

УДК 541.127 : 542.941 : 547.538.241

ДИБЕНЗИЛИДЕНАЦЕТОНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Рубежсов А. З.

Суммирован и обобщен материал по дibenзилиденацетоновым комплексам переходных металлов. Рассмотрены методы их синтеза, физико-химические и химические свойства, а также применение в качестве реагентов и катализаторов.

Библиография — 162 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2078
II. Дibenзилиденацетон как лиганд	2078
III. Строение комплексов ДБА с переходными металлами	2081
IV. Способы получения комплексов ДБА с переходными металлами	2085
V. Химические свойства комплексов ДБА с переходными металлами	2088
VI. Применение ДБА-комплексов платиновых металлов в качестве гомогенных катализаторов	2095

I. ВВЕДЕНИЕ

Комpleксы переходных металлов с дibenзилиденацетоном (ДБА) (в первую очередь это относится к комплексам палладия и платины) сразу же после их получения [1, 2] привлекли внимание как металлооргаников, так и химиков-синтетиков, благодаря высокой реакционной способности, легкости получения и той дискуссии, которая развернулась относительно их строения и продолжалась до 1974 г., когда методом рентгеноструктурного анализа оно было надежно установлено. В настоящее время ДБА-комплексы палладия и платины прочно вошли в арсенал химиков как удобные исходные вещества для синтеза трудно доступных другими методами органических производных этих металлов, а также как гомогенные катализаторы самых различных превращений (аллирование, нуклеофильное присоединение, алкилирование, кросс-сочетание и т. п.).

Цель настоящего обзора — обобщить имеющийся материал по синтезу ДБА-комплексов, в частности платиновых металлов, выявить особенности образования комплексов определенного строения (мономерные ДБА-производные, димерные комплексы, сольваты димеров) в зависимости от применяемых условий синтеза и реагентов, очертить синтетические возможности этого класса соединений, проявляющего высокую реакционную способность, суммировать весьма разобщенную информацию об использовании ДБА-комплексов палладия и платины в качестве катализаторов. Однако прежде чем сделать это, необходимо рассмотреть некоторые свойства свободного дibenзилиденацетона, характеризующие его как потенциальный лиганд.

II. ДИБЕНЗИЛИДЕНАЦЕТОН КАК ЛИГАНД

Для оценки ДБА как лиганда в комплексах с переходными металлами необходимо знать его конформационные свойства и электронное строение, так как эти факторы являются определяющими при координации. При оценке второго фактора достаточно иметь данные о природе граничных орбиталей, т. е. высших занятых (ВЗМО) и низших вакант-

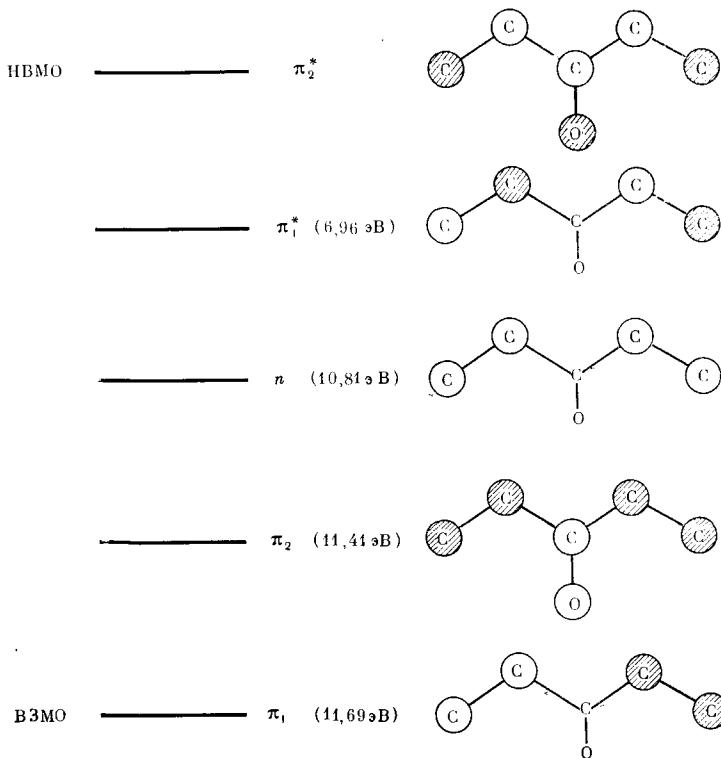


Рис. 1. Границные МО дивинилкетона

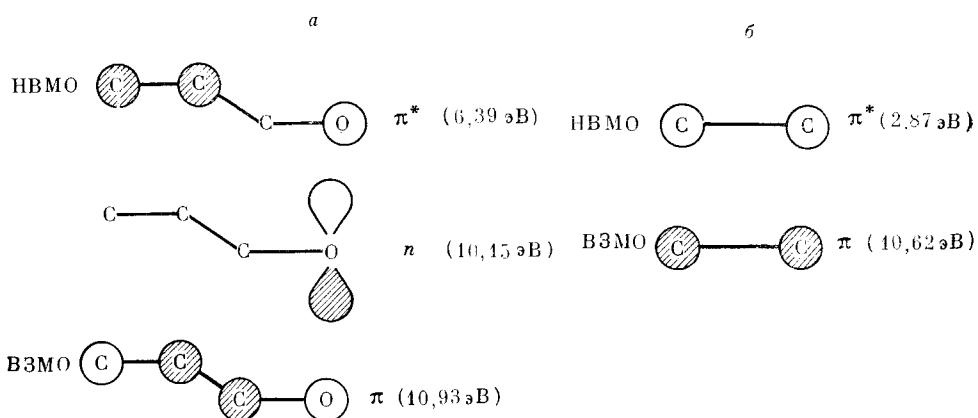


Рис. 2. Границные МО акролеина (а) и этилена (б)

ных (HВМО) молекулярных орбиталей молекулы ДБА. Подобная оценка проведена в работе [3]; в качестве модельной молекулы был рассмотрен простейший аналог ДБА — дивинилкетон $\text{CH}_2=\text{CHCOCH}=\text{CH}_2$ в *s-cis,s-cis*-конформации. На рис. 1 приведены энергии границных орбиталей молекулы дивинилкетона [3]. Для сравнения на рис. 2 представлены аналогичные данные для акролеина $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$ [3] и этилена¹. Видно, что ВЗМО дивинилкетона — это P_{ν} -орбиталь кислорода, которая является несвязывающей АО кислорода карбонильной группы (заряд на кислороде, $q_0=0,82$, хорошо согласуется с данными, полученными другими авторами [6]). Ее энергия (10,81 эВ) близка к энергии соответствующей МО акролеина (10,15 эВ), однако симметрия этих орбиталей

¹ В качестве энергии ВЗМО этилена взят потенциал ионизации $I=10,62$ эВ [4]; энергия НВМО рассчитана из данных УФ-спектров (энергия $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода 61000 см^{-1}) [5].

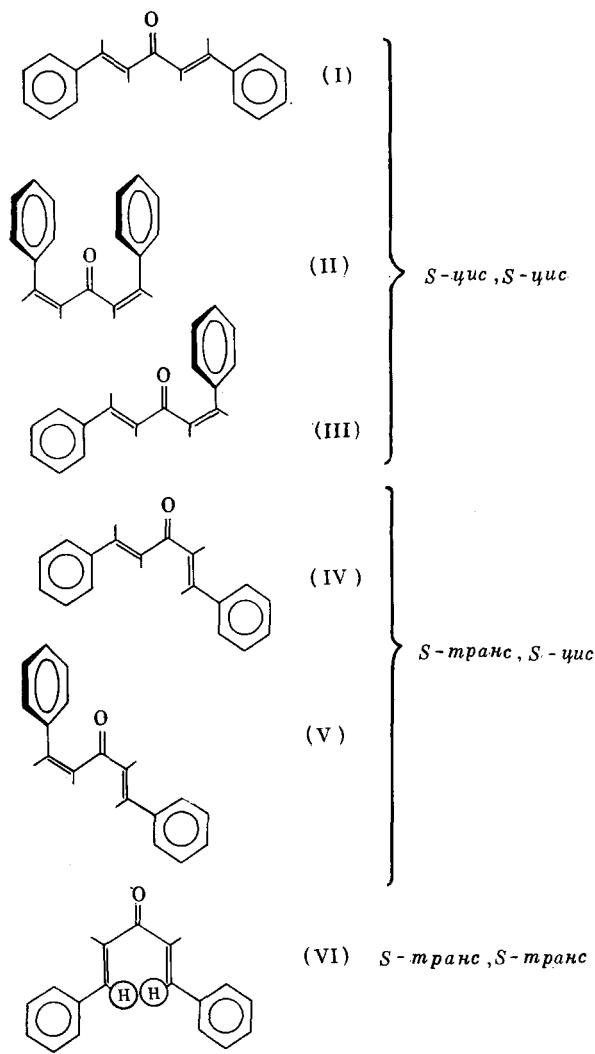


Рис. 3. Возможные конформации ДВА

разная; в молекуле акролеина несвязывающая АО кислорода карбонильной группы ориентирована вдоль оси x , т. е. это p_x -орбиталь.

Следующая занятая МО в молекуле дивинилкетона (также и акролеина) — π -связывающая МО связи $C=C$ с энергией 11,69 эВ (у акролеина 11,76 эВ); соответствующие им разрыхляющие π^* -МО имеют энергии 6,96 эВ для дивинилкетона и 6,39 эВ для акролеина. Для этилена энергия π -МО равна 10,62 эВ, что сравнимо с энергией соответствующих МО дивинилкетона и акролеина; энергия низшей π^* -МО этилена 2,87 эВ, что значительно отличается от энергии соответствующих орбиталей дивинилкетона. Следовательно, образование обратной донорно-акцепторной связи металл—лиганд типа $d \rightarrow \pi^*$, особенно с металлами в низких степенях окисления, для которых высшие занятые d -орбитали имеют энергию в области 8 эВ [7], в случае обоих α,β -ненасыщенных карбонильных соединений (акролеина и дивинилкетона) энергетически более выгодно, чем в случае этилена. Этот вывод хорошо согласуется с данными [8] об увеличении стабильности олефиновых π -комплексов переходных металлов в низких степенях окисления при введении акцепторных заместителей в молекулу олефина.

Наиболее удобными донорными орбиталами в молекуле дивинилкетона являются n - и π -орбитали, причем вторые выгоднее, несмотря на то, что их энергия несколько ниже ($\Delta E = 0,9$ эВ). Поэтому, как правило,

двойная связь в α,β -ненасыщенных карбонильных соединениях много легче координируется, чем карбонильная группа. Тем не менее, возможна и бидентатная координация, когда α,β -ненасыщенный кетон может образовывать хелатные или мостиковые комплексы [3, 8]. Так, что *a priori*, для ДБА не исключена возможность координации как по $n \rightarrow d^2$ ², так и по $\pi \rightarrow d$ -типу. Как будет показано ниже, реализуются обе возможности.

Рассмотрим теперь конформационные свойства ДБА. В принципе возможны [9, 10] следующие варианты плоского расположения С=С- и С=О-связей относительно друг друга в сочетании с различной конфигурацией этиленовых связей (рис. 3): три *s-cis,s-cis*-конформации (I), (II), (III), две *s-trans,s-cis*-конформации (IV) и (V) и *s-trans,s-trans*-конформация (VI). Однако модели Стюарта – Бриглеба и диаграммы Ван-дер-Ваальса с радиусом по Стюарту – Бриглебу показывают, что плоская *s-trans,s-trans*-структура (VI) невозможна из-за отталкивания β -и β' -атомов водорода (перекрывание составляет 1,2 Å); полностью плоскими и, следовательно, энергетически более выгодными являются структуры (I) и (IV)³ (небольшое перекрывание α - и β' -атомов водорода 0,21 Å в структуре (IV) можно не принимать во внимание) [12]. В структурах (II), (III) и (V) стерические препятствия выводят один или оба фенильных радикала из плоскости двойных связей. Данные УФ- [12, 13], ЯМР- [14] и ИК-спектров [9] также говорят в пользу существования в растворе молекул ДБА только с *trans*-конфигурацией обеих этиленовых связей. Об этом же свидетельствуют данные по дипольным моментам [15]. Таким образом, конформационные свойства ДБА в растворе характеризуют его как олефин, в котором обе двойные связи в силу своей различной симметрии вряд ли смогут координироваться с одним и тем же атомом металла. Таким образом, координация ДБА в виде 1,4-диена менее выгодна, и практически остаются две возможности – ДБА выступает как мостиковый лиганд в биядерных комплексах, либо ДБА является обычным монодентатным олефином с несколько лучшими возможностями по сравнению с этиленом для образования обратной донорно-акцепторной связи. Каким образом реализуются эти предполагаемые возможности, будет показано ниже.

III. СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ДБА С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Как указывалось выше, ДБА в комплексах с металлом может выступать и как n -, и как π -донорный лиганд, причем в последнем случае, вследствие своих конформационных свойств, ДБА менее склонен образовывать дисновые комплексы хелатного типа, а предпочтительнее ведет себя какmono- или бидентатный π -олефиновый лиганд.

Имеющиеся в настоящее время рентгеноструктурные данные свидетельствуют о реализации всех возможных способов связывания ДБА с переходными металлами.

Рассмотрим, однако, сначала спектральные (УФ, ИК и ЯМР) свойства ДБА-комплексов.

В табл. 1 сравниваются УФ-спектры некоординированного ДБА и комплексов $Pd(DBA)_2$, $Pt(DBA)_2$, $Pd_2(DBA)_3 \cdot CHCl_3$, а также трибензилиденациетилацетона (ТБАА) и $Pd_3(TBA)_3 \cdot CHCl_3$.

Хорошо видно, что полосы $n \rightarrow \pi^*$ - и $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов ДБА не меняют при координации ни своего положения, ни интенсивности. По мнению авторов [16, 17], это свидетельствует о том, что карбонильная группа ДБА в координации не участвует.

В табл. 2 приведены сравнительные данные по ИК-спектрам ДБА, $Pd(DBA)_2$, $Pt(DBA)_2$, $Pd_2(DBA)_3 \cdot CHCl_3$, $Pd_2[(C_6D_5CH=CH)_2CO]_3 \cdot CHCl_3$, ТБАА и $Pd_3(TBA)_3 \cdot CHCl_3$.

² Именно $n \rightarrow d$ -координация предполагалась для ДБА в его комплексах с $Pd(0)$ и $Pt(0)$ [2]; см. также [3].

³ В работе [11] показано, однако, что измерения мольных констант Керра ДБА могут быть согласованы с его *s-cis,s-cis*-конформацией только при условии, что фенильные группы повернуты на 26,5° вокруг 1,4-осей.

Таблица 1

УФ-Спектры ДБА и ТБАА, а также их комплексов с палладием и платиной (λ в нм) [16, 17]

ДБА	ТБАА	Pd(ДБА) ₂	Pt(ДБА) ₂	Pd ₂ (ДБА) ₃ ·CHCl ₃	Pd ₃ (ТБАА) ₃ ·CHCl ₃	Отнесения
233 ср.	231 ср.	235 ср.	235 ср.	236 ср.	234 ср.	$\pi \rightarrow \pi^*$
325 с.	320 с.	336 с.	336 с.	300 пл. 321 с.	320 с.	$n \rightarrow \pi^*$
374	—	378	—	—	—	ПЗ
520 сл.	—	538 ср.	568 ср.	—	—	$d \rightarrow d$

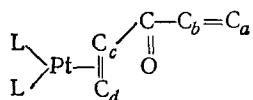
Таблица 2

ИК-Спектры ДБА, ТБАА и их комплексов с палладием и платиной, (λ в см⁻¹) [16, 17]

ДБА	ТБАА	Pd(ДБА) ₂	Pt(ДБА) ₂	Pd ₂ (ДБА) ₃ ·CHCl ₃	Pd ₃ [C ₆ D ₅ CH=CH-CO] ₃ ·CHCl ₃	Pd ₃ (ТБАА) ₃ ·CHCl ₃	Отнесения
1667 ср. пл.	1667 ср. пл.	—	—	—	—	—	$v(C=O)$
1651 с.	1650 с.	1656	1652	—	—	—	$v(C=C)_{\text{алиф}}$
1627 ср.	1628 ср.	1613	1624	1620, 1614 с.	1620, 1615 с.	1620, 1614 с.	$v(C=C)_{\text{аром}}$
1591 с.	1591 с. пл.	—	1593	1600 с.	1591 ср.	1590 ср.	—
1574 с.	1575 с.	1579	1579	1574 ср.	1550 ср.	1575 ср.	—
—	—	1544	1527	—	—	—	$\sigma(CH)_{\text{транс}}$
983 с.	981 с.	—	—	975 сл.	977 сл.	981 сл.	—

Таблица 3

Параметры спектров ЯМР ¹³C ДБА и комплексов L₂Pt(ДБА) [21]



L	C _a	C _b	C _c	C _d	J(Pt—C _c)	J(Pt—C _d)
PEt ₃	124,6	134,8	49,7	61,0	235	180
AsEt ₃	123,0	135,8	46,3	58,0	275	185
ДБА (некорд.)	135,4	142,7	135,4	142,7	—	—

Выводы, сделанные разными авторами на основании ИК-спектров, весьма противоречивы. Данные табл. 3 могут свидетельствовать в пользу координации как по карбонильной группе, так и по двойным С=С-связям ДБА.

Рассмотрим данные ЯМР-спектроскопии ДБА и его комплексов. Еще в работе [2] было отмечено сходство спектральных характеристик ПМР-спектров для некоординированного ДБА и его комплексов типа M(ДБА)₂ (M=Pd, Pt). Для соединений типа M₂(ДБА)₃ (M=Pd, Pt) рядом авторов [18, 19] отмечалось смещение сигналов олефиновых протонов ДБА в слабое поле при координации с атомом металла. В комплексах типа L₂Pt(ДБА) в координации с платиной, по данным ПМР-спектров, задействована лишь одна из двух С=С-связей ДБА [20]. Это было подтверждено также методом спектроскопии ЯМР ¹³C [21] комплексов L₂Pd(ДБА) (L=PPh₃, PEt₃, PPh₂Me, AsPh₃, AsEt₃) (см. табл. 3).

Таким образом, на основании ЯМР-спектральных данных, можно сделать вывод о координации ДБА по $\pi \rightarrow d$ -типу, и рассматривать ДБА-комpleксы Pd и Pt как π -олефиновые производные этих металлов.

Окончательно вопрос о строении ДБА-соединений палладия, платины и родия был решен методом рентгеноструктурного анализа.

Дибензилиденакетон образует несколько типов комплексов — M(ДБА)₂ (M=Pd, Pt), M(ДБА)₃ (M=Pd, Pt), M₂(ДБА)₃·Solv (M=Pd,

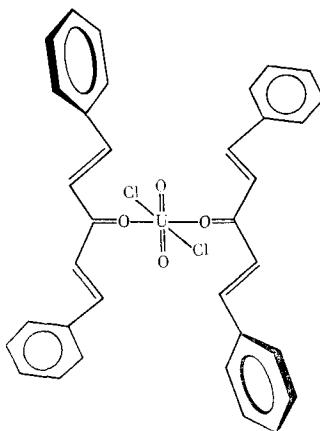


Рис. 4. Кристаллическое строение $\text{UO}_2(\text{ДБА})_2\text{Cl}_2$

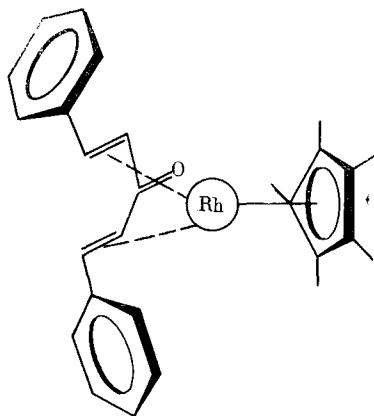


Рис. 5. Кристаллическое строение $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{ДБА})$

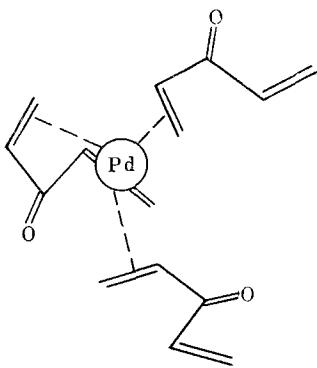


Рис. 6. Кристаллическое строение $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3$

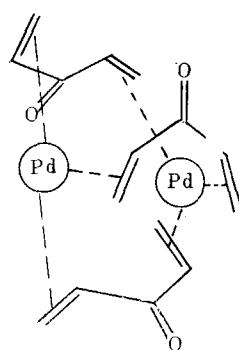


Рис. 7. Кристаллическое строение $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Pt), $\text{MO}_2\text{Cl}_2(\text{ДБА})_2$ ($\text{M}=\text{U}$) и $\text{C}_5\text{Me}_5\text{M}$ (ДБА) ($\text{M}=\text{Rh}$). Для всех типов за исключением $\text{M}(\text{ДБА})_2$ выполнены рентгеноструктурные исследования.

В соединениях уранила ДБА координирован с атомом урана через атомы кислорода карбонильных групп (рис. 4) [22–24]; лиганд находится в *s*-*cis*,*s*-*cis*-конформации, изменение длин связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{CH}=\text{CH}$ в ДБА вследствие координации несущественно. Фенильные кольца находятся в плоскости, образованной системой

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}=\text{CH}-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}- \end{array}$$

т. е. ДБА находится в плоской *cis,cis*-форме (I), которая является наименее энергетически выгодной для некоординированного дibenзилиденацетона.

В комплексе родия (рис. 5) ДБА выступает как η^4 -диеноновый лиганд [25, 26]. Координированный ДБА имеет *s*-*trans*,*s*-*trans*-симметричную конфигурацию (VI), которая, как уже говорилось, невозможна для некоординированного лиганда из-за внутримолекулярного взаимодействия $\text{H}\dots\text{H}$ между $\text{C}(3)\text{H}$ и $\text{C}(5)\text{H}$; в свободном ДБА это расстояние 1,2 Å, в комплексе родия 1,89 Å. Молекула ДБА в комплексе существенно напряжена, что является, по-видимому, причиной высокой каталитической активности комплекса $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{ДБА})$. *tris*-(Дibenзилиденацетон)палладий (рис. 6) является *tris*-олефиновым комплексом $\text{Pd}(0)$ [27]. Каждый из трех пентадиеновых лигандов координирован только одной связью $\text{C}=\text{C}$, молекула ДБА находится в наиболее выгодной *s*-*cis*,*s*-*trans*-конформации (IV), относительно небольшие изменения

ния длин связей в ДБА при координации отражают слабую связь металл–лиганд в этих комплексах.

В сольватированных *трис*-дибензилиденакетоновых комплексах $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3 \cdot \text{Solv}$, в зависимости от природы растворителя Solv, три лиганда различным образом связаны с атомами палладия [28, 29]. При $\text{Solv} = \text{CH}_2\text{Cl}_2$ две молекулы ДБА находятся в *s-цис,s-транс*-конформации, а третья — в *s-цис,s-цис*-форме (рис. 7). При $\text{Solv} = \text{CHCl}_3$ все три ДБА-лиганда находятся в *s-цис,s-транс*-конформации. Авторы работ [28, 29] считают, что факторы, определяющие конформационные свойства ДБА-лигандов в комплексах $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3$ включают, кроме внутримолекулярных контактов в самом ДБА, также межлигандные взаимодействия, и, в сумме, должны приводить к оптимально прочной π -связи между металлом и олефиновым фрагментом ДБА. С этих позиций наиболее приятной является *s-цис,s-цис*-конформация ДБА, в которой оба $\text{C}=\text{C}$ -фрагмента ориентированы приблизительно в тригональных плоскостях двух атомов Pd. Однако в этом случае не обеспечивается достаточное разделение двух металлических центров. С последней точки зрения более удобна *s-цис,s-транс*-конформация.

В «монометаллических» комплексах, естественно, фактор взаимодействия между атомами металлов не проявляется, но *s-цис,s-транс*-конформация обычно также имеет место вследствие межлигандных взаимодействий ДБА–ДБА. Однако в

комплексе $(\text{bipy})\text{Pd}(\text{ДБА})$, в котором эти взаимодействия отсутствуют, по данным [30] ДБА-лиганд находится в *s-цис,s-цис*-конформации (*W*-конформация) (рис. 8).

Рис. 8. Кристаллическое строение $(\text{bipy})\text{Pd}(\text{ДБА})$

комплексе $(\text{bipy})\text{Pd}(\text{ДБА})$, в котором эти взаимодействия отсутствуют, по данным [30] ДБА-лиганд находится в *s-цис,s-цис*-конформации (*W*-конформация) (рис. 8).

Таким образом, полученные экспериментальные данные по строению ДБА-комплексов в кристаллах достаточно хорошо согласуются с предварительными оценками, рассмотренными выше. Строение комплексов в растворах изучено методом ЯМР-спектроскопии [31–33].

Было найдено [33], что молекула $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ в растворе CDCl_3 содержит, так же как и в кристаллическом состоянии, три ДБА-лиганда в *s-цис,s-транс*-конформации. Аналогичным образом, ПМР-спектр $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ в CD_2Cl_2 показал, что один ДБА-лиганд находится в *s-цис,s-цис*-форме, что также согласуется с рентгеноструктурными данными [29].

