскопии, снижает ценность полученных результатов для обсуждения устойчивости хелатных комплексов, содержащих двойную связь в хелатирующем лиганде. Действительно, трудно выявить корреляцию между характером изменения констант равновесия [16] и понижением частоты колебаний двойной связи при координации в комплексах $[\text{Rh}(\text{диен})\text{Cl}]_2$ (табл. 5). На основании значений $\nu_{C=C}$ можно лишь предполагать, что прочность связи $M-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\parallel}}-$ в хелат-

ных комплексах этого типа больше таковой в аналогичных комплексах с монодентатными олефинами $[\text{Rh}(\text{олефин})_2\text{Cl}]_2$.

Как видно из табл. 5, температуры разложения в ряде случаев лучше коррелируют с прочностью связи между металлом и лигандом. Рас-

ТАБЛИЦА 5

Температуры разложения и изменение частот валентных колебаний двойной связи при координации для комплексов типа $[\text{Rh}(\text{диен})\text{Cl}]_2$ и $[\text{Rh}(\text{моноолефин})_2\text{Cl}]_2$

Лиганд	T , разл., $^{\circ}\text{C}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}^{\text{св}}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}^{\text{к}}$	$\Delta\nu_{\text{C}=\text{C}}$
Норборнадиен	240 [27]	1550 [16]	1449 [16]	101 [16]
Норборнадиен	>170 [28]	—	—	150 [28]
Гексахлорнорборнадиен	296—298* [29]	1604 [29] 1630 [16]	1380 [29] 1430 [16]	224 200
Бицикло [2,2,2] октадиен-2,5	—	—	—	180 [28]
Циклооктадиен-1,5	>235 [30]	—	—	—
Тетрафторбензобаррелен	>270 [31]	—	—	—
Дициклогептадиен	205 [32]	—	—	—
Гексаметибицикло [2,2,0] гек- садиен-2,5	—	1685 [16]	1505 [16]	180
Циклооктатетраен	145 [27]	1640 [16]	1412 [16]	228
Циклооктатетраен	—	1630 [8]	1410 [8]	220
Циклодекадиен-1,6	215—220 [32]	1650 [32]	1446 [32]	204
4-Винилциклогексен-1	>145 [33]	—	—	—
Гексадиен-1,5	160 [34]	1642 [34]	1488, 1505 [34]	154, 137
2,5-Диметилгексадиен-1,5	>160 [28]	1646 [28]	1510 [28]	136
Циклооктен	>150 [28]	1650 [28]	1555 [28]	95
Циклогептен	>115 [28]	1650 [28]	1560 [28]	90

Обозначения: $\nu_{\text{C}=\text{C}}^{\text{св}}$ — частота валентного колебания двойной связи в свободном лиганде; $\nu_{\text{C}=\text{C}}^{\text{к}}$ — частота валентного колебания двойной связи в координированном лиганде; $\Delta\nu_{\text{C}=\text{C}}$ — смещение частоты валентного колебания двойной связи при координации.

* Температура плавления с разложением.

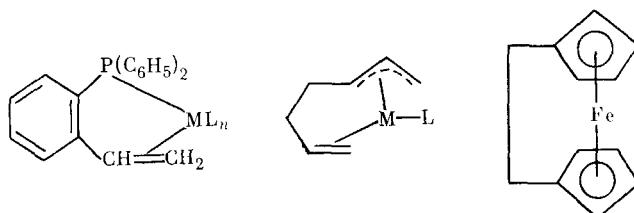
смотрение данных по термодинамической устойчивости [16] (см. стр. 828) и по термической устойчивости (табл. 5) однотипных комплексов приводит к однаковому выводу: наибольшей устойчивостью отличаются комплексы норборнадиена и его аналогов, а также 1,5-циклооктадиена, тогда как комплексы эндо-дициклогептадиена и, особенно, циклооктатетраена менее устойчивы.

Помимо этого, сам факт образования хелатного комплекса, наряду с качественными химическими данными по реакционной способности, может быть использован для обсуждения различных факторов, влияющих на относительную устойчивость хелатов.

III. ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ХЕЛАТИРУЮЩЕГО ЛИГАНДА НА УСТОЙЧИВОСТЬ ХЕЛАТОВ

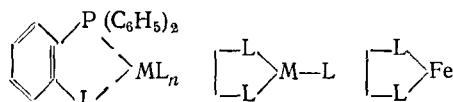
1. Размер хелатного цикла

Наиболее существенное влияние на свойства хелатных комплексов оказывает природа хелатирующего лиганда, а именно: природа его координирующихся группировок, его геометрия в свободном состоянии, размер и геометрия мостикового фрагмента, разделяющего координирующиеся группировки, и ряд других факторов. Но прежде чем начать обсуждение этого влияния, следует условиться, каким образом определять размер хелатного цикла в $\pi-n$ - и $\pi-\pi$ -хелатах. Дело в том, что в отличие от хелатирующих лигандов, содержащих n - и σ -координирующиеся группы, лиганды с π -фрагментами образуют хелатные циклы, размер которых труднее поддается определению. Рассмотрим $\pi-n$ - и $\pi-\pi$ -хелаты, содержащие координирующиеся группировки различного типа:

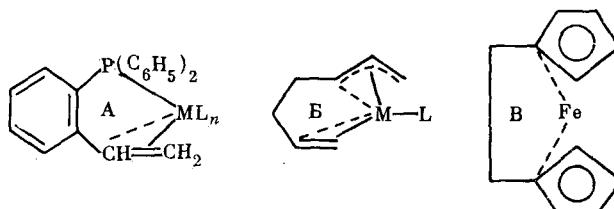


Уже в самом простом случае — в хелатном комплексе с *o*-стирилдифенилфосфином размер цикла можно определять по-разному. При обычно употребляемой системе записи π -комплексов черточка соединяет середину двойной связи с атомом металла. В этом случае можно считать, что величина хелатного цикла составляет 5,5 звеньев [3, 6]. При рассмотрении связи металл — олефин как 3-членного цикла мы придем к тому, что при хелатообразовании образуются два цикла: 3-членный и 5-членный.

Подобное рассмотрение не решает проблемы в случае более сложных π -группировок — аллильной, бутадиеновой, циклопентадиенильной, ареновой, т. е. содержащих систему сопряженных связей. Однако можно предложить простое решение этого вопроса, если отвлечься от природы координирующейся группы и обозначить ее L , т. е. считать любую координирующуюся группировку за одно звено в цикле. В таком случае формулы хелатных комплексов примут следующий вид:

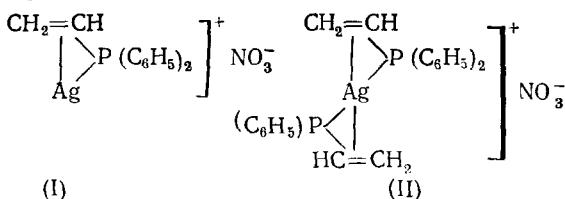


В результате хелатные циклы в рассмотренных комплексах следует считать 5-членными. К тому же приводит выделение собственно хелатных циклов А, Б, В в этих комплексах.

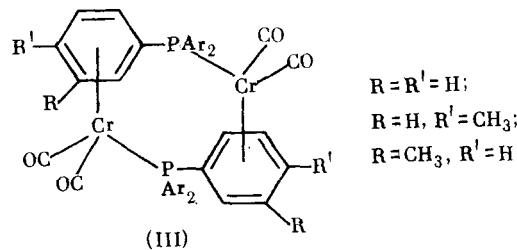


Несмотря на кажущуюся условность, это приближение «работает» в большинстве случаев и, как будет видно из дальнейшего, именно при таком подсчете наибольшая устойчивость комплексов и максимальная тенденция к их образованию наблюдается в случае 5- и 6-членных циклов, как и для неорганических хелатов.

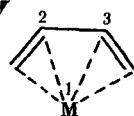
Например, простейшими лигандами, которые могут образовывать $\pi-n$ -хелаты, являются гетероатомные замещенные этилены. Считают, что винилдифенилфосфины образуют с катионами серебра комплексы (I) и (II) [35].



Хотя строение комплексов было приписано на основании довольно широкого набора данных — аналитических, спектроскопических (ИК, ЯМР ^1H и ^{31}P) и криоскопических — его нельзя считать окончательно установленным без данных рентгеноструктурного анализа (РСА), тем более, что ни в одном другом случае образования комплексов металлов с гетероатомными замещенными этиленами не было зарегистрировано хелатирование с образованием 3-членных циклов. Невыгодность образования 3-членных циклов может иногда приводить к димерным продуктам, содержащим 6-членные циклы, как это имеет место, например, при термическом взаимодействии $\text{Cr}(\text{CO})_6$ с триарилфосфинами, причем были выделены комплексы (III) и не обнаружено нециклических соединений вида арен· $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PAr}_3$ [36].



По формальному признаку, пользуясь предлагаемым способом подсчета числа членов в хелатном цикле, к 3-членным π - π -хелатам следует отнести многочисленную группу комплексов переходных металлов с сопряженными диенами (см., например, обзоры [37–39]).



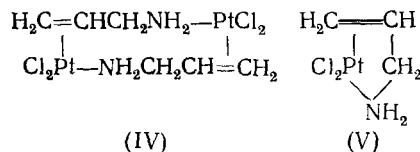
Действительно, в литературе неоднократно употреблялся термин «хелат» по отношению к таким соединениям. Однако мы исключили их из рассмотрения по той причине, что существенный вклад в устойчивость комплексов этого типа вносит пониженная энергия π^* -разрыхляющей орбитали этих лигандов (см., например, [40, 41]), что маскирует собственно ХЭ в этих комплексах.

4-Членные хелатные циклы также мало распространены. Так, повышенная термодинамическая и кинетическая устойчивость комплексов аллилового спирта, а именно $[\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}\cdot\text{PtCl}_3]^-$ [42], может объясняться дополнительной координацией группы OH с атомом платины. Об этом могут свидетельствовать ИК-спектры соединений типа *транс*- $[\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}\cdot\text{PtCl}_2\cdot\text{амин}]$ (понижение ν_{OH} на $140\text{--}160\text{ cm}^{-1}$) [43, 44]. Аналогичная ситуация отмечалась для комплексов платины с β -оксиалкилацетиленами [43, 44].

В комплексе C_3H_5OH с хлористой медью состава 1:1 по данным ИК-спектроскопии происходит координация как двойной связи ($\Delta\nu_{C=C} \sim 95 \text{ см}^{-1}$), так и группы OH ($\Delta\nu_{C-O} \sim 20 \text{ см}^{-1}$). На этом основании предполагается димерная структура с хелатирующим лигандом $CH_2=CH-CH_2OH$ [45]. Константа образования комплекса $C_3H_5OH \cdot CuCl$ выше, чем для комплекса C_3H_5Cl с $CuCl$ [46]. Существенное различие в константах образования комплексов с $AgNO_3$ в воде наблюдалось в случае C_3H_5OH и алкилзамещенных этиленов (см. табл. 1) [8, 9].

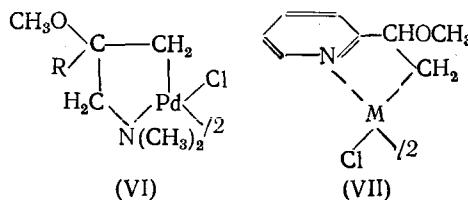
Повышенную теплоту образования комплексов галогенидов меди CuCl и CuBr с аллиламином по сравнению с пропиламином также объясняют хелатированием [47] ($\Delta H_{\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2} - \Delta H_{\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2} = 10-12$ ккал/моль). Данные ИК-спектров (понижение частот $\nu_{\text{C}=\text{C}}$, ν_{NH_2} и δ_{NH_2}) также согласуются с хелатной структурой комплексов.

Вопрос об образовании хелатных комплексов Pt(II) с $C_3H_5NH_2$ нельзя считать окончательно решенным. На основании ИК-спектров предполагалось [48], что наряду с димерной формой (IV) [49, 50] присутствует мономерная форма (V), хотя и в меньшем количестве.