Была найдена линейная корреляция между значениями $J(\text{AB})$ и $\delta(\text{H})$ олефиновых протонов ДБА-лигандов. Таким образом, спин-спиновое взаимодействие определяется теми же факторами, что и химический сдвиг. По мнению авторов работы [31], таким фактором является способность лиганда образовывать обратную донорно-акцепторную связь (« π -back-donation») с металлом. В свою очередь, способность олефиновых лигандов к «back-donation» зависит от двух факторов — геометрии олефина (цик- или транс-) и расстояния между атомами металла и двойной связью.

По данным МО расчетов для олефиновых комплексов никеля [34], при расположении металла и $\text{C}=\text{C}$ -связи в одной плоскости, *транс*-олефины более способны к «back-donation», чем *цик*-олефины. В то же время, в том случае, когда все три ДБА-лиганда находятся в *s-цис,s-транс*-форме (солват с CHCl_3) средние расстояния между Pd и связью $\text{C}=\text{C}$ (2,19–2,22 Å) короче, чем в случае сольвата с CH_2Cl_2 , в котором один лиганд находится в *s-цис,s-цик*-конформации. По-видимому, взаимодействие этих двух тенденций и определяет строение комплекса в растворе.

В аналогичном комплексе платины $\text{Pt}_2(\text{ДБА})_3 \cdot \text{CHCl}_3$, для которого отсутствует рентгеноструктурное исследование, в растворе в CDCl_3 , по данным ПМР [32], два ДБА-лиганда находятся в *s-цис,s-транс*-конфор-

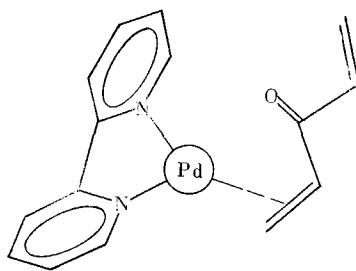


Рис. 8. Кристаллическое строение $(\text{bipy})\text{Pd}(\text{ДБА})$

комплексе $(\text{bipy})\text{Pd}(\text{ДБА})$, в котором эти взаимодействия отсутствуют, по данным [30] ДБА-лиганд находится в *s-цис,s-цис*-конформации (*W*-конформация) (рис. 8).

Таким образом, полученные экспериментальные данные по строению ДБА-комплексов в кристаллах достаточно хорошо согласуются с предварительными оценками, рассмотренными выше. Строение комплексов в растворах изучено методом ЯМР-спектроскопии [31–33].

Было найдено [33], что молекула $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ в растворе CDCl_3 содержит, так же как и в кристаллическом состоянии, три ДБА-лиганда в *s-цис,s-транс*-конформации. Аналогичным образом, ПМР-спектр $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ в CD_2Cl_2 показал, что один ДБА-лиганд находится в *s-цис,s-цик*-форме, что также согласуется с рентгеноструктурными данными [29].

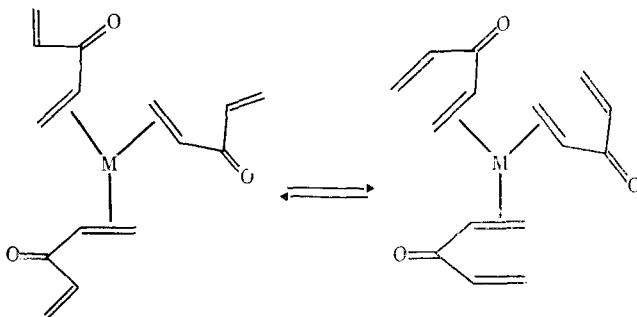
Была найдена линейная корреляция между значениями $J(\text{AB})$ и $\delta(\text{H})$ олефиновых протонов ДБА-лигандов. Таким образом, спин-спиновое взаимодействие определяется теми же факторами, что и химический сдвиг. По мнению авторов работы [31], таким фактором является способность лиганда образовывать обратную донорно-акцепторную связь (« π -back-donation») с металлом. В свою очередь, способность олефиновых лигандов к «back-donation» зависит от двух факторов — геометрии олефина (цик- или транс-) и расстояния между атомами металла и двойной связью.

По данным МО расчетов для олефиновых комплексов никеля [34], при расположении металла и $\text{C}=\text{C}$ -связи в одной плоскости, *транс*-олефины более способны к «back-donation», чем *цик*-олефины. В то же время, в том случае, когда все три ДБА-лиганды находятся в *s-цис,s-транс*-форме (солват с CHCl_3) средние расстояния между Pd и связью $\text{C}=\text{C}$ (2,19–2,22 Å) короче, чем в случае сольвата с CH_2Cl_2 , в котором один лиганд находится в *s-цис,s-цик*-конформации. По-видимому, взаимодействие этих двух тенденций и определяет строение комплекса в растворе.

В аналогичном комплексе платины $\text{Pt}_2(\text{ДБА})_3 \cdot \text{CHCl}_3$, для которого отсутствует рентгеноструктурное исследование, в растворе в CDCl_3 , по данным ПМР [32], два ДБА-лиганды находятся в *s-цис,s-транс*-конфор-

мации, а один — в *s-cis,s-cis*-форме, так же, как и в работе [31], обсуждается связь между $J(\text{Pt}-\text{H})$ и способностью ДБА к «*back-donation*».

В работе [23] исследованы ПМР-спектры $\text{M}(\text{ДБА})_3$ -комплексов ($\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt}$), которые должны быть более динамичны в растворе по сравнению с биядерными соединениями $\text{M}_2(\text{ДБА})_3$ [27]. При -60°C в CDCl_3 , все три координированных ДБА-лиганды находятся *s-cis,s-trans*-конформации, причем с атомом металла связан *s-trans*-фрагмент лиганда. При повышении температуры имеет место равновесие:



При этом в случае Pt-комплекса содержание равновесной формы с *s-trans,s-trans*-ДБА-лигандом может быть достаточно велико. Авторы объясняют это более эффективным обратным донорно-акцепторным взаимодействием («*back-donation*») в Pt-производном по сравнению с Pd-комплексом.

Таким образом, ДБА-комpleксы Pd и Pt как в кристаллическом состоянии, так и в растворах имеют одинаковое строение. Конформационные и энергетические особенности ДБА как потенциального лиганда, рассмотренные выше, практически полностью проявляются в его комплексах с платиновыми металлами. В этих производных ДБА выступает как олефин с электроноакцепторным заместителем, и рассмотренные соединения могут быть отнесены к π-олефиновым комплексам платиновых металлов в низких степенях окисления [35].

IV. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ДБА С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Для препаративных целей применяют один метод синтеза ДБА-комплексов переходных металлов — взаимодействие избытка ДБА с солями металлов в присутствии оснований [1, 2, 16, 18, 21, 28, 35–39]. Реакции, как правило, проводят в спиртовой или водно-спиртовой среде; в качестве основания применяют ацетат или карбонат натрия.

Второй способ — замещение других лигандов на ДБА [39] не имеет препаративного значения и применяется лишь для определения сравнительной стабильности комплексов палладия с ДБА и ТБАА⁴.

Впервые $\text{Pd}(\text{ДБА})_2$ был получен [1] добавлением ацетата натрия к нагретому до 60°C метанольному раствору смеси Na_2PdCl_4 и ДБА ($\text{ДБА}/\text{Pd} \geq 3$). При охлаждении до комнатной температуры был выделен коричневато-черный кристаллический комплекс состава $\text{Pd}(\text{ДБА})_2$, довольно стабильный на воздухе в твердом состоянии, но медленно разлагающийся в растворах с выделением металлического палладия. Комплекс слабо растворим в CH_2Cl_2 , CHCl_3 и бензole с образованием глубоко окрашенных растворов.

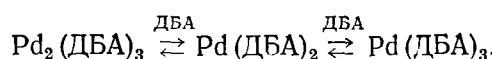
Позднее $\text{Pd}(\text{ДБА})_2$ был получен [37] добавлением горячего водного раствора K_2PdCl_4 к спиртовому раствору трехкратного избытка ДБА и восьмикратного избытка NaOAc в спирте в атмосфере азота. Однако продукты, как отмечено в работе [28], различались своими ИК-спектрами. Было установлено, что, если комплекс, полученный по методу [37],

⁴ ТБАА, $\text{PhCH}=\text{CHCO}(\text{COCH}=\text{CHPh})=\text{CHPh}$ (т. пл. 112–113°С) по данным ИК-, УФ- и ЯМР-спектров имеет *s-cis,s-trans*-конформацию [39].

перекристаллизовать из CHCl_3 или CH_2Cl_2 , то образующийся продукт имеет ИК-спектр, аналогичный спектру образца, полученного по методу [1]. Подробное исследование последнего показало [18, 21], что при перекристаллизации его из CHCl_3 или какого-либо другого органического растворителя образуются комплексы состава $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3 \cdot \text{Solv}$, где Solv – молекула применяемого растворителя. Была предложена очень удобная препаративная методика для получения комплексов $\text{Pd}(\text{ДБА})_2$ [18] добавлением хлористого палладия к горячему ($\sim 50^\circ\text{C}$) метанольному раствору смеси ДБА и AcONa (соотношение $\text{Pd}/\text{ДБА}/\text{AcONa} = 6/20/50$). После перемешивания реакционной смеси в течение 4 ч при 40°C образуется красно-пурпурный осадок с т. пл. 135°C , который по составу отвечает формуле $\text{Pd}(\text{ДБА})_2$. По-видимому, с этим комплексом имели дело авторы [1, 2]. При растворении его в горячем хлороформе образуется темно-фиолетовый раствор, из которого при добавлении эфира выделяются пурпурные игловидные кристаллы с т. пл. $122\text{--}124^\circ\text{C}$, которые имеют состав $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3 \cdot \text{CHCl}_3$. Если комплекс $\text{Pd}(\text{ДБА})_2$ растворить в бензole, толуоле или хлористом метилене [28], то при кристаллизации выделяются соответствующие сольваты $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3 \cdot \text{Solv}$, где $\text{Solv} = \text{C}_6\text{H}_6, \text{MeC}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Интересно, что комплексы с n,n' -диметоксидибензилиденацитоном [18, 21] и n,n' -дизопропилдибензилиденацитоном [25] не содержат молекул растворителя и имеют состав Pd_2L_3 , где L – соответствующее производное ДБА. Отмечено взаимопревращение комплексов $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3 \cdot \text{Solv}$ при перекристаллизации из соответствующего растворителя [18]. Однако при синтезах $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3 \cdot \text{Solv}$ рекомендуют [28] пользоваться хлороформом, так как при кристаллизации из этого растворителя выход продукта максимален ($\sim 80\%$). Упомянутый выше комплекс палладия с n,n' -дизопропилдибензилиденацитоном получен растворением первоначально образующегося PdL_2 в ТГФ с последующим добавлением метанола. Интересно отметить, что при синтезе *трис*-(дизопропилдибензилиденацитон)дипалладия был применен [36] «обратный» порядок смешения реагентов: безводный ацетат натрия добавляли к горячей смеси ДБА и Na_2PdCl_4 в метаноле; выход конечного продукта составил 75%.

ТБАА реагирует с PdCl_2 и AcONa в вышеописанных условиях [18] с образованием после перекристаллизации из CHCl_3 пурпурного игловидного комплекса $\text{Pd}_3(\text{ТБАА})_3 \cdot \text{CHCl}_3$, выход 84% [39]. Так же, как и в случае ДБА, первоначально образуется осадок, который при кристаллизации из $\text{CHCl}_3, \text{CH}_2\text{Cl}_2$ или бензола дает соответствующий сольват $\text{Pd}_3(\text{ТБАА})_3 \cdot \text{Solv}$. К сожалению, состав первоначально выделившегося осадка не определялся. Аналогично комплексам $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3 \cdot \text{Solv}$ комплексы с ТБАА взаимопревращаются друг в друга при перекристаллизации из соответствующего растворителя⁵. При проведении реакции PdCl_2 и ТБАА в циклогексаноле вместо метанола наблюдалось окисление циклогексанола в циклогексанон с выходом 81% в расчете на взятый в реакцию хлористый палладий [39].

Известен также другой комплекс палладия с ДБА. Это моноядерный *трис*-(дibenзилиденацитон)палладий. $\text{Pd}(\text{ДБА})_3$, который может быть получен двумя способами – добавлением четырехкратного избытка ДБА к бензольному раствору комплекса $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)$ [38] или взаимодействием Na_2PdCl_4 с ДБА в водном спирте в отсутствие ацетата натрия [37]. В первом случае образуется смесь комплекса $\text{Pd}(\text{ДБА})_3$ и свободного ДБА. Элементный анализ комплекса указывает на присутствие одной молекулы бензола на одну молекулу соединения. В растворах $\text{Pd}(\text{ДБА})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ легко диссоциирует, давая $\text{Pd}(\text{ДБА})_2$. Таким образом, с учетом данных работы [28], можно сделать вывод о существовании серии ДБА-комплексов палладия, существующих в равновесии друг с другом:



⁵ Следовательно, схема, приведенная в работе [18], справедлива и для комплексов с ТБАА.