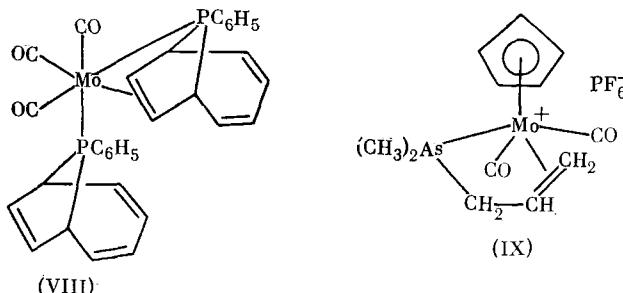
Кроме того, предполагалось [51, 52] промежуточное образование 4-членных хелатных циклов π -*n*-типа при взаимодействии $C_3H_5NH_2$ с солями Pd(II) [53], а также 2-винилпиридина с Pd(II) и Pt(II) [54] в метаноле, с дальнейшим превращением в устойчивые 5-членные n - σ -хелатные комплексы (VI) и (VII) — продукты нуклеофильного присоединения.

нения по координированной двойной связи.



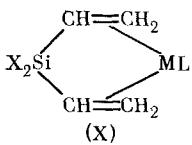
Аналогичная реакция известна также для аллил- и пропаргилфосфинов с Pt [55].

Более надежно доказано строение комплексов (VIII) и (IX) с лигандами, содержащими гетероатом в аллильном положении — 9-фенил-9-фосфабицикло[4,2,1]нонатриеном [56] и диметилаллиларсином [57].

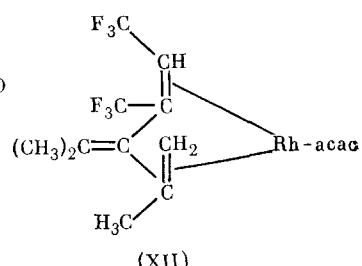
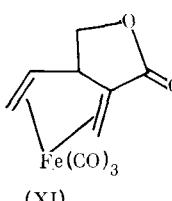


Молекулярные веса в этих случаях определены с помощью осмометрии или масс-спектроскопии. Относительную устойчивость 4-членного хелатного цикла в соединении (VIII) можно объяснить тем, что атом фосфора входит в жесткую бициклическую систему. Для бициклических динов (см. далее) характерно образование 4-членных хелатных циклов. Для комплекса (IX) к такому результату может приводить большой радиус атома мышьяка.

Образование 4-членных хелатных циклов с линейными диенами — явление довольно редкое. Такие комплексы типа (Х) получены из ди- или тетравинилсилаиолов с карбонилами Mo, W [58, 59], Fe [60, 61] (Ха—г), ацетилацетонатами Rh [62] (Хд):



- a) $X = \text{CH}_3$, $L = (\text{CO})_4$, $M = \text{Mo}$;
 б) $X = \text{CH}_3$, $L = (\text{CO})_4$, $M = \text{W}$;
 в) $X = \text{CH}_3$, $L = (\text{CO})_3$, $M = \text{Fe}$;
 г) $X_2 = (\text{OC})_3\text{Fe} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $L = (\text{CO})_3$, $M = \text{Fe}$
 д) $X = \text{CH}_3$, $L = \text{acac}$, $M = \text{Rh}$

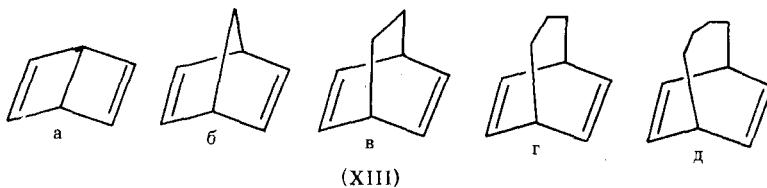


Недавно были получены также комплексы (XI) [63] и (XII) [64] с линейными 1,4-диенами, в которых мостиком, разделяющим олефиновые группы является атом углерода. Строение комплексов (Xг), (XI), (XII) доказано с помощью РСА.

Значительно более распространены комплексы металлов с циклическими диенами, в которых двойные связи также разделены атомом углерода. Сам 1,4-циклогексадиен редко выступает как бидентатный лиганд (см., например, [65])¹, тогда как его производные (XIIIa–d) с мо-

¹ Образование устойчивых комплексов с хинонами [68] и изоструктурными аналогами — 1,4-дифтор-1,4-дигибромогексадиенами-2,5 [69] объясняется существенным вкладом электронных факторов (понижение энергии π^* -орбитали лиганда (см., напри-

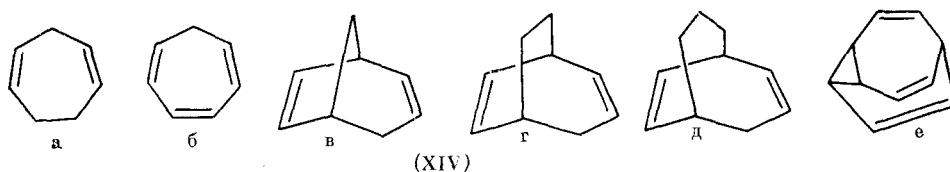
стиком, соединяющим 1,4-положения, имеют геометрию, благоприятную для хелатирования (см. далее).



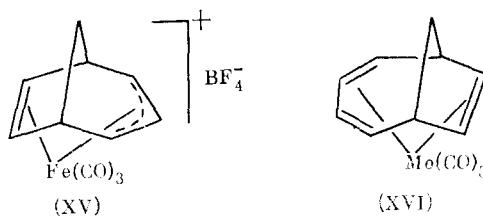
Описан единственный комплекс палладийхлорида с незамещенным бицикло[2,2,0]гексадиеном-2,5 (дьюаровским бензолом) (XIIIa) [66], тогда как комплексы с гексаметильным производным дьюаровского бензола несколько более распространены (см., например, [67] и приведенные там ссылки).

Хелатные комплексы с бицикло[2,2,1]гептадиеном-2,5 (норбориадиеном) (XIIIб) известны широко. Отразить этот материал в данном обзоре не представляется возможным, поэтому мы лишь приведем ссылки на обзорные [37–39] и некоторые рентгеноструктурные работы [70–79]. Описаны также комплексы на основе бицикло[2,2,2]октадиена (XIIIв) [16] или его производных [31, 80, 81], бицикло[2,2,3]нона-диена-2,5 (XIIIг) и его производных [82, 83]. С лигандом типа (XIIIд) известен железотрикарбонильный комплекс, в котором мостик представляет собой сопряженный диен, координированный с $\text{Fe}(\text{CO})_3$ [84].

4-Членный цикл реализуется в хелатах циклических 1,4-диенов, при этом в случае циклогексадиена-1,4 образуются два 4-членных цикла, а в других случаях наряду с 4-членным могут образоваться и циклы другого размера, что имеет место в случае циклогептадиена-1,4 (XIVa) [85, 86] и родственных соединений: циклогептатриена (XIVб) [87], бицикло[3,2,1]октадиена (XIVв) [88, 89], производных бицикло[3,2,2]нона-диена-2,5 (XIVг) [83] и бицикло[2,3,3]декадиена-2,5 (XIVд) [90], а также булльвалена (XIVе) [91].



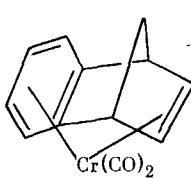
Известно также несколько примеров хелатных комплексов π - π -типа с 4-членными циклами, в которых в качестве одной или обеих координирующихся групп выступают лиганды, отличные от олефинового. Это аллилолефиновые [83, 88, 89, 92–94] и диенмоноолефиновые хелаты [59, 95], например комплекс (XV) (его строение доказано РСА [88]) и (XVI) [95].



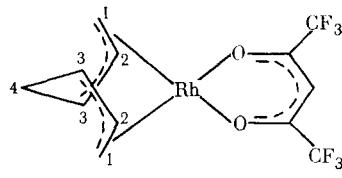
В качестве одной из хелатирующих групп может выступать ареновый лиганд, как это имеет место в хромдикарбонильном комплексе бензонорборнадиена (XVII) [96]. В соединении (XVIII) обеими координи-

мер, [68]). Геометрические факторы в этом случае, по-видимому, не менее неблагоприятны, чем для 1,4-циклогексадиена.

рующимися группами являются π -аллильные лиганды [97].



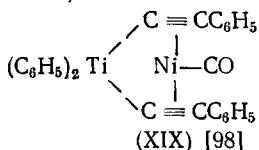
(XVII)



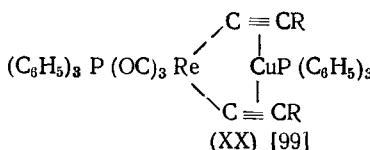
(XVIII)

Здесь хелатирующий бис- π -аллильный лиганд не входит в бициклическую систему, как в описанных ранее случаях, поэтому данный хелатный цикл заметно напряжен. По данным РСА прослеживается уменьшение расстояний между атомами Rh—C(1), Rh—C(2) и частичная гибридизация C(3).

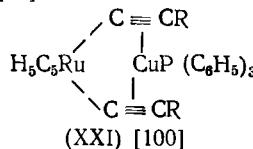
В комплексах (XIX)–(XXI) [98–100] с хелатирующими диновыми лигандами² повышенную устойчивость можно объяснить возросшим размером атома, разделяющего ацетиленовые группы, что должно приводить к уменьшению напряжения в хелатных циклах этого типа. Кроме того, это напряжение будет зависеть и от гибридизации указанного атома (см. ниже).



(XIX) [98]

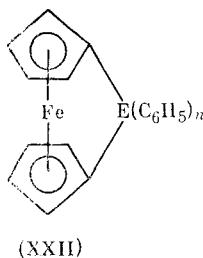


(XX) [99]



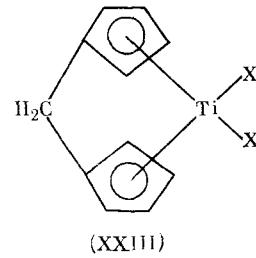
(XXI) [100]

Аналогичная ситуация наблюдалась и в случае ферроценофанов, которые также можно рассматривать как хелаты. Замена атома углерода на атомы с большими радиусами — кремний, германий или фосфор дала возможность получить 1-членные ферроценофаны (XXII) [104], углеродные аналоги которых неизвестны.



(XXII)

$E = P, n = 1$
 $E = Si, Ge, n = 2$



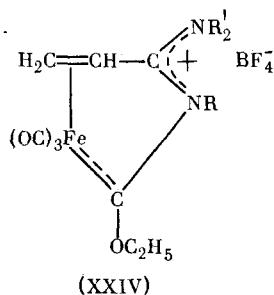
(XXIII)

По данным РСА комплексы (XXII) заметно напряжены [105]. В то же время для клинообразных сэндвичей (например, (XXIII)) достаточно одного атома углерода в мостике [106].

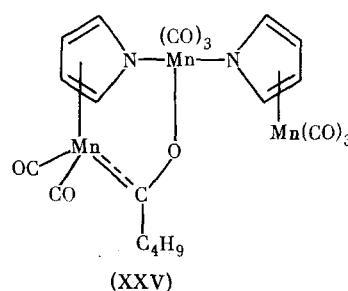
Комплексы, содержащие 5-членные циклы, наиболее распространены среди π - n - и π - π -хелатов. В случае π - n -хелатов в качестве непредельного фрагмента выступают двойная связь, аллильная, циклопентадиенильная и ареновая группировки, а атомами, предоставляемыми электронную пару для координации, являются C, O, S, Se, N, P, As. Примеры хелатов, в которых по n -типу координируется атом углеро-

² Результаты сообщения о хелатных динитрильных комплексах с лигандами $N \equiv C(CH_2)_n C \equiv N$ ($n = 1–3$) [101], координированными по π -типу, подвергались сомнению [102]. См. также [103].

да — полученные недавно карбеновые комплексы (XXIV) [107] и (XXV) [108].

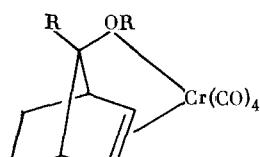


(XXIV)

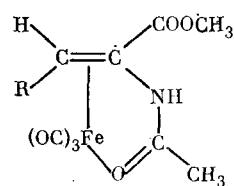


(XXV)

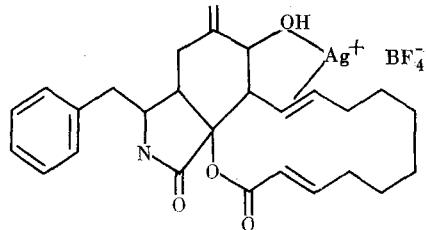
В качестве кислородсодержащих лигандов использовались *син*-алкокси-норборнены [109], ацетамидоакрилаты и ацетамидоциннаматы [110], а также антибиотик Phomin [111], которые образуют комплексы (XXVI) — (XXVIII).



(XXVI)



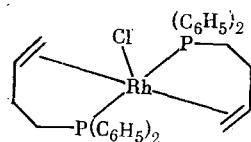
(XXVII)



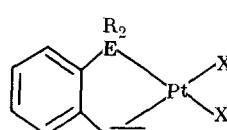
(XXVIII)

Строение соединений (XXIV), (XXV), (XXVII) и (XXVIII) установлено с помощью РСА.

Довольно распространенными лигандами являются такие, в которых 1-бутильный радикал присоединен к кислороду [112], сере [113], селену [114], фосфору [115—122]. 2-Аллилпиридин также имеет геометрию, удобную для хелатирования [123, 124], однако, наиболее часто употребляемыми лигандами рассматриваемого типа являются *o*-стирильные производные фосфора [125—139], мышьяка [137—141] или азота [142]. В качестве примеров приведены соединения (XXIX) [122] и (XXX), строение которых доказано методом РСА.



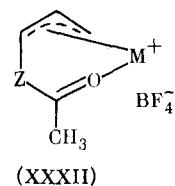
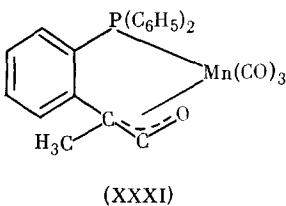
(XXIX)



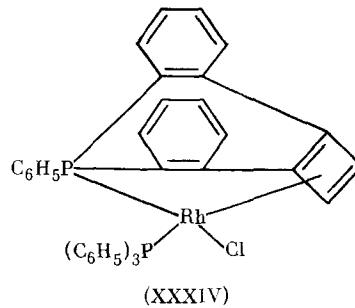
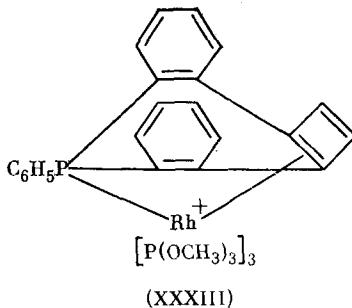
(XXX)

$E = N$, $R = C_6H_5$ [142];
 $E = P$, $R = C_6H_5$ [136];
 $E = As$, $R = C_6H_5$ [141]

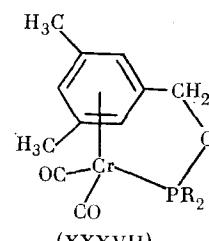
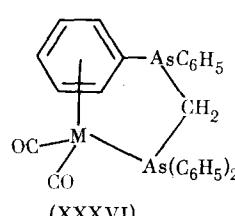
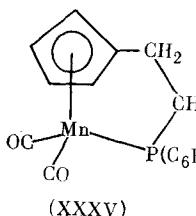
o-Стирилфосфин обычно входит в координационную сферу как таковой, однако при взаимодействии с $CH_3Mn(CO)_5$ он трансформируется в оксалилфосфиновый лиганд (комплекс (XXXI)) [143]. Также в результате реакции в координационной сфере металла были получены комплексы с аллильным (XXXII) [144—146] или циклобутадиеновым (XXXIII) [147], (XXXIV) [148] фрагментом в хелатирующем лиганде, причем циклобутадиен может быть координирован как по η^2 - (XXXIII), так и по η^4 -типу (XXXIV).



$Z = \text{CH}_2$, $M = \text{Fe}(\text{CO})_3$ [144];
 $Z = \text{O}$, $M = \text{Fe}(\text{CO})_3$ [145];
 $Z = \text{CH}_2$, $M = \text{RhC}_5\text{H}_5$, IrC_5H_5 [146]



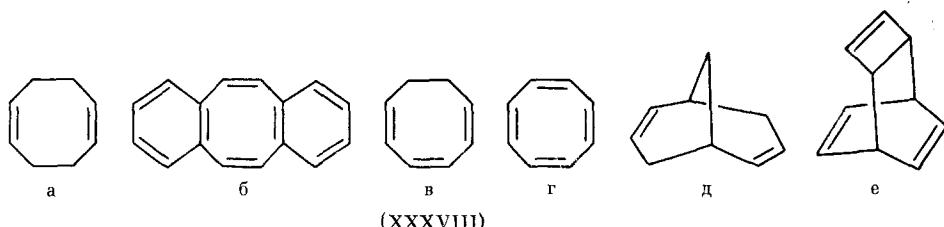
Циклопентадиенил- и аренхелатные комплексы $\pi-n$ -типа известны на следующих примерах: комплексы (XXXV) [149], (XXXVI) [150] и (XXXVII) [151, 152].



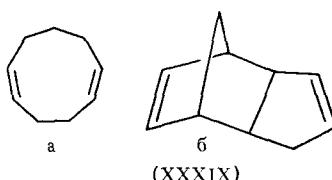
а) $M = \text{Cr}$; б) $M = \text{Mo}$ а) $R = \text{C}_6\text{H}_5$; б) $R = \text{OC}_6\text{H}_5$

Строение (XXXI) [153], (XXXIII) [147], (XXXVIa) [154] и (XXXVIIб) [155] подтверждено методом РСА.

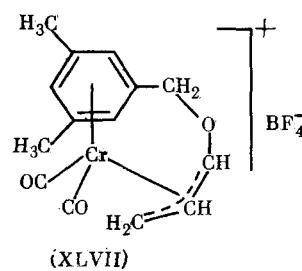
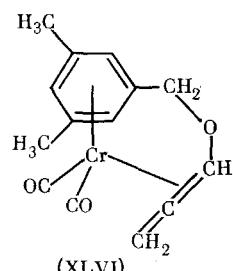
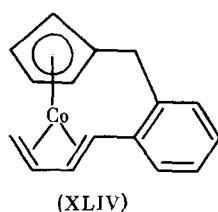
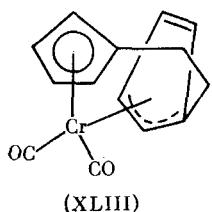
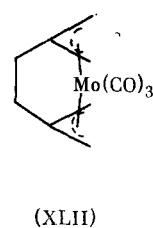
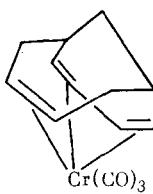
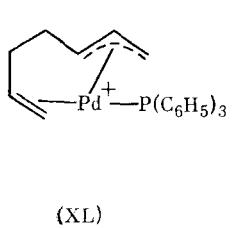
Однако самыми распространенными, безусловно, являются 5-членные хелатные комплексы $\pi-n$ -типа. Прежде всего это относится к комплексам циклооктадиена-1,5 (XXXVIIIa) (см., например, [37–39, 156–169]) и родственных соединений: (XXXVIIIб) [170], (XXXVIIIв) [171, 172], (XXXVIIIг) [37–39], (XXXVIIIд) [173] и (XXXVIIIе) [174–175].



К этому типу соединений примыкают также комплексы циклононадиена-1,5 (XXXIXa) [176] и соединений (XXXIXб, в) [37–39, 177–179].



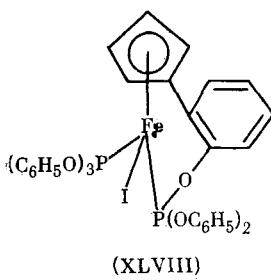
Среди 5-членных хелатных комплексов π - p -типа довольно распространены комплексы с линейными диенами (см., например, [28, 34, 180]). Цепь, соединяющая две двойные связи, может входить в 6-членное кольцо [181, 182]. Одна двойная связь может быть эндоциклической, как, например, в 4-винилциклогексеновых [183–185] или в 5-метиленцикlopентеновых комплексах [186]. Кроме этого, известны различные аллилолефиновые (XL) [187] (см. также [94]), диенолефиновые (XLI) [188] (см. также [189]), бис-аллильные (XLII) [190], а также цикlopентадиениаллильные (XLIII) [191], цикlopентадиенилдиеновые (XLIV) [192], аренолефиновые (XLV) [193–195], ареналленовые (XLVI) [196] и ареналлильные (XLVII) [197] хелаты.



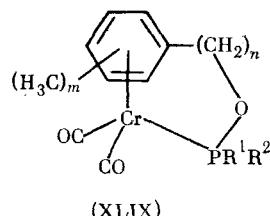
$X=O$, $M=Cr$; $X=CH_2$, $M=Cr$, Mo , W

Строение соединений (XL) и (XLIV) установлено методом РСА. К этому типу хелатов относятся также и [2] ферроценофаны [5, 198].

Комплексы с 6-членными хелатными циклами, хотя и встречаются реже, чем с 5-членными, но тоже довольно устойчивы. Как правило, это производные Pt(II) и Rh(I), которые образуют наиболее прочную связь с олефинами. Лиганды π - p -типа представляют собой, главным образом, пентенильные производные серы [113], селена [114], фосфора [116, 120], мышьяка [199, 200], а также *o*-аллилфенильные производные фосфора [128, 129, 201, 202] или мышьяка [201, 202]. Описаны комплексы с *O*-алкил-*N*-аллилдитиокарбаматами, координированными как бидентатные лиганды [203–205]. Кроме олефинсодержащих 6-членных π - p -хелатов известны лишь цикlopентадиенил-(XLVIII) [206] и аренхелатные комплексы (XLIX) [151, 152, 207–209], (L) [210]. Строение комплексов (XLVIII) [211] и (L) [210] подтверждено с помощью РСА.



(XLVIII)



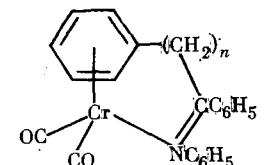
(XLIX)

$m = 2, 3, n = 2; R^1 \neq R^2 = C_6H_5$ [152],

OC_6H_5 [151], F [205], $\frac{1}{2}$

[206];

$R^1 = F, R^2 = OC_2H_5$ [207]

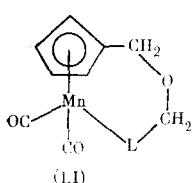


(L)

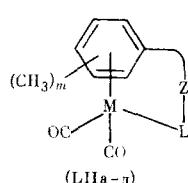
$n = 2$

Циклодекадиен-1,6 в некоторых случаях не проявляет хелатирующих свойств. Так, с Rh(I) он образует 6-членный хелат, с солями Pd(II) дает координационные полимеры, а с Pt(II) не реагирует вообще [32, 182, 212]. То же можно сказать и о линейных диенах, например, диаллиловом эфире [213–215]. Строение некоторых его комплексов установлено методом РСА [216, 217].

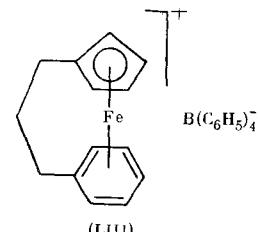
Наряду с диеновыми комплексами описаны хелаты, содержащие один или два циклических π -лиганды типа (LI) [218], (LII) [193–196, 219] и (LIII) [220].



(LI)



(LIIa-d)



(LIII)

$L = CH = CH_2, C \equiv CH$

a) $M = Mo, W; Z - L = (CH_2)_3CH = CH_2$:

б) $M = Cr; Z - L = (CH_2)_3CH = CH_2$:

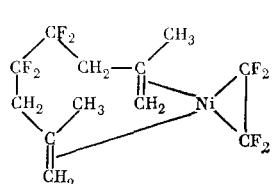
в) $M = Cr; Z - L = CH_2OCH_2CH = CH_2$:

г) $M = Cr; Z - L = CH_2OCH = C = CH_2$:

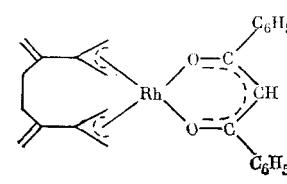
д) $M = Cr; Z - L = CH_2OCH_2C \equiv CR (R = H, CH_3)$

Наиболее распространенным типом 6-членных π - π -хелатов являются [3] ферроценофаны [5, 198].