Аналогичный моноядерный *тристис*-дibenзилиденакетоновый комплекс получен и для платины [2]. Его синтезируют кипячением в метаноле K_2PtCl_4 с трехкратным избытком ДБА в присутствии ацетата натрия и, обязательно, воздуха или кислорода. Роль последнего не выяснена; по данным элементного анализа полученный продукт не содержит «лишнего» кислорода. Авторы работы [36] отмечают, что при проведении реакции K_2PtCl_4 с ДБА в отсутствие кислорода образуется комплекс $Pt(DBA)_2$; однако, в более поздней своей работе [37] эти же авторы, приводя методики получения $Pt(DBA)_n$ ($n=2, 3$), ничего не упоминают о решающем влиянии кислорода или воздуха. При сравнении способов синтеза $Pt(DBA)_2$ и $Pt(DBA)_3$ видно, что последний комплекс образуется при более длительном взаимодействии (4 ч вместо 10 мин) и при больших соотношениях ДБА/Pt и $AcONa/Pt$ (17/1,2 и 30/1,2, вместо 10/3,6 и 35/3,6 соответственно). Кроме того, при $40^\circ C$ образуется $Pt(DBA)_3$, а в кипящем этаноле ($\sim 80^\circ C$) — $Pt(DBA)_2$. Оба комплекса очень сильно различаются по цвету: $Pt(DBA)_2$ имеет пурпурно-черную окраску, $Pt(DBA)_3$ — канареечно-желтую. Отмечена [2] полная диссоциация *тристис*-комплекса на $Pt(DBA)_2$ и свободный ДБА при растворении в органических растворителях; об этом свидетельствуют данные криоскопического определения молекулярного веса в бензоле. По данным [19] комплекс $Pt(DBA)_2$ при растворении в таких растворителях, как C_6H_6 , $CHCl_3$, толуол и т. п., образует сольваты $Pt_2(DBA)_3 \cdot Solv$. Данные были подтверждены [36] на примере комплекса платины с *n,n'*-диизопропилдibenзилиденакетоном. При добавлении водного раствора K_2PtCl_4 к кипящему этанольному раствору $NaOAc$ и *n,n'*-диизопропилдibenзилиденакетона (соотношение $K_2PtCl_4/NaOAc/\text{диизопропил-ДБА} = 7,2/73,0/15,7$) и последующем кипячении в течение 1 ч выделен черный комплекс состава PtL_2 ($L = n,n'$ -диизопропилдibenзилиденакетон), который в ТГФ образует темно-пурпурный раствор. После упаривания и добавления метанола из раствора медленно выкристаллизовывались фиолетово-черные кристаллы состава Pt_2L_3 . Комплекс, полученный в работе [16], является, по-видимому, сольватом $Pt_2(DBA)_3 \cdot CH_2Cl_2$, а не $Pt(DBA)_2$ [19], так как он был получен кристаллизацией сырого $Pt(DBA)_2$ из хлористого метилена. В этой же работе [16] получены смешанные комплексы $L_2Pt(DBA)$ ($L = PPh_3$) взаимодействием L_4Pt с ДБА в толуоле, что является еще одним примером получения ДБА-комплексов замещением лигандов. Отмечено [16], что трифенилfosфин легко вытесняется из $Pt(PPh_3)_4$ и другими α,β -ненасыщенными олефинами; так были получены комплексы $(Ph_3P)_2PtL'$, где $L' = 4\text{-фенилбутен-3-он-2}$ или $1,3\text{-дифенилпропен-2-он-1}$. Спектральные свойства этих комплексов аналогичны свойствам комплексов с ДБА. В связи с этим интересно отметить, что 4-фенилбутен-3-он-2(бензилиденакетон) образует комплексы с $Fe(0)$, для которых установлено η^2 -олефиновое или η^{1-4} -гетеродиеновое строение [17, 40–47], в зависимости от природы остальных лигандов, связанных с атомом железа. Образование η^2 -олефиновых комплексов отмечено также [48, 49] при взаимодействии 4-метилпентен-3-она-2 с производными $Pt(II) — K_2PtCl_4$ и $(C_2H_4)_2Pt_2Cl_4$; в случае $Pd(II)$ образуются π -аллильные комплексы [50, 51].

Таким образом, комплексы ДБА с палладием и платиной, для которых первоначально был предложен состав $M(DBA)_2$, на самом деле имеют более сложное строение $M_2(DBA)_3 \cdot Solv$; для палладия и платины известен также еще один тип ДБА-комплексов — $M(DBA)_3$. И, наконец, для родия [25] и урана [22] описаны ДБА-комpleксы, в которых на один атом металла приходится соответственно одна и две молекулы лиганда. Родиевое производное $Me_5C_5Rh(DBA)$ получено [25] взаимодействием ди- μ -хлоро-*bis*-(пентаметилцикlopентадиенилродия) с ДБА в спирте в присутствии Na_2CO_3 , т. е. обычным методом синтеза ДБА-комплексов переходных металлов. Комплекс с ураном $UO_2Cl_2(DBA)_2$ выделен [22] при фотодимеризации ДБА в присутствии уранилхлорида UO_2Cl_2 . Давно известно, что UO_2Cl_2 [52] и $SnCl_4$ [53] способствуют димеризации ДБА в 1,3-дифенил-2,4-дициннамоилцикlobутан, в то время

как фотодимеризация в отсутствие солей металлов приводит к 1,2-дифенил-3,4-дициннамоилциклобутану [54]. Взаимодействие ДБА с солями металлов отмечено и в других работах [55–59]. Например, семикарбазон *транс,транс*-ДБА под действием аллоксидов щелочных металлов [55] циклизуется с образованием *цис*- и *транс*-1,2-дифенилцикlopентенов-3. Пятичленные алициклы образуются при взаимодействии ДБА с солями Os(IV) в присутствии Zn-пыли [56]; в результате восстановительной димеризации с количественным выходом образуется 1-стирил-2-циннамоил-3,4-дициннамоилцикlopентанол. При электрохимическом восстановлении ДБА или при действии таких восстановителей, как амальгамы Mg, Zn, также происходит восстановительная димеризация, однако указанный выше цикlopентанол образуется с незначительным выходом [57–59]. Подобные реакции восстановительной димеризации в системе Os(IV)–Zn характерны и для других α,β -ненасыщенных кетонов [56].

V. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ДБА С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Для ДБА-комплексов переходных металлов характерны два типа реакций – замещение лигандов без изменения степени окисления центрального атома металла и окислительное присоединение, протекающее, как правило, с замещением ДБА-лигандов. Наиболее подробно изучена реакционная способность соединений палладия, благодаря их большей доступности и стабильности. Здесь следует отметить, что кинетическая и термодинамическая стабильность ДБА-комплексов Pd и Pt диаметрально противоположны. По-видимому, ДБА-лиганд является наиболее лабильным из известных π -лигандов [60], так как легко вытесняется даже такими лигандами, как ацетилены; в то же время термодинамическая стабильность комплексов переходных металлов с ДБА сравнима с устойчивостью таких прочных комплексов, как π -аллильные. Например, энергия диссоциации связи Pt–ДБА равна 273 кДж·моль^{−1} [61], что больше, чем соответствующая энергия связи Pd– π -аллил в *бис*- π -аллилпалладийхлориде (237 кДж·моль^{−1}).

1. Реакции замещения лигандов

Уже в первых работах [1, 2], посвященных химии ДБА-комплексов, отмечалась повышенная способность координированного ДБА вытесняться различными лигандами. Глубина протекания реакции зависит от природы атома металла и свойств замещающего лиганда. Мягкое основание – трифенилfosфин – реагирует с *трист*-(дibenзилиденацитон)дипалладием, вытесняя все лиганды и образуя *тетракис*-(трифенилfosфин)палладий [18, 21]; более жесткое основание – бипиридин, bipy (даже в большом избытке) при реакции с $Pd_2(DBA)_3$ в ацетоне вытесняет только две молекулы ДБА, причем образуется нестабильный комплекс (bipy) $Pd(DBA)_2$ [18, 21]. Аналогично реагируют пиридин (Py) и *o*-фенантролин (phen). В случае платинового комплекса $Pt_2(DBA)_3$ полное вытеснение ДБА происходит только при действии более сильного π -акцептора $AsPh_3$ (соотношение реагентов $AsPh_3 : Pt_2(DBA)_3 = 4$) [18]; действие избытка R_3P ($R = Me, Et, Ph$) или $AsPh_3$, взятого в недостатке [$AsPh_3 : Pt_2(DBA)_3 = 2$] приводит к продуктам неполного замещения – $L_2Pd(DBA)$ ($L = PMe_3, PEt_3, PPPh_3, AsPh_3$) [16]. Эти данные свидетельствуют о большей стабильности комплексов ДБА с платиной, а также о том, что прочность связи металл–ДБА увеличивается по мере замещения. Возможно, что это связано со стабилизирующим влиянием *n*-донорных лигандов; однако, по данным термогравиметрического исследования [18, 21], ступенчатое отщепление ДБА-лигандов из палладиевого комплекса происходит и в отсутствие посторонних лигандов.

Наиболее интересны с практической точки зрения реакции ДБА-комплексов с олефинами, так как это единственный в настоящее время спо-

Таблица 4

Стабильность олефиновых π -комплексов палладия (олефин) PdL_n [66]

Олефин	e	L					
		bipy	phen	tmeda *	$P(OPh)_3$	$P(OMe)_3$	PPh_3
Малеиновый ангидрид	2,25	++	++	++	++	++	—
Диметилфумарат	1,49	++	++	++	++	++	—
Дивинилсульфон	1,33	++	+	+	+	+	—
Диметилмалеат	1,27	++	++	+	—	—	—
Акрилонитрил	1,20	++	++	—	—	—	—

Примечание. ++ — комплекс стабилен и может быть выделен; + — комплекс образуется, но разлагается при выделении; — комплекс не образуется

* tmeda — тетраметилэтиленидиамин.

соб получения олефиновых π -комплексов $Pd(0)$ типа L_2Pd (олефин) [62]).

a) Реакции с олефинами

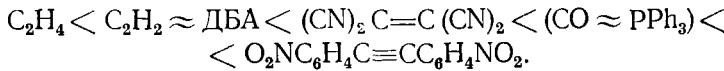
В отсутствие n -донорных лигандов $Pd_2(\text{ДБА})_3$ реагирует с олефинами, однако образующиеся олефиновые комплексы не были выделены, так как они разлагались в условиях реакции (ацетон, комнатная температура) до металлического палладия и свободного ДБА [18, 63, 64]. Стабильные олефиновые комплексы палладия состава (олефин) PdL_n образовывались, если в реакционной смеси присутствовали одновременно олефин и такие лиганда, как bipy, phen, $P(\text{OR})_3$ [18, 63–65]. Отмечено, что стабильность образующихся комплексов определяется как природой олефина, так и основностью лиганда L. Только олефины с электроноакцепторными заместителями образуют стабильные комплексы; чем меньше π -акцепторная способность олефина, тем больше должны быть σ -донорные свойства лигандов для образования устойчивых комплексов. В работах [18, 64] приводится таблица, иллюстрирующая влияние природы олефина и лиганда L на устойчивость комплексов палладия типа (олефин) PdL_n .

Величина e , приведенная в табл. 4, взята из работы [66]; она характеризует электронные свойства группировки, связанной с винильным радикалом. Для электронодонорных заместителей величина $e < 0$, для электроноакцепторных $e > 0$. За стандарт принят стирол (заместитель — фенил), для которого $e = -1$.

Стабильные комплексы образуются только с олефинами, для которых $e \geq 1,20$. Олефины с $e < 1,20$ [бутилакрилат (1,06), метакрилонитрил (0,81), акриловая кислота (0,77), метилвинилкетон (0,68), этилакрилат (0,22)] не дают стабильных олефиновых комплексов даже при $L = \text{bipy}$; во всех случаях образуются соединения (bipy) $Pd(\text{ДБА})$. Далее, из табл. 4 следует, что стабильные комплексы образуются с такими хорошими σ -донорными и слабыми π -акцепторными лигандами как bipy и phen; менее сильные σ -доноры — tmeda и $P(\text{OR})_3$ образуют комплексы только с оченьенным π -акцептором — малеиновым ангидридом. Слабый σ -донор PPh_3 не образует стабильных смешанных комплексов с любыми олефинами, приведенными в табл. 4; во всех случаях образуется $Pd(PPh_3)_n$.