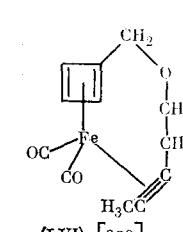
Данных о соединениях с 7-членными хелатными циклами мало. В качестве примеров можно привести комплексы (LIV)–(LV) [221–223] (см. также [224, 225]). Строение (LV) подтверждено методом РСА. Помимо них, 7-членный хелатный цикл содержит соединения типа (XLIX) ($n = 3, R = C_6H_5, OC_6H_5$) [151, 152], (L) ($n = 3$) [210], (LII), ($Z - L = = CH_2CH_2OCH_2 - C \equiv CR$ [219], а также [4] ферроценофаны [5, 198] и [4]дibenзолхромофаны [226].



(LIV) [221]



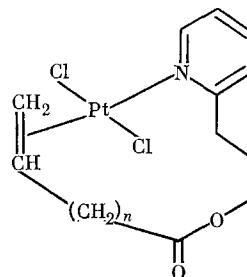
(LV) [222]



(LVI) [223]

Особый интерес представляют хелаты со средними и большими циклами [152, 198, 227, 228]. Так, например, комплексы (XLIX) ($n = 4, R = = C_6H_5, OC_6H_5$) содержат 8-членные, а (XLIX) ($n = 5, R = C_6H_5, OC_6H_5$) – 9-членные хелатные циклы. Легкость образования средних циклов в этом случае объясняется [152] уменьшением трансаннулярных взаимодействий по сравнению с углеводородными циклами того же размера. Син-

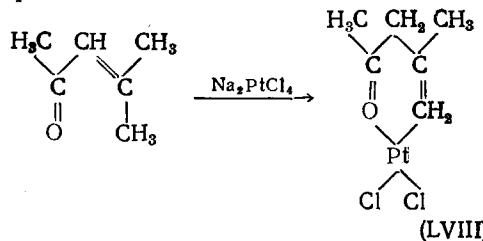
тезировано довольно много ферроценофанов, содержащих циклы среднего размера и макроциклы [198], получены также [5]бис-аренхромофаны [226, 229]. Однако в таких комплексах повышение устойчивости за счет ХЭ, по-видимому, либо мало, либо равно нулю. Подтверждением этому служит тот факт, что олефиновый конец лиганда в комплексе (LVII) может быть вытеснен этиленом [228].



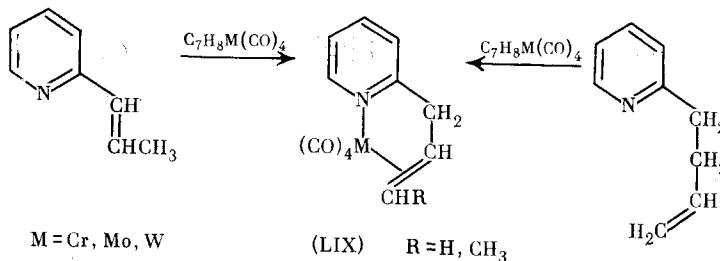
(LVII)

$$n = 1, 2, 4, 8$$

Таким образом, несмотря на существенные различия в природе координирующихся лигандов, включающих такие группировки как олефиновая, аллильная, циклопентадиенильная и т. д., даже при формальном подсчете числа членов в хелатном цикле совершенно очевидно прослеживается тенденция к образованию более устойчивых 5- и 6-членных циклов. Комплексы с 3-членными циклами (I) и (II) являются уникальными. 4-Членные циклы также довольно редки, за исключением соединений с бициклическими диенами, что обусловлено геометрическими особенностями последних. О меньшей устойчивости 4-членных хелатов по сравнению с 5-членными говорит тот факт, что из аллилдифенилфосфина не образуются хелатные комплексы не только с Pd(II) , но и с Pt(II) , тогда как бутенилдифенилфосфин их легко образует [117]. Также не привело к успеху использование дивинилового эфира, тогда как гексадиен-1,5 дал положительный результат [213]. Показателен случай изомеризации окиси мезитила под действием Pt(II) с образованием комплекса (LVIII) с изоокисью мезитила, содержащего 5-членный хелатный цикл. Выигрышем в энергии хелатообразования компенсируется даже потеря энергии сопряжения

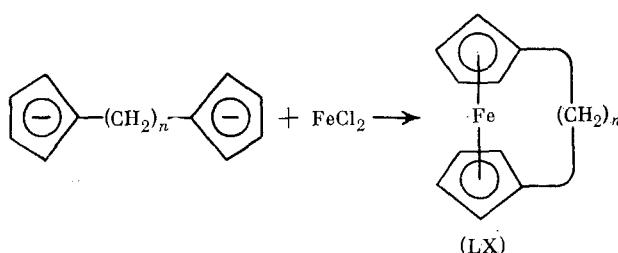


Большую устойчивость 5-членных хелатных циклов по сравнению не только с 4-, но и с 6-членными можно продемонстрировать на примере реакции 2-алкенилпиридинов с норборнадиеновыми комплексами металлов VI группы [230].



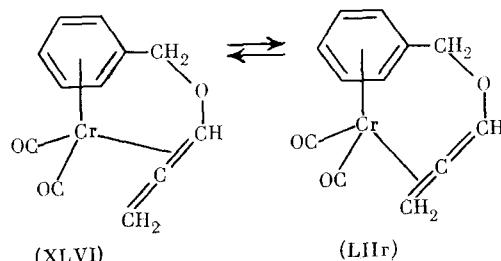
В результате изомеризации образуются лишь комплексы (LIX), содержащие 5-членные хелатные циклы. В согласии с этими представлениями находится также факт изомеризации 1,3- и 1,4-циклооктадиенов под действием переходных металлов с образованием 1,5-циклооктадиеновых комплексов [231–233]. О большей устойчивости 5-членных циклов по сравнению с 6-членными свидетельствуют также примеры взаимодействия 4-пентенильных и 3-бутенильных производных серы, селена и фосфора с Pt(II). Реагируют лишь 3-бутенильные производные, в результате чего образуются 5-членные хелаты. Интересно отметить, что Pt(II) образует хелаты с обоими рядами этих соединений [113, 114, 117]. То же самое можно сказать и о диенах, в которых двойные связи разделены двумя или тремя атомами [213]. Изомеризация *o*-аллилфенилдифенилфосфина в пропенильное производное [125, 126] также может служить доводом в пользу большей устойчивости 5-членных циклов. Это видно и при сравнении относительной реакционной способности 5- и 6-членных хелатов (см., например, [117]).

Еще одним примером, иллюстрирующим зависимость ХЭ от размера образующегося цикла, служит образование ферроценофанов по следующей схеме:



Так, выход соединения типа (LX) составляет 50% для $n=2$; 2,5% для $n=3$; 0,053% для $n=4$ и 0,025% для $n=5$ [198]. В той же последовательности растет количество полимерных продуктов.

Вместе с тем обнаружены хелаты, в которых различия в устойчивости между 5- и 6-членным циклами невелики. Дикарбонильный комплекс хрома с ареналленовым лигандом дает в растворе равновесную смесь двух форм, соответствующих 5- (XLVI) и 6-членным (LIIг) хелатам [196]. К сожалению, этот новый случай металлотропии еще не изучен в достаточной мере.



Иногда геометрия лиганда навязывает хелатному циклу определенный размер. Так, в случае аренацетиленовых хелатов типа (ЛIIд) легко реализуются 6- и 7-членные циклы, тогда как комплексы с 5-членными циклами получить не удалось [219].

Количественные данные, отражающие зависимость термодинамической устойчивости от размера, образуемого при хелатировании цикла, имеются только для комплексов серебра [9, 13–15, 234], но они хорошо коррелируют с качественными данными для других металлов.

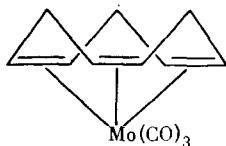
В заключение этого раздела следует отметить, что примерно третья часть известных типов металлоганических хелатов была получена не в результате целенаправленного синтеза, а случайно, как следствие изо-

меризации лиганда или его синтеза в координационной сфере металла. В большинстве случаев это относится к 5-членным хелатам (XXIV), (XXV), (XXXI)–(XXXIV), (XL)–(XLIV), (XLVI), (XLVII), (LVIII), (LIX), но известны также единичные примеры получения таким путем 4-членных (XI), (XII), (XVIII), 6-членных (XLVIII), (LII^г) и 7-членных комплексов (LIV), (LV).

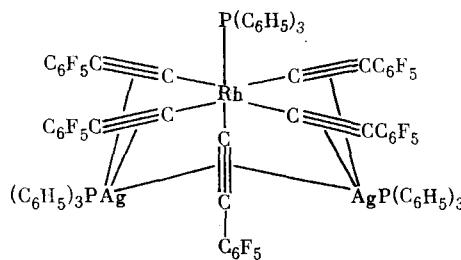
2. Число циклов

Работа по изучению комплексов с полидентатными k^n-l_{π} - и k_{π} -лигандами началась совсем недавно.

Комплексы с полидентатными k_{π} -лигандами ($k > 2$) изучены мало. Примерами служат соединения (LXI) [235] и (LXII) [236] с лигандами, в которых с одним атомом металла координированы три изолированные двойные или тройные связи. Строение комплекса (LXII) установлено с помощью РСА.



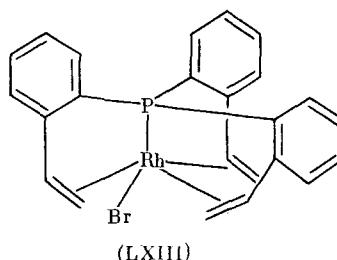
(LXI)



(LXII)

К этому типу соединений можно отнести 2-, 3- и 4-мостиковые ферроценофаны [5, 198], а также 2-мостиковые *bis*-аренхромофаны [237, 238].

В большей степени исследованы комплексы с k^n-l_{π} -лигандами. Для этой цели были синтезированы лиганды, потенциально образующие 5-членные циклы: три-3-(бутенил)фосфин [239], три-4-(пентенил)фосфин [240], *tris*-(*o*-ванилфенил)фосфин [241, 249] и *tris*-(*o*-ванилфенил)арсин [242]. Соль Rh(I) образует с этими лигандами 5-координационные комплексы типа (LXIII), структура которых, определенная РСА [243, 244], является тригонально-бипирамидальной.

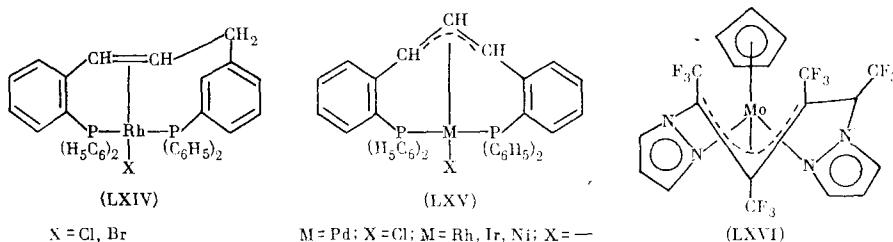


(LXIII)

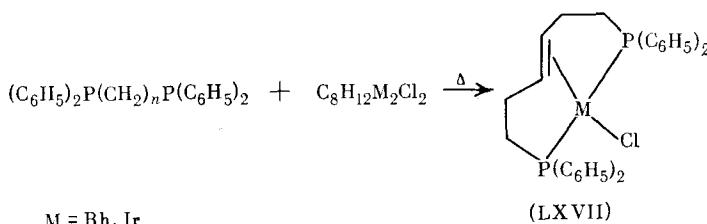
Двойные связи располагаются приблизительно в экваториальной плоскости. Близкие по строению комплексы получены с фенил-*bis*-(*o*-ванилфенил)фосфином [242] и *bis*(бутенил)-фенилфосфином [245]. При образовании комплексов с карбонилами металлов VI группы [138, 139], Pd(II) [246] и Pt(II) [246, 247] эти лиганды реагируют как бидентатные, причем в случае Pd(II) и Pt(II) по данным ПМР происходит быстрый обмен координированных и некоординированных олефиновых групп. С другой стороны, соединения, содержащие два атома фосфора и одну двойную связь [1,6-*bis*(дифенилфосфино)-*транс*-гексен и 1,6-*bis*(дифениларсено)-*транс*-гексен] выступают как тридентатные лиганды при образовании комплексов с карбонилами металлов VI группы [248].

Подобные комплексы с *bis*(фосфин)олефиновыми лигандами получены и для других металлов (см. [249] и указанные там ссылки, [250]).