Реакции олефинов с Pt-комплексами ДБА протекают аналогично [16, 66], но так как платина обладает большей нуклеофильной способностью по сравнению с палладием [67], стабильные олефиновые комплексы образуются уже с фосфинами и арсинами. Таким образом были получены следующие комплексы [39]: $(PPh_3)_2Pt$ (олефин) (олефин — 4-фенилбутен-3-он-2 или 1,3-дифенилпропен-2-он-1), $(PEt_3)_2Pt \cdot (CF_2=CF_2)$, $(AsPh_3)_2Pt(CCl_2=CCl_2)$. Аналогичные комплексы образуются при реакции $L_2Pt(\text{ДБА})$ с олефинами [39]. Таким образом, ДБА вытесняется из своих комплексов таким олефином, как тетрахлорэтилен, который, как известно [68, 69], способен вытеснить стилен и дифенил-

ацетилен из комплексов $(PPh_3)_2Pt$ (олефин). По-видимому, в ряду, характеризующем легкость замещения лигандов [60], ДБА займет место рядом с ацетиленами:



n-Хиноны реагируют с $Pd_2(\text{ДБА})_3$ в присутствии нейтральных лигандов аналогично олефинам с образованием комплексов типа L_2Pd (хинон) [28], которые могут быть получены также реакциями PdL_4 с соответствующими хинонами [70]. Однако метод получения π -хиноновых комплексов палладия через ДБА-комpleксы более удобен и дает продукты более высокой степени чистоты и с большими выходами.

Таким образом, реакция олефинов и ДБА-комплексов палладия в присутствии нейтральных лигандов приводит к хорошо известным ранее [67] производным $Pd(0)$; их стабильность определяется тонким электронным балансом между донорными и акцепторными свойствами нейтральных лигандов и олефинов. Совсем недавно, комбинируя электроно-донорные и электроноакцепторные олефины, группа японских авторов синтезировала [71, 72] смешанные олефиновые комплексы $Pd(0)$ взаимодействием $Pd_2(\text{ДБА})_3$ с электроноакцепторным олефином в присутствии избытка электронодонорного олефина или диена. В качестве акцепторных олефинов использовались малеиновый ангидрид, диметилформарат и тетрацианэтилен, в качестве донорных — циклооктадиен, норборнадиен, норборнен и циклопентен.

Таким способом были получены новые трехкоординационные комплексы $Pd(0)$. До настоящего времени было известно лишь два чистых олефиновых π -комплекса $Pd(0) - (COD)_2Pd$ (COD — циклоокта-1,5-диен) [73—76] и $(CH_2=CH_2)_3Pd$ [73—75]; метод синтеза смешанных олефиновых производных, предложенный в [71, 72], открывает дальнейшие перспективы для получения этих практически важных соединений. Стабилизация нульвалентного палладия комбинацией электронодонорных и электроноакцепторных олефинов играет, по-видимому, важную роль в катализируемых палладием реакциях циклотримеризации между диметилацетилендикарбоксилатом (электроноакцептор) и норборнадиеном или норборненом (электронодоноры) [77].

б) Реакция с ацетиленами

Другим очень интересным аспектом реакционной способности ДБА-комплексов палладия и платины является их взаимодействие с ацетиленами. В процессе исследований этих реакций было получено много принципиально важных результатов, имеющих общее значение для химии металлоорганических соединений переходных металлов.

Способность ДБА-комплексов палладия и платины вступать в реакции с алкинами была отмечена уже в ранних работах [16, 20, 39, 64], посвященных, главным образом, исследованию взаимодействия с олефинами.

Отмечалось [16], что реакция $(PEt_3)_2Pt(\text{ДБА})$ с гексафторбутином в толуоле протекает при комнатной температуре за 48 ч с количественным образованием известного комплекса $(PEt_3)_2Pt(CF_3C \equiv CCF_3)$. Тот же самый продукт образуется при взаимодействии $(\text{ДБА})_2Pt$ с избытком гексафторбутина в присутствии триэтилфосфина [18, 20] или при реакции тетракис-(триэтилфосфин)платины с $CF_3C \equiv CCF_3$ [75].

Взаимодействие ацетиленов с ДБА-производными палладия изучено более подробно. Реакция $Pd_2(\text{ДБА})_3$ с диметилацетилендикарбоксилатом (dmad) в отсутствие фосфорсодержащих или каких-либо других стабилизирующих лигандов приводит к образованию полимерного палладиациклопентадиенового комплекса, который был выделен и охарактеризован ПМР-спектром [64].

Аналогичный металладиеновый комплекс платины — платинацикlopента-2,4-диен образуется [76] при взаимодействии dmad с ДБА-произ-

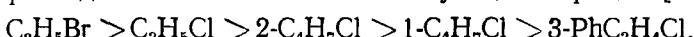
водными платины $\text{Pt}(\text{ДБА})_2$ или $\text{Pt}(\text{ДБА})_3$. Он не выделен в индивидуальном виде, но охарактеризован ПМР-спектром и превращением в *бис*-трифенилfosфиновый аддукт $\{(P\text{Ph}_3)_2\text{Pt}[\text{C}(\text{COOMe})_2]\}_n$. Предполагается [76], что эти металлациклогептадиеновые комплексы являются интермедиатами циклоримеризации ацетиленов, катализируемой соединениями $\text{Pd}(0)$ и $\text{Pt}(0)$.

Результаты взаимодействия $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3$ с dmad в присутствии π -донорных лигандов в существенной степени зависят от природы используемого лиганда [64, 77]. В случае PPh_3 первоначально образуется *бис*-трифенилfosфиновый комплекс $\text{Pd}(0)$ с dmad; этот комплекс реагирует со второй молекулой dmad, образуя палладиациклогептадиен, фосфит $\text{P}(\text{OPh})_3$ с $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3$ и dmad на первой стадии также дает *бис*-(трифенилfosфин)dmad палладий(0), однако последний не превращается в палладиациклогептадиен при действии избытка алкина. В то же время, при обработке полимерного палладиациклогептадиена трифенилfosфином образуется ожидаемый *бис*-(трифенилfosфин)палладиациклогептадиен. Бидентатные π -донорные лиганды (bipy, phen, tmeda, dmrg, bte, badn)⁶ реагируют с $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3$ в присутствии dmad, минуя стадию π -ацетиленового комплекса, с образованием сразу же соответствующего палладиациклогептадиена. Интересно в связи с этим, что реакция bipy, $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3$ и малеинового ангидрида протекает с промежуточным образованием π -олефинового комплекса, который далее превращается в палладиациклогептадиен. Таким образом, можно сделать вывод, что стабильность промежуточного π -ацетиленового комплекса зависит от природы π -донорного лиганда следующим образом: $\text{bipy} \approx \text{phen} \ll \text{PPh}_3 < \text{P}(\text{OPh})_3$. В этом ряду слева направо заметно увеличивается π -акцепторная способность лигандов, что и должно стабилизировать π -ацетиленовые производные $\text{Pd}(0)$ [78].

Упомянутый ранее комплекс палладия с ТБАА реагирует с dmad в присутствии bipy с образованием бипиридильного комплекса палладиациклогептадиена [39].

в) Получение комплексов енильного типа

Способность ДБА-производных Pd образовывать π -аллильные комплексы окислительным присоединением аллильных субстратов, отмеченная в ранних работах японских авторов [1], является характерным свойством нульвалентных соединений палладия. В зависимости от способа проведения реакции, можно получать μ -мостиковые *бис*- π -аллилпалладийгалогениды или катионные π -аллильные комплексы. Например, взаимодействие $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3$ с металлилхлоридом в бензоле приводит к ди- μ -хлоро-*бис*-(π -металлилпалладию) [1]; аналогично реагируют аллилбромид, аллилхлорид, кротилхлорид и циннамилхлорид. Скорость окислительного присоединения изменяется в следующем порядке [64]:



Например, реакция в случае аллилхлорида проходит за 5 мин, в случае циннамилхлорида требуется 30 мин.

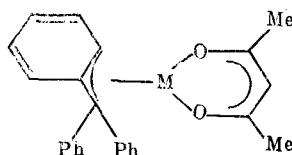
Если в реакцию с аллилгалогенидами вводить комплекс (bipy) $\text{Pd}(\text{ДБА})$ или реакцию с $\text{Pd}(\text{ДБА})_2$ проводить в присутствии bipy, то образуются катионные π -аллильные комплексы палладия [64]. Аналогично реагируют аллилгалогениды с трибензилиденакетоновым комплексом палладия $(\text{TБАА})_3\text{Pd}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ [39]. Однако все эти реакции не представляют практического интереса для синтеза π -аллильных комплексов палладия. К сожалению, получить таким способом труднодоступные π -аллилгалогенидные соединения платины не удается. Взаимодействие ДБА-комплексов Pt с аллилгалогенидами протекает в присутствии донорных лигандов и дает мало интересные в практическом отношении катионные π -аллильные соединения платины.

⁶ dmrg — диметилглиоксим; bte — 1,2-*бис*-(метилтио)этан; badn — биацетилдиалил.

Аналогично аллилгалогенидам реагируют с $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3$, аллилокси-фосфониевые и аллилизотиурониевые соли; в присутствии донорных лигандов с высокими выходами образуются катионные π -аллильные комплексы палладия [79].

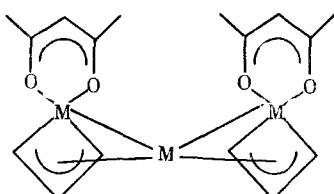
Во всех цитированных выше работах этого раздела [1, 39, 64, 79] π -аллильные комплексы образовались из соединений, уже содержащих аллильную систему (аллилгалогениды, аллилоксиамиофосфонаты, аллилизотиурониевые соли и т. п.), т. е. факт получения π -аллильных соединений не являлся неожиданным. Скорее наоборот, учитывая, ярко выраженную склонность палладия к образованию комплексов π -аллильного типа [80], выделение π -аллилпроизводных в этих реакциях было закономерным результатом.

С этой точки зрения ярким контрастом служит серия работ по взаимодействию ДБА-комплексов палладия и платины с трифенилметилхлоридом [81–83] и триарилциклогепенилийбромидом [84–86]. Несмотря на то, что способность бензильной группы связываться с атомом переходного металла по η^3 -типу известна [87–92], образование π -аллильного лиганда из трифенилметильных предшественников не было установлено с достаточной степенью вероятности [93]. Комpleксы типа $\{\text{M}[\text{CPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})]\text{Cl}\}_n$ ($\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt}; \text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{OMe}$) получены при взаимодействии дibenзилиденакетоновых производных палладия или платины с замещенными трифенилхлорметанами [82]. Для этих соединений на основании дальних ИК-спектров [$\nu(\text{M}-\text{Cl})=288 \text{ см}^{-1}$] и определения молекулярного веса была предложена димерная структура с Pd_2Cl_2 -мостиковыми фрагментами. Рентгеноструктурное исследование ацетилацетонатных производных показало [83], что соединения Pd и Pt изоструктурны, и что CPh_3 -лиганд η^3 -координирован с атомом металла, т. е. в кристаллическом состоянии комплексы имеют следующее строение:



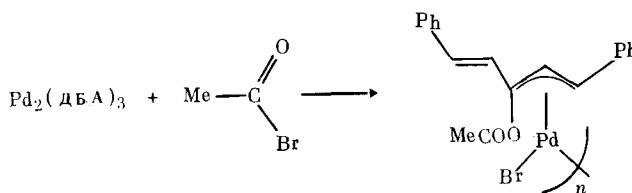
Значение работ [81–83] заключается в том, что полученные в них результаты позволили правильно описать строение аналогичных комплексов никеля, полученных еще в 1966 г. [93].

Интересные структурные типы η^3 -комплексов описаны в работах [84–86]. Взаимодействие ДБА-комплексов палладия и платины с фенилзамещенными циклопропенилийбромидами привело к образованию плохо растворимых комплексов типа $[\text{M}_3(\text{C}_3\text{R}^1\text{R}^2)_2\text{Br}]$, которые вступают в реакции, типичные для комплексов с мостиковыми M_2Cl_2 -фрагментами [86]. Рентгеноструктурное исследование было проведено для $\text{Pd}_3[\text{C}_3\text{Ph}(n\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2]_2(\text{acac})_2$. Структура может быть описана [85] как две палладиацикlobутенильные «единицы» $\{(acac)\text{Pd}(\text{C}_3\text{R}^1\text{R}^2)^2\}$, каждая из которых связана с третьим атомом палладия по η^3 -типу:



Таким образом, в процессе реакции произошел разрыв связи С—С в циклопропенилиевом кольце; в случае несимметрично замещенного фенилди-(4-метоксифенил)циклопропенилийбромида преимущественно разрывается связь $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{C}-\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe}$.

Еще один необычный η^3 -комплекс получен [94] при взаимодействии $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3$ с ацетилбромидом:



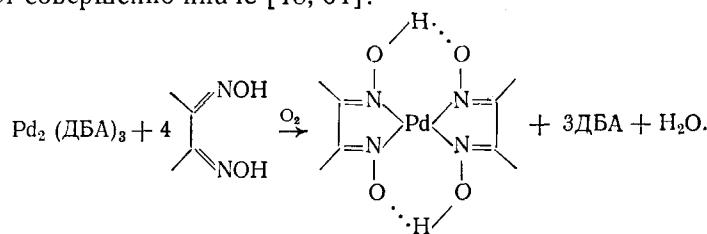
При обработке этого комплекса водным NaOH регенерируется исходный $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3$; взаимодействие с β -дикетонатами таллия или циклооктадиеном-1,5 в присутствии AgPF_6 приводит к продуктам расщепления μ -бромидных мостиков и образованию мономерных $[(\text{PhCH}=\text{CHC}(\text{OCOMe})\text{C}_2\text{H}_2\text{Ph})\text{Pd}(\text{acac})]$ или $\{[\text{PhCH}=\text{CHC}(\text{OCOMe})\text{C}_2\text{H}_2\text{Ph}]\text{Pd}(\text{COD})\}\text{PF}_6$.

Образование π -аллильного лиганда может быть представлено как атака MeCO^+ по атому кислорода карбонильной группы ДБА; сходный процесс образования аллильных комплексов железа при взаимодействии $\text{MeCO}^+\text{BF}_4^-$ с $\text{Fe}[\text{RCH}=\text{CHC}(\text{O})\text{R}'](\text{CO})_4$ описан в работе [95].

2. Прочие реакции ДБА-комплексов палладия и платины

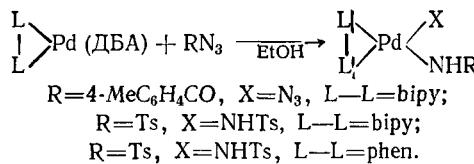
Некоторые из реакций, которые обсуждаются в этой главе, упоминались ранее. Это процессы полного вытеснения ДБА фосфинами [16, 28], частичного замещения бипиридилом и фенантролином [18, 21], а также фосфинами и арсинами [16]. Ниже будут рассмотрены превращения ДБА-производных, главным образом, палладия, также протекающие с полным или частичным вытеснением ДБА и приводящие к образованию различных комплексов палладия, синтез которых другими способами в ряде случаев затруднителен или невозможен. Общей чертой реакций, рассматриваемых ниже, является окисление атома металла (в частности, палладия) с образованием производных $\text{Pd}(\text{II})$, т. е. эти процессы являются, по существу, реакциями окислительного присоединения к низковалентному комплексу палладия. Однако специфика ДБА-комплексов и в данном случае привела к неожиданным результатам. Известно, например, что окисление трифенилфосфиновых комплексов нульвалентных никеля, палладия и платины кислородом приводит к образованию пероксопроизводных этих металлов [96]. Дибензилиденакетоновое производное палладия в этих условиях не образует пероксокомплексов; окисление $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3$ кислородом в присутствии *bipy* привело к (бипиридили)дигидроксопалладию [18, 64] и формальдегиду. Образование формальдегида в этой реакции предполагает промежуточное образование (бипиридили)пероксопалладия, который восстанавливается метанолом в дигидроксокомплекс. Интересно, что окисление $(\text{bipy})\text{Pd}(\text{ДБА})$ действием 7%-ной H_2O_2 в метаноле также приводит к (бипиридили)дигидроксопалладию [64].

Окисление $\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3$ кислородом в присутствии диметилглиоксимиа протекает совершенно иначе [18, 64]:



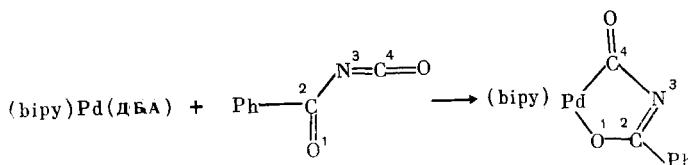
Весь кислород количественно расходуется на превращение оксимного водорода в воду; аналогичные реакции наблюдаются в случае ацетил-ацетона и 8-гидроксихинолина [64].

Взаимодействие $(L-L)Pd(\text{ДБА})$ ($L-L=bipy, phen$) с ароил- или тозилазидами протекает с вытеснением ДБА-лигандов и образованием амидных производных палладия(II) [97]:



В качестве побочного продукта образуются комплексы типа $(L-L)Pd(N_3)_2$, идентифицированные методом ИК-спектроскопии. При проведении реакции в метаноле вместо этанола количество побочного продукта увеличивается.

Бензоилизоцианат реагирует с $(bipy)Pd(\text{ДБА})$ совершенно по другому маршруту — образуется металлооксазолиновый цикл за счет 1,4-присоединения $Pd(0)$ к гетеродиеновой системе [98]:



Аналогичный палладиотиазолиновый комплекс образуется при взаимодействии $(bipy)Pd(\text{ДБА})$ с тиобензоилизоцианатом [98]. Это же соединение получено с количественным выходом при реакции $(bipy)Pd(\text{ДБА})$ с 2-фенилтиазолин-4,5-дионом [98]. В ходе реакции энергично выделяется CO ; авторы [98] предположили, что первоначально образуется палладиотиазиновое производное, которое элиминирует окись углерода и превращается в палладиотиазолиновый комплекс. Однако в этих же условиях биацетилильное производное дibenзилиденакетон-палладия реагирует с фенилтиазолин-4,5-дионом без элиминирования CO . В результате палладиотиазолиновый комплекс выделен с выходом 76%. Этот комплекс не элиминирует CO даже при нагревании.

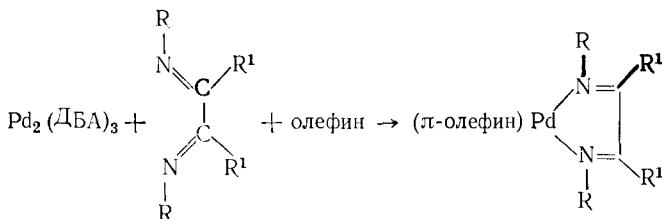
В серии работ [100–106] дibenзилиденакетоновые комплексы были использованы для получения различных σ -производных палладия и платины⁷. О синтезе σ -фенильных комплексов палладия с пространственно затрудненными феноксильными группами по методу Рeутова–Соколова (см. [108]); получение σ -палладированных комплексов с использованием $Pd(\text{ДБА})_3$ описано в работах [109–115].

Во всех перечисленных выше реакциях этого раздела имело место окислительное присоединение различных субстратов к $Pd(0)$ с образованием производных $Pd(\text{II})$. Имеются две работы, в которых ДБА-соединения $Pd(0)$ реагируют либо без изменения формальной степени окисления палладия [114], либо с образованием производных формально одновалентного палладия [115].

Авторы [114] при получении комплексов палладия с 1,4-диазабутадиенами использовали в качестве исходных соединений $Pd_2(\text{ДБА})_3$, $Pd_3(\text{ТВАА})_3$ и синтезированный ими $Pd_3(\text{TTAA})_3$ (TTAA — тритолуиденациетилацетон). Однако им не удалось выделить ожидаемые комплексы типа $(1,4\text{-диазабутадиен})Pd(\text{ДБА})$, так как они оказались слишком нестабильны. По мнению авторов [114] причина нестабильности подобных соединений заключается в несбалансированности электроно-донорных и электроноакцепторных свойств 1,4-диазабутадиена и ДБА. В то время как первый является сильным σ -донором, π -акцепторных

⁷ Более подробно см. обзор [107].

свойств ДБА явно недостаточно для того, чтобы уменьшить электронную плотность на атоме металла. Для стабилизации комплексов необходимо либо использовать менее основные диазабутадиены, либо применять лиганды более π -акцепторные, чем дифенилиденацетон. Следовательно, принцип подбора лигандов должен быть приблизительно такой же, как при синтезе π -олефиновых комплексов Pd(0), исходя из $Pd_2(\text{ДБА})_3$ (см. выше). Действительно, введение сильных электроноакцепторных заместителей в молекулу 1,4-дифенилдиазабутадиена привело к образованию стабильного соединения Pd(0). С другой стороны, использование в качестве сореагентов электроноакцепторных олефинов [тетрацианэтилен (TCNE), малеиновый ангидрид (МА), диметилфумарат (DMF) и диэтилфумарат (DEF)] позволило получить олефин-диазабутадиеновые комплексы Pd(0) с более основными диазабутадиенами:



$R = m\text{-}p\text{рет}\text{-}Bu$, $R^1 = H$, олефин = TCNE; $R = m\text{-}p\text{рет}\text{-}Bu$, $R^1 = H$, олефин = MA;
 $R = i\text{зо-}Pr$, $R^1 = H$, олефин = MA; $R = \text{цикло-}C_6H_{11}$, $R^1 = H$, олефин = MA;
 $R = \text{цикло-}C_3H_5$, $R^1 = Me$, олефин = DMF; $R = 4\text{-MeOC}_6H_4$, $R^1 = H$, олефин = DMF
 $R = 4\text{-MeOC}_6H_4$, $R^1 = H$, олефин = DEF; $R = m\text{-}p\text{рет}\text{-}Bu$, $R^1 = H$, олефин = DMF
 $R = m\text{-}p\text{рет}\text{-}Bu$, $R^1 = H$, олефин = DEF; $R = i\text{зо-}Pr_2CH$, $R^1 = H$, олефин = DMF

Если сравнить эти данные с данными табл. 4, то можно сделать вывод, что по своим σ -донорным свойствам все использованные диазабутадиены превосходят такие сильные σ -доноры, как trimетил- и трифенилфосфиты, и напоминают тетраметилэтилендиамин.

Взаимодействие $Pd_2(\text{ДБА})_3$ с избытком MeNC приводит к образованию стабильных в отсутствие воздуха растворов, которые при действии иода дают производные Pd(II) — $(\text{MeNC})_2PdI_2$. Сделан вывод, что система $Pd_2(\text{ДБА})_3/\text{MeNC}$ является синтетическим эквивалентом частиц $Pd(\text{MeNC})_x$. Действительно, взаимодействие $Pd_2(\text{ДБА})_3$ и метилизоцианида с $[(\text{MeNC})_4Pd](\text{PF}_6)_2$ дает с хорошим выходом димерные комплексы $Pd(I)$ [115].

Аналогичные димеры, содержащие связи Pd—Pd, Pd—Pt и Pd—Mn, получены в работах [116, 117].

VI. ПРИМЕНЕНИЕ ДБА-КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В последнее время ДБА-комpleксы, особенно комплексы палладия, интенсивно изучаются в качестве катализаторов самых различных реакций. В табл. 5 сделана попытка систематизировать эти работы.

Из примеров, приведенных в таблице, можно сделать заключение о том, что катализ ДБА-комплексами палладия, по существу, мало чем отличается от катализа другими комплексами Pd(0) [160, 161], однако легкая доступность ДБА-производных и простота работы с ними делают использование этих катализаторов более предпочтительным.

* * *

Основное количество работ по химии и установлению строения ДБА-комплексов переходных металлов выполнено в период 1971–1974 гг., дальнейшие публикации относились, главным образом, к использованию этих соединений как реагентов, катализаторов и т. п. В настоящее время ДБА-производные палладия и платины прочно вошли в