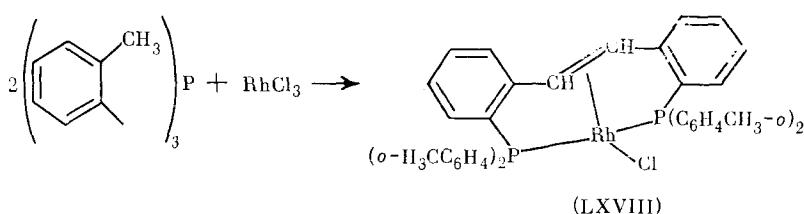
В качестве примера здесь приведен комплекс $\text{Rh}(\text{I})$ (LXIV) [249]. Дегидрирование (LXIV) приводит к *бис*(фосфин)аллильному комплексу $\text{Rh}(\text{I})$ типа (LXV). Аналогичные производные (LXV), а также комплекс (LXVI) с *бис*(азот)аллильным лигандом получены и для других металлов. Строение соединений (LXV), $\text{M}=\text{Pd}$ [251] и (LXVI) [252] подтверждено методом РСА.



Следует отметить, что α,ω -*бис*-(дифенилфосфино)алканы в присутствии катализатора дегидрирования дают комплексы (LXVII) с триденатным *бис*(фосфин)олефиновым лигандом лишь при $n=6$ [250], то есть только в том случае, когда образуются два 5-членных хелатных цикла.

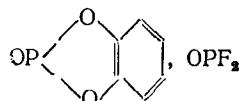


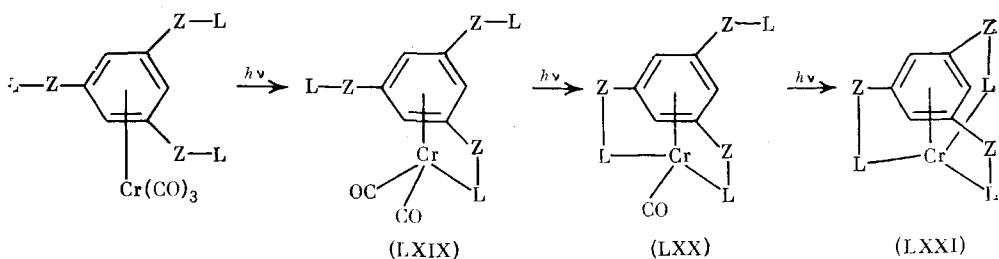
При $n=5, 7, 8$ комплексы типа (LXVII) выделены не были. Тенденция к образованию аналогичного комплекса (LXVIII) с более конформационно жестким хелатирующим лигандом [*2,2'-бис*-(дитолилфосфино)стильбеном] уже столь велика, что сборка лиганда происходит в координационной сфере металла из *трис*-(*o*-толил)фосфина в результате дегидрирования последнего [253].



Подобные реакции получения комплексов с полидентатными лигандами в результате дегидрирования, изомеризации и димеризации изучены Беннетом с сотрудниками [135, 253–258].

Закономерности хелатирования с полидентатными лигандами систематически исследованы Несмеяновым с сотр. [259] на примере аренхромтикарбонильных комплексов, содержащих в ω -положении боковых цепей способные к координации с металлами группировки





где Z — мостики, состоящие из $(CH_2)_n$ или различных комбинаций CH_2 и O . В результате найдено, что при $L=CH=CH_2$ и $OPPh_2$ реакция останавливается на одномостиковых хелатах (LXIX), при $L=OP(OPh)_2$ — на

двуухмостиковых хелатах (LXX), а при $L=OPF_2$ и $OP\begin{array}{c} O \\ \backslash \\ O-C_6H_4-C_6H_4-O \\ / \end{array}$ последо-

вательно замещаются все лиганда CO с образованием весьма устойчивых трехмостиковых хелатов (LXXI). Если электронные факторы при хелатообразовании определяются природой группы L , то пространственные определяются, главным образом, размером моста Z . Так, одномостиковые хелаты типа (LXIX) замыкаются, начиная с 2-членного моста, тогда как двух- и трехмостиковые хелаты (LXX) и (LXXI) замыкаются только начиная с 3-членного моста. 3-Членный мост (6-членный хелатный цикл) оказался оптимальным при синтезе полициклических хелатов этого типа. Строение трехмостикового комплекса (LXXI), $Z-L=CH_2CH_2OPF_2$ установлено методом РСА [260].

Таким образом, природа лигандов играет существенную роль при образовании полициклических хелатов.

3. Конформация и геометрия лиганда

Вопрос о влиянии конформации лиганда на легкость образования хелата сводится к выяснению числа возможных конформаций, их относительного вклада и, главным образом, вклада конформации, благоприятной для хелатирования. По-видимому, чем больше будет заселенность этой благоприятной, т. е. соответствующей координированному лиганду конформации, тем больше будет устойчивость хелатного комплекса. В предельном случае при жестко закрепленной конформации, благоприятной для хелатирования, вклад этого фактора в устойчивость хелатного комплекса должен быть максимальным. Действительно, для таких конформационно жестких лигандов с благоприятным расположением двойных связей как, например норборнадиен, бицикло[2,2,2]октадиен-2,5, в ряде случаев наблюдается высокая устойчивость [16] (см. табл. 4).

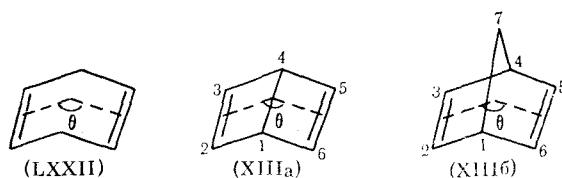
1,5-Циклооктадиен [261] и циклооктатетраен [262], для которых установлена преимущественная конформация типа «ванна», образуют хелатные комплексы очень легко; эти комплексы получены в большом количестве с разными металлами. Особенно устойчивы комплексы с циклооктадиеном (см. табл. 3—5).

Для *циклоцикло*-1,6-циклогекадиена конформация «кресло» термодинамически более предпочтительна, чем конформация «ванна» [263]. В результате этот лиганд не реагирует с солями Pt(II), а с Pd(II) образует полимерный комплекс [182]. С производными Rh(I) при 80°С образуется комплекс хелатного типа. Этот факт объяснен авторами [32] тем, что при повышенной температуре реакции вклад конформации «ванна» становится значительным.

Для линейных лигандов число возможных конформаций больше, чем для циклических, причем это число увеличивается с удлинением цепи; поэтому вклад благоприятной конформации уменьшается. Действительно, для линейных лигандов устойчивость комплексов ниже (см.

табл. 3, 5). Уменьшение конформационной подвижности лиганда приводит к увеличению устойчивости образуемых комплексов. Так, *o*-аллилфенилдиметиларсин и *o*-аллилфенилдифенилfosфин образуют хелатные комплексы с Pd(II), содержащие 6-членные хелатные циклы [202], тогда как пентенилдифенилfosфин таких комплексов не образует [116]. Это можно объяснить тем, что при замене простой связи C—C в цепи на кратную связь бензольного кольца становится невозможным свободное вращение вокруг этой связи.

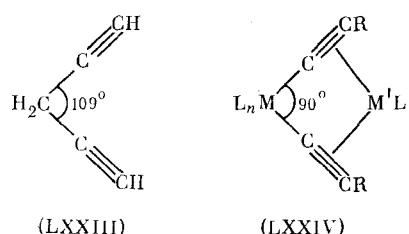
Существенное изменение геометрии наблюдается в циклических диенах, особенно при введении мостика в молекулу диена. С самим 1,4-циклогексадиеном (LXXII) описаны лишь единичные примеры комплексов [65], но с дьюаровским бензолом (XIIIa) [66, 67] и норборнадиеном (XIIIb) [37–39, 70–79] комплексы образуются легко, что вероятно, обусловлено большей жесткостью молекулы за счет мостика.



Особенно благоприятна для координации с металлом геометрия норборнадиена, так как в нем двугранный угол θ имеет оптимальное значение $\sim 115^\circ$, а расстояние между атомами C(1) и C(4), в отличие от дьюаровского бензола (где оно составляет $\sim 1,55 \text{ \AA}$) увеличено до $2,24 \text{ \AA}$; это снижает несвязывающие взаимодействия C(1) и C(4) с атомом металла при координации [67]. Интересно отметить, что удлинение моста до 2-и даже до 4-членного мало меняет геометрию лигандов [84, 264], и они, так же как норборнадиен, образуют устойчивые комплексы.

Важным фактором, уменьшающим устойчивость хелатных комплексов с диенами, является непараллельность двойных связей. Такое расположение встречается в циклических диенах с нечетным числом атомов в цикле (производные 1,4-циклогептадиена (XIVa–e) и 1,5-циклонона-диена (XXXIXa–b)), а также в диенах с четным числом атомов в цикле, но с несимметричным расположением двойных связей (циклооктадиен-1,4) или несимметричным расположением моста (бицикло[3,3,1]норнадиен-2,6 (XXXVIIId)).

Геометрия хелатирующего лиганда может зависеть от природы атомов в цепи, соединяющей две координирующиеся группы, а также от их гибридизации. Замена атома углерода в цепи диинового лиганда (LXXIII) на атом металла значительно уменьшает угол между ацетиленовыми фрагментами, что приводит к геометрии лиганда, благоприятной для хелатирования. Известны комплексы с лигандами типа (LXXIV) [98–100], тогда как для лиганда (LXXIII) комплексы до сих пор не получены. В случае диолефиновых лигандов образование 4-членных хелатных циклов, напротив, требует увеличения угла между олефиновыми фрагментами. Это может быть реализовано изменением гибридизации мостикового атома углерода от sp^3 до sp^2 , как показано на примере комплекса (XII) [64].



4. Природа координирующихся групп

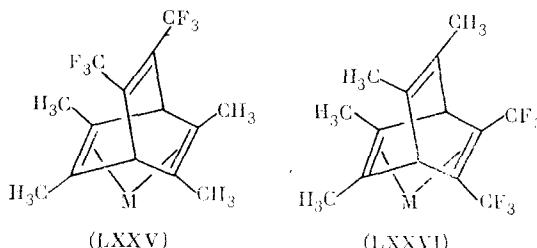
Эта проблема пока исследована мало. По силе связи координирующиеся фрагменты можно расположить в следующем порядке (для металлов в низком состоянии окисления): $P > As > N >$ непредельный лиганд $> O$; $Se > S \gg O$ (см. также табл. 4). В той же последовательности располагаются по прочности содержащие гетероатом хелатные комплексы. Из данных табл. 2 видно, что прочность хелатных Se-содержащих комплексов серебра выше, чем соответствующих S-содержащих. В согласии с этим находятся и химические данные. Так, *n*-толуидин в случае алкенилсульфидных комплексов $Pd(II)$ и $Pt(II)$ полностью замещает лиганд, тогда как в алкенилселенидных производных вытесняется только двойная связь [113, 114]. В то же время для замещения двойной связи $C=C$ в пентениларсновых комплексах $Pt(II)$ на *n*-толуидин требуется длительное кипячение [200]. Такие комплексы, как правило, более устойчивы, чем диеновые комплексы. Например, *o*-стирилдифенилfosфин замещает норборнадиен в комплексах металлов VI β группы с образованием комплекса типа (XXX) [127].

Влияние заместителей в координирующихся группах не исследовалось систематически. Из имеющихся данных очевидно, что введение даже одного алкильного заместителя в координирующуюся ненасыщенную группировку, как правило, дестабилизирует хелат (табл. 1 и 3), что проявляется даже в случае катионных комплексов серебра, для которых в нехелатных моноолефиновых комплексах наблюдается обратная картина. Вероятно, в случае металлорганических хелатов большую роль играют стерические эффекты.