Таблица 5

Использование дифенилдиеноновых комплексов палладия в качестве катализаторов

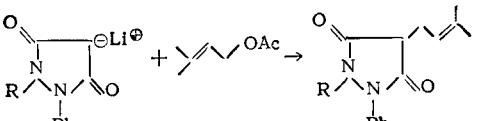
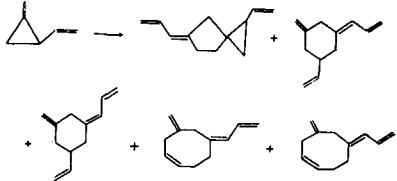
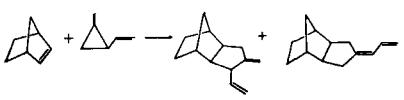
Процесс	Катализатор	Ссылки
	Pd ₂ (ДБА) ₃ ·CHCl ₃	[118]
$\text{PhC}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{PhCH}=\text{CH}_2$	Pd ₂ (ДБА) ₃ ·PhC≡CH	[119, 120]
$\text{R}^1\text{CH}=\text{C}(\text{R}^2)\text{CHR}^3\text{OAc} + \text{Nu}^\ominus \rightarrow \text{R}^1\text{CH}=\text{C}(\text{R}^2)\text{CHR}^3\text{Nu} +$ $+ \text{R}^1(\text{Nu})\text{CH}(\text{R}^2)=\text{CHR}^3; \text{Nu}^\ominus = \text{CH}(\text{COOMe})_2, \text{C}_5\text{H}_5^\ominus$	Pd(ДБА) ₂ ·DPPE	[121]
$\text{RC(O)LI}=\text{CHR}^1 + \text{OAc} \rightarrow \text{RC(O)CH} \begin{cases} \diagup \\ \diagdown \\ \text{R}^1 \end{cases} \text{OAc}$	Pd ₂ (ДБА) ₃ ·DPPE	[122]
	Pd ₂ (ДБА) ₃	[123]
$\text{R}^1\text{C(O)} \begin{cases} \diagup \\ \diagdown \end{cases} \text{C(O)R}^2 + \text{OZ} \rightarrow \text{R}^1\text{C} \begin{cases} \diagup \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \text{CR}^2 \end{cases} \text{OZ}$ Z=Me, PhCH ₂ , Ac, Ph	Pd(ДБА) ₂ ·DIOP	[124]
$\text{R}^1\text{CH}=\text{CHOR}^2 + \text{CH}_2=\text{CHCOOR} \rightarrow \text{R}^1\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOR}$	Pd ₂ (ДБА) ₃ ·CHCl ₃ ·L L=PPh ₃ , DPPE	[125]
$\text{CH}_2=\text{CH} + \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{R} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$	Pd ₂ (ДБА) ₃ ·CHCl ₃	[126]
	Pd(ДБА) ₂ ·PR ₃	[127]
	Pd(ДБА) ₂ ·PR ₃	[127]
$\text{PhCH(Me)Br} \rightarrow \text{PhCH(Me)CH(Me)Ph}$	R ₄ N [Pd(OH) ДБА ₂]	[128]
$\text{ArCH}_2\text{X} + \text{CO} \rightarrow \text{ArMe} + \text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{Ar}$	Pd(ДБА) ₂	[129]
$\text{R}^1\text{CH}=\text{CHCOOR}' \xrightarrow{-\text{CO}_2} \text{R}^1\text{CH}=\text{CHCOOR}'$	Pd ₂ (ДБА) ₃ ·PR ₃	[130]
$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	Pd ₂ (ДБА) ₃	[131]
$\text{R}-\text{C}(=\text{N})-\text{R}^1 + \text{CO} \rightarrow \text{R}-\text{C}(=\text{NCO})-\text{R}^1$	Pd(ДБА) ₂	[132]
$\text{R}-\text{C}(=\text{C})-\text{R} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{R}-\text{C}(=\text{C})-\text{CO}_2\text{R} + \text{R}-\text{C}(=\text{C})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$	Pd(ДБА) ₂ ·PR ₃	[133]

Таблица 5 (продолжение).

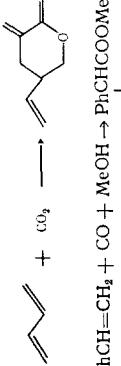
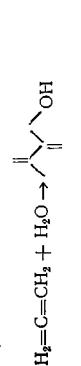
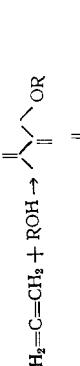
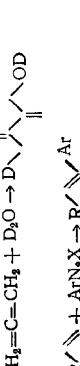
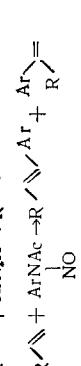
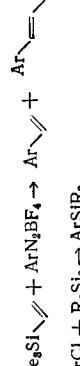
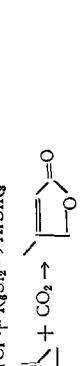
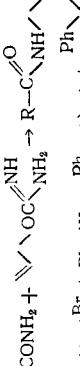
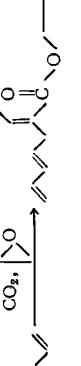
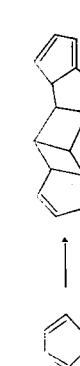
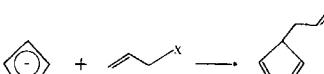
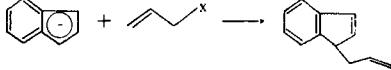
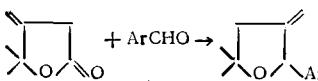
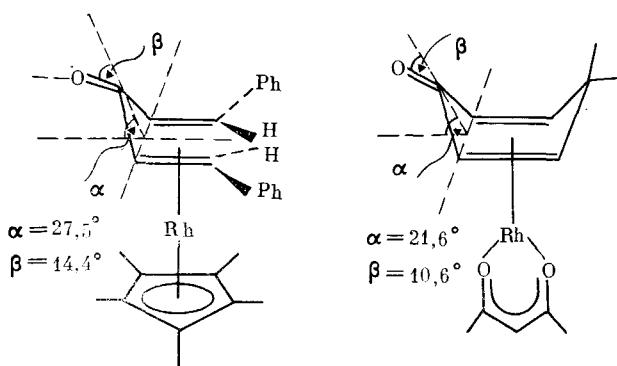
Процесс	Катализатор	Ссылки
	Pd ₂ (ДБА) ₃	[134]
RHCH=CH ₂ + CO + MeOH → PhCHCOOMe 	Pd ₂ (ДБА) ₃	[135]
	Pd ₂ (ДБА) ₃	[136]
CH ₂ =C=CH ₂ + H ₂ O → 	Pd(ДБА) ₂ ·PR ₃	[137]
CH ₂ =C=CH ₂ + ROH → 	Pd(ДБА) ₂ ·PR ₃	[137]
CH ₂ =C=CH ₂ + D ₂ O → 	Pd(ДБА) ₂ ·PR ₃	[138—140]
R' ≈ + ArNaX → R' ≈ Ar R' ≈ + ArNaC ≈ R → ≈ Ar + 	Pd(ДБА) ₂	[141]
ArCl + R ₃ Si ₂ → ArSiR ₃ 	Pd(ДБА) ₂ ·PPPh ₃	[142]
Me ₃ Si ₂ → Ar ≈ + ArN ₂ BF ₄ → Ar ≈ + Ar ≈ SiMe ₃ + 	Pd(ДБА) ₂ ·MeCN	[143, 144]
	Pd(ДБА) ₂ ·PPPh ₃	[145]
RCH=CH(COO _{Me}) ₂ → 	Pd ₂ (ДБА) ₃ ·CHCl ₃ , PPh ₃	[146]
RCH=CH(COO _{Me}) ₂ → 	Pd(ДБА) ₂ ·DPPE	[147]
	Pd ₂ (ДБА) ₃ ·CHCl ₃ , PR ₃	[148]
	Pd(ДБА) ₂ ·DPPE	[149]
RCONH ₂ + 	Pd(ДБА) ₂ ·DPPE	[150]
	Pb ₂ (ДБА) ₃	[151]
	Pd ₂ (ДБА) ₃ ·diphos	[152]
	Pd ₂ (ДБА) ₃	[153]
	Pd ₂ (ДБА) ₃	[154]

Таблица 5 (окончание)

Процесс	Катализатор	Ссылки
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} \text{COOMe} + \text{HCOONH}_4 \rightarrow \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$	$\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3 \cdot \text{PR}_3$	[155]
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}^2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{OCOMe} \\ \\ \text{R}^1 \end{array} \xrightarrow[\text{MeOH}]{\text{CO}} \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}^1 \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{COOMe} \end{array}$	$\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3 \cdot \text{PPh}_3$	[156]
	$\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3$	[157]
		
	$\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3$	[158]
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{HCOOH/NEt}_3} \text{алкены-1}$	$\text{Pd}_2(\text{ДБА})_3 \cdot \text{PBu}_3$	[159]

арсенал препаративной металлорганической химии как высокореакционноспособные исходные соединения, пригодные для синтеза самых разнообразных классов Pd- и Pt-органических соединений. Однако молекула ДБА в металлорганической химии может представлять интерес не только в качестве олефинового или диенонового лиганда как такового, но и как модельный структурный фрагмент ряда более сложных органических молекул других классов. Так, в работе [162] указано, что в качестве своеобразных «замкнутых» аналогов ДБА-комплексов типа $(\text{ДБА})\text{RhC}_5\text{Me}_5$ [26] могут рассматриваться комплексы металлов с семихиноидными π -лигандами типа:



Правомерность такой аналогии подтверждена наблюдающимся значительным сходством углов α и β , характеризующих конформационные изменения диеноновой системы в результате π -координации двойных связей с атомом переходного металла [162].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Takahashi Y., Ito Ts., Sakai S., Ishii Y.*//Chem. Commun. 1970. P. 1065.
2. *Moseley K., Maitlis P. M.*//Ibid. 1971. P. 982.
3. *Koerner von Gustorf E., Grevels F. W., Krüger C. et al.*//Z. Naturforsch. 1972. B. 27b. S. 392.
4. *Iarr R. G., Parizer R. J.*//Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 711.

5. Murrel J. The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules L.: Methuen; N. Y.: Wiley, 1963.
6. Paspareev E., Kojucharova A. // Monatsh. Chem. 1969. B. 100. S. 1213.
7. Koerner von Gustorf E., Henry M. C., McAdoo D. J. // Lieb. Ann. Chem. 1967. B. 707. S. 190.
- ✓ 8. Херберхольд М. π-Комплексы металлов. Комплексы с моноолефиновыми лигандами. М.: Мир, 1975. С. 273.
9. Арбузов Б. А., Юлдашева Л. К., Анонимова И. В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. С. 1485.
10. Hoshi T., Kawashima T., Okubo J. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1986. P. 1147.
11. Bramley R., Le Fevre R. J. // J. Chem. Soc. 1962. P. 56.
12. Катаева Л. М., Катаев Е. Г., Моннафиров Т. Г. // Журн. структур. химии. 1966. Т. 7. С. 226.
13. Арбузов Б. А., Юлдашева Л. К., Анонимова И. В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. С. 1258.
14. Tanaka H., Yamada K., Kawazura H. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1978. P. 231.
15. Bentley J. B., Everard K. B., Maraden R. J. B., Sutton L. E. // J. Chem. Soc. 1949. P. 2957.
16. Cherwinski W. J., Johnson B. F. G., Lewis J. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. P. 1405.
17. Johnson B. F. G., Lewis J., Stephenson G. R., Vichi E. J. S. // Ibid. 1978. P. 369.
18. Ishii Y. // Ann. N. Y. Acad. Sci. 1974. V. 239. P. 114.
19. Mann B. E., Sonoda A., Maitlis P. M. // цит. по J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. P. 169.
20. Cherwinski W. J., Johnson B. F. G., Lewis J. // J. Organometal. Chem. 1973. V. 52. P. C61.
21. Ukai T., Kawazura H., Ishii Y. // Ibid. 1974. V. 65. P. 253.
22. Alcock N. W., Herron N., Kemp T. J., Shoppee C. W. // Chem. Communns. 1975. P. 785.
23. Alcock N. W., Meester P., Komp T. J. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1979. P. 921.
24. Alcock N. W., Meester P. // Acta Cryst. 1979. V. B35. P. 609.
25. Lee H. B., Maitlis P. M. // J. Organometal. Chem. 1973. V. 57. P. C87.
26. Ibers J. A., Maitlis P. M. // Ibid. 1974. V. 73. P. 389.
27. Mazza M. C., Pierpont C. G. // Inorg. Chem. 1973. V. 12. P. 2955.
28. Mazza M. C., Pierpont C. G. // Chem. Communns. 1973. P. 207.
29. Pierpont C. G., Mazza M. C. // Inorg. Chem. 1974. V. 13. P. 1891.
30. Pierpont C. G., Buchanan R. M., Downs H. H. // J. Organometal. Chem. 1977. V. 124. P. 103.
31. Kawazura H., Tanaka H., Yamada K. et al. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1978. V. 51. P. 3466.
32. Tanaka H., Kawazura H. // Ibid. 1979. V. 52. P. 2815.
33. Tanaka H., Kawazura H. // Ibid. 1980. V. 53. P. 1743.
34. Rosch N., Hoffmann R. // Inorg. Chem. 1974. V. 13. P. 2656.
35. Malatesta L., Angloletta M. // J. Chem. Soc. 1957. P. 1186.
36. Keasey A., Mann B. E., Yates A., Maitlis P. M. // J. Organometal. Chem. 1978. V. 152. P. 117.
37. Moseley K., Maitlis P. M. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. P. 169.
38. Mazza M. C., Pierpont C. G. // Inorg. Chem. 1973. V. 12. P. 2955.
39. Ishii Y., Hasegawa S., Kimura S., Itoh K. // J. Organometal. Chem. 1974. V. 73. P. 411.
40. Howell J. A. S., Johnson B. F. G., Josly P. L. // Ibid. 1972. V. 39. P. 329.
41. Barton D. H. R., Gunalilaka A. A. L., Makanishi T. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1976. P. 821.
42. Scholes G., Graham C. R., Brookhart M. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 5665.
43. Paquette J. A., Photis J. M., Ewing G. D. // Ibid. 1975. V. 97. P. 3358.
44. Brookhart M., Nelson G. O., Scholes G., Watson R. A. // Chem. Communns. 1976. P. 195.
45. Cardacci G., Concetti G. // J. Organometal. Chem. 1975. V. 90. P. 49.
46. Vessieres A., Dixneuf P. // Tetrahedron Lett. 1974. P. 1499.
47. Vessieres A., Dixneuf P. // J. Organometal. Chem. 1976. V. 108. P. C5.
48. Gillard R. D., Heaton B. T., Pilbrow M. F. // J. Chem. Soc. A. 1970. P. 353.
49. Heaton B. T., McCaffrey D. J. A. // J. Organometal. Chem. 1972. V. 43. P. 437.
50. Parshall G. W., Wilkinson G. // Inorg. Chem. 1962. V. 4. P. 987.
51. Fong C. W., Kitching W. // Austral. J. Chem. 1969. V. 22. P. 477.
52. Practorius P., Korn F. // Ber. 1910. B. 43. S. 2744.
53. Stobbe H., Färber E. // Ibid. 1925. B. 58. S. 1548.
54. Shoppee C. W., Wang Y.-S., Sternhell S., Brophy G. C. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1976. P. 1880.
55. Shoppee C. W., Henderson G. N. // Chem. Communns. 1974. P. 561.
56. Rubezhov A. Z. // Tetrahedron Lett. 1977. P. 2189.
57. Boyer M. // Compt. rend. C. 1966. V. 263. P. 1072.
58. Gasals P. F. // Bull. Soc. chim. France. 1963. P. 253.
59. Gasals P. F. // Ibid. 1963. P. 264.
60. Rubezhov A. Z., Gubin S. P. // Adv. Organometal. Chem. 1972. V. 10. P. 347.
61. Ashcroft S. J., Maddock A., Beech G. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. P. 462.
- ✓ 62. Херберхольд М. π-Комплексы металлов. Комплексы с моноолефиновыми лигандами. М.: Мир, 1975. С. 136.
63. Ito Ts., Takahashi Y., Ishii Y. // Chem. Communns. 1972. P. 629.
64. Ito Ts., Hasegawa S., Takahashi Y., Ishii Y. // J. Organometal. Chem. 1974. V. 73. P. 401.