IV. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА НА УСТОЙЧИВОСТЬ ХЕЛАТОВ

Устойчивость хелатных $\pi-n$ - и $\pi-\pi$ -комплексов в зависимости от природы металла меняется, как правило, симбатно устойчивости близких по строению комплексов, содержащих нехелатирующие лиганды. Так, для моноолефиновых комплексов $Pt(II)$ устойчивость больше, чем для аналогичных соединений $Pd(II)$. То же соотношение наблюдается и для хелатных комплексов с лигандами, содержащими двойную связь. Обычно ХЭ не меняет тенденций в изменении устойчивости, а лишь повышает ее. Изучение зависимости свойств комплексов от металла усложняется тем, что достаточно корректно можно сравнивать лишь комплексы с атомами металлов одной подгруппы. Такое сравнительное изучение проводилось методами ИК- и КР-спектроскопии для диеновых комплексов металлов с электронной конфигурацией d^8 при одинаковой геометрии соединений [30, 34]. В результате сделан вывод о том, что устойчивость 1,5-гексадиеновых и циклооктадиеновых комплексов $Pd(II)$, $Pt(II)$ и $Rh(I)$ возрастает в указанной последовательности от $Pd(II)$ к $Rh(I)$.

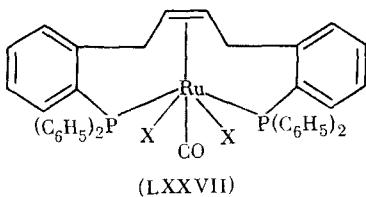
В зависимости от природы металла 2,3,5,6-тетраметил-7,8-бис(трифторметил)бицикло[2.2.2]октатриен-2,5,7 координируется двумя способами: (LXXV) и (LXXVI).



При $M=Mo(CO)_4$ и C_5H_5Co образуется комплекс типа (LXXVI) [80], при $M=[RhCl]_2$ и $Rh(Ph_3P)Cl$ — типа (LXXV) [16], а при $M=Fe(CO)_3$

реализуются оба варианта с преобладанием комплекса типа (LXXV) [80].

Следует отметить, что в случае хелатов удается получить такие комплексы со связью металл — олефин, в которых металл находится в более высоком состоянии окисления, чем это возможно в случае нехелатных моноолефиновых лигандов. Примером могут служить комплексы Ru(II) типа (LXXVII) [156].



(LXXVII)

$X = Cl, Br$

Получение подобных комплексов важно, прежде всего, потому, что аналогичные соединения с монодентатными олефиновыми лигандами являются промежуточными в каталитических процессах, а выделить их не удается в силу чрезвычайной неустойчивости. Действительно, для Ru(II) комплексы с моноолефинами изолированы не были.

В отличие от неорганических хелатов, влияние радиуса атома металла на устойчивость хелатов мало, так как их изменение для переходных металлов I—III периодов в нулевом состоянии окисления незначительно (в пределах 0,1 Å) [265]. Большее влияние на изменение радиуса оказывает степень окисления.

Для каждого атома металла, в зависимости от его природы, степени окисления и лигандного окружения, характерны определенные валентные углы α , которые определяют геометрию комплекса. Представляет интерес рассмотреть эту проблему на примере наиболее часто используемых и образующих прочные комплексы диеновых лигандов — норборнадиена и циклооктадиена-1,5. Комплексы металлов с квадратной (например, Pd(II), Pt(II) и Rh(I)) и октаэдрической (например, металлы VI группы, Ru(II) и др.) конфигурацией ($\alpha=90^\circ$) образуют несколько более устойчивые соединения с норборнадиеном [37—39] (см. также табл. 4). Переход к тетраэдрическим комплексам (например, комплекс $Ni(O) — [(дурохинон)Ni(диен)]$) снижает стабильность норборнадиенового комплекса по сравнению с комплексом, содержащим менее жесткие лиганды — циклооктадиен и дициклопентадиен [18, 19]. Металлы I^б группы (валентные углы $\alpha=109^\circ, 120^\circ, 180^\circ$), для которых характерна тенденция к линейной гибридизации, усиливающаяся от Cu(I) к Au(I) [266], хелатных катионных комплексов с норборнадиеном не образуют³. Из этих реакций были выделены комплексы, в которых норборнадиен выступает как монодентатный лиганд [267].

В случае Au(I) не известно ни одного хелатного комплекса $\pi-p$ - или $\pi-\pi$ -типа. Лишь такой сильный хелатирующий лиганд как *o*-фенилен-бис-диметиларсина образует хелатный комплекс тетраэдрической конфигурации $[(диарсина)_2Au]^{+}I^{-}$ [266].

В комплексах с тригонально-бирамидалльной конфигурацией (валентные углы 90° и 120°) по данным РСА такие лиганды, как норборнадиен и циклооктадиен, занимают одно аксиальное и одно экваториальное положения ($\alpha=90^\circ$), а не два экваториальных ($\alpha=120^\circ$), что также отражает важность соответствия между валентными углами атомов металлов и геометрией лигандов.

³ Единственное исключение составляет малоустойчивый комплекс Cu(I) с 7-трит-бутилнорборнадиеном, которому хелатное строение приписано только на основании спектра ПМР [267].

* *

*

Резюмируя вышеизложенное, можно сказать, что область хелатных металлорганических комплексов представляет собой новое быстро развивающееся направление химии металлорганических соединений. К настоящему времени получено большое число различных хелатных комплексов этого типа, среди которых особый интерес представляют поликлинические хелаты. Вместе с тем, свойства металлорганических хелатов пока исследованы недостаточно, и имеющиеся по этому поводу сведения в основном носят качественный характер. Тем не менее, можно констатировать, что по ряду своих свойств металлорганические хелаты похожи на неорганические. Это сходство проявляется прежде всего в том, что в тех и других наиболее устойчивы 5- и 6-членные циклы, распределение устойчивости комплексов с увеличением числа хелатных циклов в молекуле и с повышением жесткости лиганда, а также в том, что важный вклад в хелатный эффект вносят как энтропийный, так и энталпийный факторы. Вместе с тем в металлорганических хелатах наблюдается целый ряд особенностей, связанных, прежде всего, с геометрией органического лиганда и природой связи металл — углерод. Если связь $M-L$ в неорганических хелатах донорно-акцепторная (π -тип) и усиление электронной плотности на гетероатоме в L способствует стабилизации этой связи, то в случае металлорганических хелатов (где L — органический π -лиганд) тип связи металла с лигандом иной. Она осуществляется за счет комбинации донорно-акцепторной и дативной связей. Природа этой π -связи накладывает свой отпечаток и на геометрию молекул металлорганических хелатов. Атом металла в таких комплексах, как правило, лежит в плоскости, перпендикулярной плоскости π -лиганда, а не на оси связи металла с координирующимся атомом, что имеет место в неорганических хелатах. Если в последних фигурируют, в основном, катионы металлов, то в металлорганических хелатах большое место занимают комплексы металлов в низкой степени окисления, что не только значительно расширяет область существования хелатных комплексов вообще, но и позволяет ожидать от них проявления новых полезных свойств. Например, металлорганические хелаты с повышенной электронной плотностью на атоме металла могут оказаться активными восстановителями или переносчиками электронов, сохраняя при этом структуру комплекса. Повышение устойчивости за счет хелатного эффекта позволяет синтезировать и изучать новые типы металлорганических комплексов, сведения о строении которых могут пролить свет на механизм многих катализитических процессов. Наконец и сами эти комплексы могут оказаться активными катализаторами, что подтверждается выделением некоторых из них из катализитических реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Omae I. Coord. Chem. Rev.*, 1979, v. 28, p. 97.
2. *Omae I. Chem. Rev.*, 1979, v. 79, p. 287.
3. *Omae I. Coord. Chem. Rev.*, 1980, v. 32, p. 235.
4. *Omae I. Ibid.*, 1982, v. 42, p. 245.
5. *Omae I. Ibid.*, 1982, v. 42, p. 31.
6. *Omae I. Angew. Chem. Int. Ed.*, 1982, v. 21, p. 889.
7. *Porri L., Lionetti A. J. Organometal. Chem.*, 1966, v. 6, p. 422.
8. *Bennett M. A., Saxby J. D. Inorg. Chem.*, 1968, v. 7, p. 321.
9. *Gray D., Wies R. A., Closson W. D. Tetrahedron Letters*, 1968, p. 5639.
10. *Winstein S., Lucas H. J. J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, v. 60, p. 836.
11. *Hartley F. R., Venanzi L. M. J. Chem. Soc. A*, 1967, p. 333.
12. *Traynham J. G., Olechowski J. R. J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, v. 81, p. 571.
13. *Wilcox C. F., Gaal W. Ibid.*, 1971, v. 93, p. 2453.
14. *Barnes D. S., Ford G. J., Pettit L. D., Sherrington C. Chem. Commun.*, 1971, p. 690.
15. *Muhs M. A., Weiss F. T. J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, v. 84, p. 4697.
16. *Volger H. C., Gaasbeek M. M. P., Hogeveen H., Vrieze K. Inorg. Chim. Acta*, 1969, v. 3, p. 145.
17. *Partenheimer W. Inorg. Chem.*, 1972, v. 11, p. 743.
18. *Hartley F. R. Chem. Rev.*, 1973, v. 73, p. 169.
19. *Schrauzer G. N., Thyret H. Chem. Ber.*, 1963, B. 96, S. 1755.

20. *Chatt J., Dunkanson L. A.* J. Chem. Soc., 1953, p. 2939.
21. *Adams D. M., Chatt J.* Chem. Ind., 1960, p. 149.
22. *Powell D. B., Sheppard N.* Spectrochim. Acta, 1958, v. 13, p. 69.
23. *Hiraishi J.* Ibid., 1969, v. 25, p. 749.
24. *Hiraishi J., Finseth D., Miller F. A.* Ibid., 1969, v. 25, p. 1657.
25. *Powell D. B., Scott J. G. W., Sheppard N.* Ibid., 1972, v. 28, p. 327.
26. *Grogan M. J., Nakamoto K.* J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 5454.
27. *Abel E. W., Bennett M. A., Wilkinson G. J.* Chem. Soc., 1959, p. 3178.
28. *Winkhaus G., Singer H.* Chem. Ber., 1966, B. 99, S. 3602.
29. *Winkhaus G., Kricke M., Singer H.* Z. Naturforsch., 1967, B. 22b, S. 893.
30. *Chatt J., Venanzi L. M.* J. Chem. Soc., 1957, p. 4735.
31. *Roe D. M., Massey A. G.* J. Organometal. Chem., 1971, v. 28, p. 273.
32. *Trebellas J. C., Olechowski J. R., Jonassen H. B., Moore D. W.* Ibid., 1967, v. 9, p. 153.
33. *Young J. F., Gillard R. D., Wilkinson G.* J. Chem. Soc., 1964, p. 5176.
34. *Zakharova I. A., Leites L. A., Aleksanyan V. T.* J. Organometal. Chem., 1974, v. 72, p. 283.
35. *Wu C., Welch F. G.* J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 1229.
36. *Bowden J. A., Colton R.* Austral. J. Chem., 1973, v. 26, p. 43.
37. *Фишер Э., Вернер Г.* π-Комплексы металлов. М.: Мир, 1968.
38. *Quinn H. W., Tsai J. H.* Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1969, v. 12, p. 217.
39. *Губин С. П.* В кн.: Методы элементоорганической химии. М.: Наука, 1976, с. 7.
40. *Стрейтвизер Э.* Теория молекулярных орбит для химиков-органиков. М.: Мир, 1965, с. 48.
41. *Рыбинская М. И.* В кн.: Методы элементоорганической химии. Типы металлоорганических соединений переходных металлов, кн. 1. М.: Наука, 1975, с. 215.
42. *Milburn R. M., Venanzi L. M.* Inorg. Chim. Acta, 1968, v. 2, p. 97.
43. *Allen A. D., Theophanides T.* Canad. J. Chem., 1966, v. 44, p. 2703.
44. *Chatt J., Guy R. G., Duncanson L. A., Thompson D. T.* J. Chem. Soc., 1963, p. 5170.
45. *Ogura T., Furuno N., Kawaguchi S.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1967, v. 40, p. 1171.
46. *Трэгер Ю. А., Флиб Р. М., Антонова Л. В., Спектор С. С.* Ж. физ. химии, 1965, т. 39, с. 2831.
47. *Ogura T., Hamachi T., Kawaguchi S.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, v. 41, p. 892.
48. *Ессен Л. Н., Бухтиярова Т. Н.* Ж. неорган. химии, 1969, т. 14, с. 473.
49. *Denning R. G., Venanzi L. M.* J. Chem. Soc., 1963, p. 3241.
50. *Claridge D. V., Venanzi L. M.* Ibid., 1964, p. 3419.
51. *Jones R.* Chem. Revs, 1968, v. 68, p. 790.
52. *Hartley F. R.* Ibid., 1969, v. 69, p. 799.
53. *Cope A. C., Kleigman J. M., Feidrich E. C. J.* Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 287.
54. *Kasahara A., Tanaka K., Izumi T.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, v. 42, p. 1702.
55. *Hewertson W., Taylor J. C.* Chem. Commun., 1970, p. 428.
56. *King R. B., Pannell K. H.* Inorg. Chem., 1968, v. 7, p. 273.
57. *Wainwright K. P., Wild S. B.* Chem. Commun., 1972, p. 571.
58. *Manuel T. A., Stone F. G. A.* Chem. Ind., 1960, p. 231.
59. *King R. B., Stone F. G. A.* J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 3590.
60. *Fitch J. W., Herbold H. E.* Inorg. Chem., 1970, v. 9, p. 1926.
61. *Batsanov A. S., Struchkov Yu. T., Nurtdinova G. V., Pogrebnyak A. A., Rybin L. V., Yur'ev V. P., Rybinskaya M. I.* J. Organometal. Chem., 1981, v. 212, p. 211.
62. *Fitch J. W., Osterlock W. T.* Ibid., 1980, v. 213, p. 493.
63. *Green M., Hughes R. P., Welch A. J.* Chem. Commun., 1975, p. 487.
64. *Dean C. E., Kemmitt R. D. W., Russell D. R., Schiellling M. D.* J. Organometal. Chem., 1980, v. 187, p. C1.
65. *Birch A. J., Cross P. E., White D. A., Lewis J.* Chem. Ind., 1964, p. 838.
66. *Van Tamelen E. E., Carty D.* J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 6102.
67. *Huttner G., Mills O.* J. Organometal. Chem., 1971, v. 29, p. 275.
68. *Рыбин Л. В.* В кн.: Методы элементоорганической химии. Типы металлоорганических соединений переходных металлов, кн. 2. М.: Наука, 1975, с. 525.
69. *Howard J. A. K., Kerr I. W., Woodward P.* J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, p. 2466.
70. *Baenziger N. C., Doyle J. R., Carpenter C.* Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 303.
71. *Baenziger N. C., Richards G. T., Doyle J. R.* Ibid., 1965, v. 18, p. 924.
72. *Boer F. P., Tsai J. H., Flynn J. J.* Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 6092.
73. *Boer F. P., Flynn J. J.* Ibid., 1971, v. 93, p. 6495.
74. *Stephens F. S.* J. Chem. Soc., A, 1972, p. 1754.
75. *Campbell J. L. C., Stephens F. S.* J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, p. 226.
76. *Manoli J. M., Gaughan A. P., Ibers J. A.* J. Organometal. Chem., 1974, v. 72, p. 247.
77. *Fraser A. R., Bird P. H., Bezman S. A., Shapley J. R., White R., Osborn J. A.* J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 597.
78. *Jarvis J. A. J., Whyman R.* Chem. Commun., 1975, p. 562.
79. *Declercq J. R., Germain G., van Meerssche M., Chawdhury S. A.* Acta Crystallogr., 1975, v. 31B, p. 2896.
80. *King R. B.* J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 4705.
81. *Bruce M. I., Iqball M. Z.* J. Organometal. Chem., 1969, v. 17, p. 469.
82. *Bennett M. A., Pratt L., Wilkinson G.* J. Chem. Soc., 1961, p. 2037.
83. *Eisenstadt A., Winstein S.* Tetrahedron Letters, 1970, p. 4603.
84. *Schrauzer G. N., Glockner P., Reid K. I. G., Paul I. C.* J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 4479.

85. Matheson T. W., Lewis J., Ryder I. E., Twigg M. V. *Chem. Commun.*, 1974, p. 269.
86. Salzer A., Bigler P. *Inorg. Chim. Acta*, 1981, v. 48, p. 199.
87. Winkhaus G., Singer H. *J. Organometal. Chem.*, 1967, v. 7, p. 487.
88. Margulies T. N., Schiff L., Rosenblum M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, v. 87, p. 3269.
89. Domingos A. J. P., Johnson B. F. G., Lewis J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974, p. 145.
90. Aumann R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1971, v. 10, p. 188.
91. Aumann R. *Ibid.*, 1970, v. 9, p. 800.
92. Eisenstadt A. *J. Organometal. Chem.*, 1973, v. 60, p. 335.
93. McFarlane W., Pratt L., Wilkinson G. *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 2162.
94. Lewis J., Parkins A. W. J. *Chem. Soc., A*, 1969, p. 953.
95. Grimme W. *Chem. Ber.*, 1967, B, 100, S. 113.
96. Howell B. A., Trahanovsky W. S. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, v. 97, p. 2136.
97. Alcock N. W., Brown J. M., Connelly J. A., Stofko J. *J. Chem. Commun.*, 1975, p. 234.
98. Jasufuki K., Jamazaki H. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1972, v. 45, p. 2664.
99. Abu Salah O. M., Bruce M. I., Redhouse A. D. *Chem. Commun.*, 1974, p. 855.
100. Abu Salah O. M., Bruce M. I. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1975, p. 2311.
101. Farona M. F., Kraus K. F. *Inorg. Chem.*, 1970, v. 9, p. 1700.
102. Dunn J. G., Edwards D. A. *Chem. Commun.*, 1971, p. 482.
103. Farona M. F., Kraus K. F. *Ibid.*, 1972, p. 513.
104. Osborne A. G., Whiteley R. H., Meads R. E. *J. Organometal. Chem.*, 1980, v. 193, p. 345.
105. Stoeckli-Evans H., Osborne A. G., Whiteley R. H. *Ibid.*, 1980, v. 194, p. 91.
106. Katz T. J., Acton N., Martin G. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, v. 95, p. 2934.
107. Nesmeyanov A. N., Sal'nikova T. N., Struchkov Yu. T., Andrianov V. G., Pogrebnyak A. A., Rybin L. V., Rybinskaya M. I. *J. Organometal. Chem.*, 1976, v. 117, p. C16.
108. Pyshnograeva N. I., Setkina V. N., Andrianov V. G., Struchkov Yu. T., Kursanov D. N. *Ibid.*, 1981, v. 206, p. 169.
109. Wege D., Wilkinson S. P. *Austral. J. Chem.*, 1973, v. 26, p. 1751.
110. Cian A. D., Weiss R., Haudegond J.-P., Chauvin Y., Commereuc D. *J. Organometal. Chem.*, 1980, v. 187, p. 73.
111. McLaughlin G. M., Sim G. A., Kiechel J. R., Tanum C. H. *Chem. Commun.*, 1970, p. 1398.
112. Atkinson L. K., Smith D. C. *J. Chem. Soc., A*, 1971, p. 3592.
113. Goodall D. C. *Ibid.*, 1968, p. 887.
114. Goodall D. C. *Ibid.*, 1969, p. 890.
115. Issleib K., Haftendorn M. *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1967, B, 351, S. 9.
116. Haszeldine R. N., Lunt R. J., Parish R. V. *J. Chem. Soc., A*, 1971, p. 3705.
117. Garrow P. E., Hartwell G. E. *J. Organometal. Chem.*, 1973, v. 55, p. 331.
118. Garrow P. E., Hartwell G. E. *Ibid.*, 1974, v. 71, p. 443.
119. Curtis J. L. S., Hartwell G. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974, p. 1898.
120. Clark P. W., Hartwell G. E. *J. Organometal. Chem.*, 1975, v. 102, p. 387.
121. Garrow P. E., Curtis J. L. S., Hartwell G. E. *Inorg. Chem.*, 1976, v. 15, p. 3094.
122. Ryan R. R., Schaffer R., Clark P., Hartwell G. E. *Ibid.*, 1975, v. 14, p. 3039.
123. Yingst R. E., Douglas B. E. *Ibid.*, 1964, v. 3, p. 1177.
124. Heaton B. T., McCaffrey D. J. A. *J. Organometal. Chem.*, 1974, v. 70, p. 455.
125. Bennett M. A., Interrante L. V., Nyholm R. S. *Z. Naturforsch.*, 1965, B, 20b, S. 633.
126. Interrante L. V., Bennett M. A., Nyholm R. S. *Inorg. Chem.*, 1966, v. 5, p. 2212.
127. Bennett M. A., Nyholm R. S., Saxby J. D. *J. Organometal. Chem.*, 1967, v. 10, p. 301.
128. Interrante L. V., Nelson G. V. *Inorg. Chem.*, 1968, v. 7, p. 2059.
129. Interrante L. V., Nelson G. V. *J. Organometal. Chem.*, 1970, v. 25, p. 153.
130. Bennett M. A., Watt R. *Chem. Commun.*, 1971, p. 94.
131. Bennett M. A., Kneen W. R., Nyholm R. S. *J. Organometal. Chem.*, 1971, v. 26, p. 293.
132. Bennett M. A., Robertson G. B., Tomkins I. B., Whimp P. O. *Chem. Commun.*, 1971, p. 341.
133. Robertson G. B., Whimp P. O. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, p. 2454.
134. Bennett M. A., Halin E. J. *J. Organometal. Chem.*, 1971, v. 29, p. C15.
135. Bennett M. A., Johnson R. N., Tomkins I. B. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, v. 96, p. 61.
136. Bennett M. A., Chee H., Jeffery J. C., Robertson G. B. *Inorg. Chem.*, 1979, v. 18, p. 1071.
137. Brookes R. P. *J. Organometal. Chem.*, 1972, v. 42, p. 459.
138. Bennett M. A., Tomkins I. B. *Ibid.*, 1973, v. 51, p. 289.
139. Bennett M. A., Johnson R. N., Tomkins I. B. *Inorg. Chem.*, 1974, v. 13, p. 346.
140. Bennett M. A., Hann E. J., Johnson R. N. *J. Organometal. Chem.*, 1977, v. 124, p. 189.
141. Cooper M. K., Guerney P. J., Elder M., McPartlin M. *Ibid.*, 1977, v. 137, p. C22.
142. Cooper M. K., Hair N. J., Yaniuk D. W. *Ibid.*, 1978, v. 150, p. 157.
143. Bennett M. A., Watt R. *Chem. Commun.*, 1971, p. 95.
144. Greaves E. O., Knox G. R., Pauson P. L. *Ibid.*, 1962, p. 1124.
145. Nesmeyanov A. N., Rybin L. V., Gubenko N. T., Rybinskaya M. I., Petrovskii P. V. *J. Organometal. Chem.*, 1974, v. 71, p. 271.
146. Powell P. *Ibid.*, 1981, v. 206, p. 229.
147. Winter W., Strähle J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1978, v. 17, p. 128.