65. Tsuji J.//*Ibid.* 1986. V. 300. P. 281.
66. Randrup J. B., Immergut E. H.//*Polymer Handbook*. N. Y.: Intersci., 1966. P. 11.
67. Maitlis P. M.//*The Organic Chemistry of Palladium*. V. 1. N. Y.; L.: Acad. Press, 1971.
68. Blamid W. J., Kemmitt R. D. W.//*J. Chem. Soc. A*. 1968. P. 1278.
69. Cook C. D., Wang K. Y.//*Inorg. Chem.* 1971. V. 13. P. 2696.
70. Takahashi S., Hagihara N.//*J. Chem. Soc. Jap. (Pure Chem. Sect.)*. 1967. V. 88. P. 1306.
71. Itoh K., Ueda F., Ishii Y.//*Intern. Conf. Organometal. Chem.*, Kyoto. 1977. 4AO7. P. 62.
72. Itoh K., Ueda F., Hirai K., Ishii Y.//*Chem. Lett.* 1977. P. 877.
73. Green M., Howard J. A. K., Spencer J. L., Stone F. G. A.//*Chem. Communns.* 1975. P. 3.
74. Green M., Howard J. A. K., Spencer J. L., Stone F. G. A.//*Ibid.* 1975. P. 449.
75. Bennet M. A., Robertson G. B., Whip P. O., Yoshida T.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1971. V. 93. P. 3797.
76. Moseley K., Maitlis P. M.//*Chem. Communns.* 1971. P. 1604.
77. Ito Ts., Hasegawa S., Takahashi Y., Ishii Y.//*Ibid.* 1972. P. 629.
78. Рубежов А. З.//*Методы элементоорганической химии. Кобальт, никель, платино-вые металлы*. М.: Наука, 1978. С. 566.
79. Grenoillet P., Neibcker D., Tkatchenko I.//*Inorg. Chern.* 1980. V. 19. P. 3189.
80. Рубежов А. З. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1967.
81. Sonoda A., Mann B. E., Maitlis P. M.//*Chem. Communns.* 1975. P. 208.
82. Mann B. E., Keasey A., Sonoda A., Maitlis P. M.//*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979. P. 338.
83. Sonoda A., Bailey P. M., Maitlis P. M.//*Ibid.* 1979. P. 346.
84. Keasey A., Bailey P. M., Maitlis P. M.//*Chem. Communns.* 1977. P. 178.
85. Bailey P. M., Keasey A., Maitlis P. M.//*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978. P. 1825.
86. Keasey A., Maitlis P. M.//*Ibid.* 1978. P. 1830.
87. King R. B., Fronzaglia A.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1966. V. 88. P. 709.
88. Cotton F. A., Laprade M. D.//*Ibid.* 1968. V. 90. P. 5418.
89. Cotton F. A., Marks T. J.//*Ibid.* 1969. V. 91. P. 1339.
90. Stevens R. R., Shier G. D.//*Organometal. Chem.* 1970. V. 21. P. 495.
91. Roberts J. S., Klabunde K. J.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1977. V. 99. P. 2509.
92. Muetterties E. L., Hirsekorn F. J.//*Ibid.* 1974. V. 96. P. 7920.
93. Wilke G., Schott H.//*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1966. V. 5. P. 583.
94. Sonoda A., Mann B. E., Maitlis P. M.//*J. Organometal. Chem.* 1975. V. 96. P. C16.
95. Nesmeyanov A. N., Rybin L. V., Gubenko N. T. et al.//*Ibid.* 1974. V. 71. P. 271.
96. Otsuka S., Nakamura A., Tatsuno Y.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1969. V. 91. P. 6994.
97. Cenin S., Pizzotti M., Porta F., La Monica G.//*J. Organometal. Chem.* 175. V. 88. P. 237.
98. Hasegawa S., Itoh K., Ishii Y. Inorg. Chem. 1974. V. 13. P. 2675.
99. Sokolov V. I., Bashilov V. V., Reutov O. A.//*J. Organometal. Chem.* 1975. V. 97. P. 299.
100. Троицкая Л. Л., Грандберг А. И., Соколов В. И., Рeutов О. А.//*Докл. АН СССР.* 1976. Т. 228. С. 367.
101. Sokolov V. I., Bashilov V. V., Reutov O. A.//*J. Organometal. Chem.* 1976. V. 111. P. C13.
102. Sokolov V. I., Troitskaya L. L., Reutov O. A.//*Ibid.* 1975. V. 93. P. C11.
103. Sokolov V. I., Bashilov V. V., Musaev A. A., Reutov O. A.//*Ibid.* 1982. V. 225. P. 57.
104. Башилов В. В., Маскаева Э. В., Мусаев А. А. и др.//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1984. С. 1597.
105. Троицкая Л. Л., Соколов В. И., Рeutов О. А.//*Докл. АН СССР.* 1977. Т. 236. С. 371.
106. Bashilov V. V., Maskaeva E. V., Petrovskii P. V., Sokolov V. I.//*J. Organometal. Chem.* 1985. V. 292. P. 89.
107. Башилов В. В., Соколов В. И., Рeutов О. А.//*Изв. АН ССР. Сер. хим.* 1982. С. 2069.
108. Milaeva E. R., Rubezhov A. Z., Prokoфiev A. I. et al.//*J. Organometal. Chem.* 1980. V. 188. Р. C43.
109. Clark P. W., Dyke S. F.//*Ibid.* 1985. V. 281. P. 389.
110. Clark P. W., Dyke S. F.//*Ibid.* 1984. V. 276. P. 421.
111. Abicht H.-P.//*Ibid.* 1986. V. 311. P. 57.
112. McCrindle R., Stephenson D. K., McAlecs A. J., Wilson J. M.//*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986. P. 641.
113. Park S., Hedden D., Rheingold A. L., Roundhill D. M.//*Organometallics.* 1986. V. 5. P. 1305.
114. Covell K. J., Stufkens D. J., Vrieze K.//*Inorg. chim. acta.* 1980. V. 47. P. 67.
115. Boehm J. R., Doonan D. J., Balch A. L./J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 4845.
116. Espinet P., Fornies J., Fortuno C., et al.//*J. Organometal. Chem.* 1986. V. 317. P. 105.
117. Hoskins B. F., Steen R. J., Turney T. W.//*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984. P. 1831.
118. Хуснутдинов Р. И., Докичев В. А., Понефа Ю. О. и др.//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1985. С. 475.
119. Миньков А. И., Еременко Н. К., Ефимов О. А., Пономаренко А. Н.//*А. с. 932692 СССР/Б. И. 1983. № 28.*
120. Миньков А. И., Ефимов О. А., Капшутарь О. В., Еременко Н. К.//*Кинетика и катализ.* 1984. Т. 25. С. 1090.
121. Fiaud J. C., Malleron J. L.//*Tetrahedron Lett.* 1980. V. 21. P. 4437.
122. Fiaud J. C., Malleron J. L.//*Chem. Communns.* 1981. P. 1159.

123. Пат. 2108125 Англия//Organometal. Comp. 1983. V. 43. № 339.
124. Fiaud J. C., Hibon de Gournay A., Zarcheveque M., Kogan H. B./J. Organometal. Chem. 1978. V. 154. P. 175.
125. Tsuji J., Shimizu I., Minami I., Ohashi Y./Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. P. 4809.
126. Balavoine G., Eskenazi C., Guillermot M./Chem. Communns. 1979. P. 1109.
127. Binger P., Germer A./Chem. Ber. 1981. B. 114. S. 3325.
128. Galomb V., Alper H./Chem. Communns. 1983. P. 88.
129. Alper H., Hashem K., Heveling J./Organometallics. 1982. V. 1. P. 775.
130. Пат. 133548. Европа//Organometal. Comp. 1985. V. 46. № 2660.
131. Пат. 4347232. США//Ibid. 1982. V. 41. № 3643.
132. Alper H., Mahatantila C. P./Organometallics. 1982. V. 1. P. 70.
133. Inoue Y., Hibi T., Satake M., Hashimoto H./Chem. Communns. 1979. P. 982.
134. Пат. 3317013. ФРГ//Organometal. Comp. 1985. V. 46. № 368.
135. Пат. 74866 (1983). Европа//Ibid. 1983. V. 42. № 3278.
136. Пат. 2459075 (1981). Франция//Ibid. 1981. V. 39. № 1025.
137. Inoue Y., Ohtsuka Y., Hashimoto H./Bull. Chem. Soc. Jap. 1984. V. 57. P. 3345.
138. Kikukawa K., Matsuda T./Chem. Lett. 1977. P. 159.
139. Kikukawa K., Nagira K., Terao N. et al./Bull. Chem. Soc. Jap. 1979. V. 52. P. 2609.
140. Kikukawa K., Nagira K., Wada F., Matsuda T./Tetrahedron. 1981. V. 37. P. 31.
141. Kikukawa K., Naritomi M., He G.-X. et al./J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 299.
142. Kikukawa K., Ikenaga K., Nonn K. et al./J. Organometal. Chem. 1984. V. 270. P. 277.
143. Пат. 57858 Европа//Organometal. Comp. 1982. V. 41. № 2324.
144. Пат. 4363925 США//Ibid. 1983. V. 42. № 1831.
145. Пат. 3403793 ФРГ//Ibid. 1985. V. 47. № 2625.
146. Minami I., Yuhara M., Shimizu I., Tsuji J./Chem. Communns. 1986. P. 118.
147. Ahmar M., Cazes B., Gore J./Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. P. 3795.
148. Shimizu I., Ohashi Y., Tsuji J./Ibid. P. 3825.
149. RajanBabu T. V./J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 3642.
150. Inoue Y., Taguchi M., Hashimoto H./Bull. Chem. Soc. Jap. 1985. V. 58. P. 2721.
151. Касаткин А. Н., Кулик А. Н./Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. С. 2527.
152. Balme G., Fournet G., Gore J./Tetrahedron Lett. 1986. V. 27. P. 3855.
153. Behr A., Kanne U./J. Organometal. Chem. 1986. V. 309. P. 215.
154. Behr A., Keim W./Angew. Chem. 1985. B. 97. S. 326.
155. Tsuji J., Sugiura T., Yuhara M., Minami I./Chem. Communns. 1986. P. 922.
156. Tsuji J., Sugiura T., Minami I./Tetrahedron Lett. 1986. V. 27. P. 731.
157. Fiaud J.-C., Denner B., Malleron J.-L./J. Organometal. Chem. 1985. V. 291. P. 393.
158. Inoue Y., Ajika S., Toyofuka M. et al./J. Mol. Catal. 1985. V. 32. P. 91.
159. Tsuji J., Minami I., Shimizu I./Synthesis. 1986. P. 623.
160. Maitlis P. M./The Organic Chemistry of Palladium. V. 2. N. Y.; L: Acad. press, 1971. 216 p.
161. Itoh K. Fundamental Res. Organomet. Chem. Proc. China-Jap.— US Trilateral Seminar. Pekin, June 1980. N. Y.: Beijing, 1982. P. 149.
162. Nikanorov V. A., Rozenberg V. I., Yanovsky A. I. et al./J. Organometal. Chem. 1986. V. 307. P. 363.

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