148. *Winter W.* Ibid., 1975, v. 14, p. 170.
149. *Charrier C., Mathey F.* J. Organometal. Chem., 1979, v. 170, p. C41.
150. *Colton R., Rix C.* J. Austral. J. Chem., 1971, v. 24, p. 2461.
151. *Несмелянов А. Н., Кривых В. В., Петровский П. В., Рыбинская М. И.* Докл. АН СССР, 1976, т. 231, с. 110.
152. *Несмелянов А. Н., Кривых В. В., Рыбинская М. И.* Там же, 1976, т. 239, с. 1363.
153. *Robertson G. B., Whimp P. O.* Inorg. Chem., 1973, v. 12, p. 1740.
154. *Robertson G. B., Whimp P. O.* Ibid., 1974, v. 13, p. 1047.
155. *Nesmeyanov A. N., Struchkov Yu. T., Andrianov V. G., Krivikh V. V., Rybinskaya M. I.* J. Organometal. Chem., 1979, v. 164, p. 51.
156. *Ibers J. A., Snyder R. G.* Acta Cryst., 1962, v. 15, p. 923.
157. *van der Hende J. H., Baird W. C.* J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 1009.
158. *Glick M. D., Dahl L. F.* J. Organometal. Chem., 1965, v. 3, p. 200.
159. *Porta P., Powell H. M., Mawby R. J., Venanzi L. M.* J. Chem. Soc., A, 1967, p. 455.
160. *Coetzer J., Gafner G.* Acta Cryst., 1970, v. 26B, p. 985.
161. *Churchill M. R., Bezman S. A.* J. Organometal. Chem., 1971, v. 31, p. C43.
162. *Churchill M. R., Bezman S. A.* Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 2243.
163. *Churchill M. R., Bezman S. A.* Ibid., 1973, v. 12, p. 260.
164. *Churchill M. R., Bezman S. A.* Ibid., 1973, v. 12, p. 531.
165. *Koda S., Takenaka A., Watanabe T.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, p. 653.
166. *Jechnie J., Huml K.* Acta Cryst., 1974, v. 30B, p. 1105.
167. *Tucker P. A., Scutcher W., Russell D. R.* Ibid., 1975, v. 31B, p. 592.
168. *Mason R., Robertson G.* J. Chem. Soc. A, 1969, p. 492.
169. *Dierks H., Dietrich H. Z.* Kristallogr., 1965, B, 122, S. 1.
170. *Müller J., Goser P., Elian M.* Angew. Chem. Int. Ed., 1969, v. 8, p. 374.
171. *Kaesz H. D., Winstein S., Kreiter C. G.* J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 1319.
172. *Grigg R., Jackson J. L.* Tetrahedron, 1973, v. 29, p. 3903.
173. *Clarke J. K. A., McMahon E., Thomson J. B., Zeeh B.* J. Organometal. Chem., 1971, v. 31, p. 283.
174. *Avram M., Sliam E., Nenitzescu C. D.* Ann., 1960, B, 636, S. 184.
175. *Menachem Y., Eisenstadt A.* J. Organometal. Chem., 1971, v. 33, p. C29.
176. *Nagendrappa G., Devaprabhakara D.* Ibid., 1968, v. 15, p. 225.
177. *Avitabile G., Ganis P., Lepoire U., Panunzi A.* Inorg. Chim. Acta, 1973, v. 7, p. 329.
178. *Johnson B. F. G., Jones H. V. P., Lewis J. J.* Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, p. 463.
179. *Nagendrappa G., Devaprabhakara D.* J. Organometal. Chem., 1969, v. 16, p. P73.
180. *Bassi J. W., Fagherazzi G.* Ibid., 1968, v. 13, p. 535.
181. *Robinson D. J., Kennard C. H. L.* J. Chem. Soc. B, 1970, p. 965.
182. *Trebellas J. C., Olechowski J. R., Jonassen H. B.* J. Organometal. Chem., 1966, v. 6, p. 412.
183. *Frye H., Chinn D.* Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1969, v. 5, p. 613.
184. *Baenziger N. C., Medrud R. C., Doyle J. R.* Acta Cryst., 1965, v. 18, p. 237.
185. *Winter W., Koppenhofer B., Schurig V.* J. Organometal. Chem., 1978, v. 150, p. 145.
186. *Anderson C. B., Michailowski J. T.* Chem. Commun., 1972, p. 459.
187. *Takahashi Y., Sakai S., Ishii Y.* Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 1516.
188. *Ozkar S., Kurz H., Neugebauer D., Kreiter C. G.* J. Organometal. Chem., 1978, v. 160, p. 115.
189. *Ward J. G., Pettit R. J.* Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 262.
190. *Крицкая И. И.* В. кн.: Методы элементоорганической химии, М.: Наука, 1975, с. 734.
191. *Kreiter C. G., Kurz H.* J. Organometal. Chem., 1981, v. 214, p. 339.
192. *Yamazaki H., Wakatsuki Y.* Ibid., 1978, v. 149, p. 377.
193. *Nesmeyanov A. N., Rybinskaya M. I., Krivikh V. V., Kaganovich V. S.* Ibid., 1975, v. 93, p. C8.
194. *Nesmeyanov A. N., Krivikh V. V., Petrovskii P. V., Kaganovich V. S., Rybinskaya M. I.* Ibid., 1978, v. 162, p. 323.
195. *Trahanovsky W. S., Hall R.* Ibid., 1975, v. 96, p. 71.
196. *Рыбинская М. И., Кривых В. В., Гусев О. В., Ильминская Е. С.* Изв. АН СССР, Сер. хим., 1981, с. 2839.
197. *Кривых В. В., Ильминская Е. С., Рыбинская М. И.* Там же, 1983, с. 1911.
198. *Шульгин Г. Б., Рыбинская М. И.* Успехи химии, 1974, т. 43, с. 1524.
199. *Kouwenhoven H. W., Lewis J., Nyholm R. S.* Proc. Chem. Soc., 1961, p. 220.
200. *Bennett M. A., Kouwenhoven H. W., Lewis J., Nyholm R. S.* J. Chem. Soc., 1964, p. 4570.
201. *Bennett M. A., Kneen W. R., Nyholm R. S.* Inorg. Chem., 1968, v. 7, p. 552.
202. *Bennett M. A., Kneen W. R., Nyholm R. S.* Ibid., 1968, p. 7, p. 556.
203. *Tarantelli T., Furlani C.* J. Chem. Soc., A, 1971, p. 1213.
204. *Furlani C., Tarantelli T., Gastaldi L., Porta P.* Ibid., 1971, v. 3778.
205. *Porta P.* Ibid., 1971, p. 1217.
206. *Nesmeyanov A. N., Chapovskii Yu. A., Ustyynuk Yu. A.* J. Organometal. Chem., 1967, v. 9, p. 345.
207. *Nesmeyanov A. N., Krivikh V. V., Panosyan G. A., Petrovskii P. V., Rybinskaya M. I.* Ibid., 1979, v. 164, p. 167.
208. *Кривых В. В., Толстая М. В., Рыбинская М. И.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 2835.
209. *Кривых В. В., Толстая М. В., Рыбинская М. И.* Там же, 1981, с. 1900.

210. *Solladié-Cavallo A., Suffert J., Cian A. D. J. Organometal. Chem.*, 1982, v. 236.
211. *Andrianov V. G., Chapouskii Yu. A., Semion V. A., Struchkov Yu. T. Chem. Commun.*, 1968, p. 282.
212. *Trebellas J. C., Olechowski J. R., Jonassen H. B. Inorg. Chem.*, 1965, v. 4, p. 1818.
213. *Jensen K. A. Acta Chem. Scand.*, 1953, v. 7, p. 866.
214. *Jones R. J. Chem. Soc., A*, 1969, p. 2477.
215. *Кукушкин Ю. Н., Пахомова И. В., Иванникова Н. В. Ж. неорг. химии*, 1970, т. 15.
216. *Hubert J., Beauchamp A. L., Theophanides T. Canad. J. Chem.*, 1973, v. 51, p. 604.
217. *Grigg R., Kongkathip B., King F. J. J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1978, p. 333.
218. *Rybinskaya M. I., Korneva L. M. J. Organometal. Chem.*, 1982, v. 231, p. 25.
219. *Кривых В. В., Ильинская Е. С., Рыбинская М. И. Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1981, с. 1897.
220. *Nesmeyanov A. N., Tolstaya M. V., Rybinskaya M. I., Shul'pin G. B., Bokii N. G., Batsanov A. S., Struchkov Yu. T. J. Organometal. Chem.*, 1977, v. 142, p. 89.
221. *Browning J., Cook D. J., Cundy C. S., Green M., Stone F. G. A. Chem. Commun.*, 1968, p. 929.
222. *Pantini G., Racanelli P., Immirzi A., Porri L. J. Organometal. Chem.*, 1971, v. 33.
223. *Grubbs R. H., Pancoast T. A., Grey R. A. Tetrahedron Letters*, 1974, p. 2425.
224. *Otsuka S., Nakamura A., Yamagata T., Tani K. J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, v. 94.
225. *Goodall D. C. J. Chem. Soc., A*, 1966, p. 1562.
226. *Nesmeyanov A. N., Yureva L. P., Zaitseva N. N., Domrachev G. A., Zinov'ev V. D. J. Organometal. Chem.*, 1978, v. 153, p. 181.
227. *Shaw B. L. Ibid.*, 1980, v. 200, p. 307.
228. *Chottard J. C., Mulliez E., Girault J. P., Mansuy D. Chem. Commun.*, 1974, p. 780.
229. *Nesmeyanov A. N., Yureva L. P., Zaitseva N. N., Vasylkova N. I. J. Organometal. Chem.*, 1978, v. 153, p. 341.
230. *Heaton B. I., McCaffrey D. J. A. Ibid.*, 1974, v. 66, p. C46.
231. *Reinehart R. E., Lasky J. S. J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, v. 86, p. 2516.
232. *Leigh C. J., Fischer E. O. J. Organometal. Chem.*, 1965, v. 4, p. 461.
233. *Tayim H. A., Bouldoukian A., Kharboueth M. Inorg., Nucl. Chem. Letters*, 1972, v. 8, p. 231.
234. *Pettit L. D., Sherrington C. J. Chem. Soc., A*, 1968, p. 3078.
235. *Untch K. G., Martin D. J. J. Org. Chem.*, 1964, v. 29, p. 1903.
236. *Abu Salah O. M., Bruce M. I., Churchill M. R., De Boer B. G. Chem. Commun.*, 1974, p. 688.
237. *Elschenbroich Ch., Möckel R., Zenneck U. Angew. Chem. Int. Ed.*, 1978, v. 17.
238. *Benn R., Blank N. E., Haenel M. W., Klein J., Koray A. R., Weidenhammer K., Ziegler M. L. Ibid.*, 1980, v. 19, p. 44.
239. *Clark P. W., Hartwell G. E. Inorg. Chem.*, 1970, v. 9, p. 1948.
240. *Clark P. W., Hartwell G. E. J. Organometal. Chem.*, 1975, v. 97, p. 117.
241. *Hall D. I., Nyholm R. S. Chem. Commun.*, 1970, p. 488.
242. *Hall D. I., Nyholm R. S. J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, p. 804.
243. *Nave C., Truter M. R. Ibid.*, 1973, p. 2202.
244. *Orrico Visscher M., Huffman J. C., Streib W. E. Inorg. Chem.*, 1974, v. 13, p. 792.
245. *Clark P. W., Hartwell G. E. J. Organometal. Chem.*, 1975, v. 96, p. 451.
246. *McAuliffe C. A., Watson D. G. J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974, p. 1531.
247. *Hall D. I., Nyholm R. S. J. Chem. Soc., A*, 1971, p. 1491.
248. *Clark G. R., Cockrane C. M., Clark P. W., Jones A. J., Hanisch P. J. Organometal. Chem.*, 1979, v. 182, p. C5.
249. *Bennett M. A., Johnson R. N., Tomkins I. B. Ibid.*, 1977, v. 133, p. 231.
250. *Clark P. W. Ibid.*, 1977, v. 137, p. 235.
251. *Bennett M. A., Johnson R. N., Robertson G. B., Tomkins I. B., Whimp P. O. J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, v. 98, p. 3514.
252. *Davidson J. L., Green M., Howard J. A. K., Mann S. A., Nyathi J. Z., Stone F. G. A., Woodward P. Chem. Commun.*, 1975, p. 803.
253. *Bennett M. A., Longstaff P. A. J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, v. 91, p. 6266.
254. *Bennett M. A., Clark P. W., Robertson G. B., Whimp P. O. Chem. Commun.*, 1972, p. 1011.
255. *Bennett M. A., Johnson R. N., Tomkins I. B. J. Organometal. Chem.*, 1973, v. 54.
256. *Bennett M. A., Clark P. W., Robertson G. B., Whimp P. O. Ibid.*, 1973, v. 63.
257. *Bennet M. A., Johnson R. N., Robertson G. B., Tomkins I. B., Whimp P. O. Ibid.*, 1974, v. 77, p. C43.
258. *Bennet M. A., Clark P. W. Ibid.*, 1976, v. 110, p. 367.
259. *Рыбинская М. И., Кривых В. В. Координационная химия*, 1983, т. 9, с. 435.
260. *Nesmeyanov A. N., Struchkov Yu. T., Andrianov V. G., Krivikh V. V., Rybinskaya M. I. J. Organometal Chem.*, 1979, v. 166, p. 211.
261. *Дашевский В. Г. Конформации органических молекул*. М.: Химия, 1974.
262. *Bastiansen O., Hedberg L., Hedberg K. J. Chem. Phys.*, 1957, v. 27, p. 1311.
263. *Dale J., Moussebois C. J. Chem. Soc., C*, 1966, p. 264.
264. *Зарипов Н. М., Дашевский В. Г., Наумов В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1970,
265. *Кэмпбелл Дж. Современная общая химия*. М.: Мир, 1965, т. 1, с. 150.
266. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия*. М.: Мир, 1969.
267. *Salomon R. G., Kochi J. K. J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, v. 95, p. 1889.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмейнова
АН СССР, Москва