

УДК 541.571.54 : 541.632

## ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ХЕЛАТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

*Г. В. Панова, Е. Г. Рухадзе и А. П. Теректэев*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1657
II. Получение хелатных соединений в оптически активной форме . . . . .	1658
III. Применение спектрополяриметрии и поляриметрии для изучения хелатных соединений . . . . .	1659
1. Исследование окислительно-восстановительных реакций, рацемизации и реакций замещения в хелатах . . . . .	1659
2. Количественное определение металлов и лигандов в хелатах поляриметрическим методом . . . . .	1660
3. Исследование процессов хелатообразования и природы связей в хелатах . . . . .	1661
4. Изучение явления стереоспецифичности в химии хелатов . . . . .	1661
5. Конфигурация хелатных соединений . . . . .	1664

## I. ВВЕДЕНИЕ

Исключительная чувствительность оптического вращения к различного рода воздействиям (структурные изменения, межмолекулярное взаимодействие и др.), своеобразие свойств оптически активных соединений способствуют широкому распространению исследований этого явления в самых различных областях химии, в частности в химии хелатных \* соединений. Известно, например, что многие сложные процессы, протекающие в живых организмах с участием металлов, включают образование оптически активных соединений.

Оптически активные соединения, для изучения которых может быть использован метод спектрополяриметрии, в последние годы являются объектами многочисленных исследований. Спектрополяриметрический метод долгое время не находил широкого применения из-за отсутствия надежных и доступных приборов. К 1955 г. эта трудность была преодолена выпуском спектрополяриметра Рудольфа<sup>2</sup>. Сравнительно недавно в СССР появились аналогичные приборы отечественного производства<sup>3, 4</sup>.

Основы спектрополяриметрического метода в нашей стране были заложены Чугаевым в начале 1900-х годов, в период окончательного завершения теории строения органических соединений. Чугаев поставил перед собой задачу установления зависимости оптической активности вещества от его химического строения<sup>5</sup>. Тогда было принято связывать оптическую активность с асимметрическим атомом углерода.

Оптическая активность не есть свойство отдельного атома, а представляет собой свойство асимметрической молекулы в целом. Благодаря несимметричному расположению лигандов вокруг центрального атома металла были расщеплены на оптические антиподы хелатные соединения

\* Мы называем «хелатными» металлоциклические комплексные соединения, в которых природа связей металл — лиганд может быть различна. Подробнее о номенклатуре см.<sup>1</sup>.

никеля  $[\text{Ni } 3 \text{ dipy}]X_2 \cdot y \text{ H}_2\text{O}$  (dipy — дипиридил) <sup>6</sup>, кобальта ( $3^+$ ) с основаниями Шиффа 1,8-диамино-3,6-дитиаоктана и др. <sup>7-11</sup>, рутения  $[\text{Rn } 3 \text{ dipy}]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  <sup>12</sup>, осмия  $[\text{OsCl}_2 \cdot 2 \text{ dipy}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  <sup>13</sup>  $\text{Fe}^{3+}$  с 8-( $\alpha$ -пиридилметиленамино)-хинолином <sup>14</sup>, цинка с 8-хинолин-5-сульфокислотой <sup>15</sup>, хрома <sup>16</sup>, платины <sup>17, 18</sup> и многие другие.

В настоящее время синтезировано и изучено большое число оптически активных хелатных соединений, проявляющих вращающую способность или за счет оптически активного лиганда, или благодаря асимметрии молекулы в целом, или из-за совместного влияния этих двух факторов.

Поскольку обобщающие работы по оптически активным хелатным соединениям охватывают в основном материал до 1958 г. <sup>19-22</sup>, мы поставили перед собой задачу систематизировать литературу по химии оптически активных хелатных соединений главным образом за период 1959—1964 гг., а также остановиться на тех основных задачах и проблемах, которые решаются спектрополяриметрическим методом.

## II. ПОЛУЧЕНИЕ ХЕЛАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ОПТИЧЕСКИ АКТИВНОЙ ФОРМЕ

Проблема получения хелатов в оптически активной форме является первоочередной в химии хелатных соединений. Как уже было отмечено выше, хелатные соединения могут проявлять оптическую активность благодаря наличию в молекуле лиганда, полученного предварительно в оптически активной форме. Но в ряде случаев лиганд может и не содержать асимметрического центра, однако после образования хелата молекула в целом становится асимметричной. Таким образом, возникает необходимость расщепления на антиподы уже готового хелатного соединения. Эта задача наиболее сложна и решение ее непосредственно связано со спецификой и свойствами хелатных соединений.

В основном для расщепления хелатных соединений применяют два метода. Первый метод основан на химическом взаимодействии оптически расщепляющих агентов с молекулами хелата, которые должны быть или ионными или содержать какую-либо функциональную группу. В этом случае расщепление осуществляется через образование диастереоизомеров, которые затем делят дробной кристаллизацией, экстракцией или хроматографией. В качестве оптически активных расщепляющих агентов наиболее широко используются винная кислота, <sup>23, 24</sup> *d*-нитрокамфора <sup>16</sup> *d*-антимонилтарtrat <sup>13, 14, 25</sup>, *d*-арсенилтарtrat <sup>26</sup> и др.

Расщепление некоторых ионных хелатных соединений (например, *трис*-1,10-фенантролин- $\text{Ru}^{2+}$  перхлората) удается осуществить благодаря различной растворимости их антиподов в присутствии оптически активных добавок (*d*-бромкамфорсульфоната) <sup>27, 28</sup>. В последнее время для расщепления ионных хелатов успешно применяют также оптически активные хелатные соединения <sup>29-32</sup>.

Второй метод расщепления, применимый, главным образом, к соединениям «нейтральным», т. е. не ионным и не содержащим функциональных групп, основан на селективной адсорбции хелатов на кварце, крахмале, лактозе и других адсорбентах. Успешно было выполнено газохроматографическое расщепление *d*, *l*-Cr(HFA) (HFA-фторпроизводное ацетилацетона) на *d*-кварце <sup>33</sup>.

Хелатные соединения меди и никеля с  $\beta$ -кетимидами расщеплены посредством хроматографии на *d*-лактозе <sup>34</sup>. Использование того же адсорбента дало положительный результат при расщеплении *бис* (ацетилацетон) пропилендиимин-оксованадия <sup>35</sup>. Для расщепления ацетилацетонатов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Co}^{3+}$  помимо *d*-кварца может быть применена окись

алюминия, обработанная *d*-винной кислотой<sup>36</sup>. Интересна работа Феррони и Цини<sup>37</sup>, которые применили для расщепления *бис*(бензоилацетонат)- $\text{Fe}^{2+}$  кристаллы *d*- и *l*-хлората натрия.

В последнее время селективная адсорбция используется и при расщеплении ионных хелатов. Так, Дуайр с сотрудниками, изучая соединения типа  $[\text{Co}(\pm)\text{pn}_2\text{en}]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Co}(\pm)\text{pnen}_2]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Co}(\pm)\text{pn}]\text{Cl}_3$  и другие, расщепили их на колонке с целлюлозой (en — этилендиамин, pn — пропилендиамин)<sup>38, 39</sup>.

Не менее интересны также и другие методы и средства, которые оказываются эффективными для расщепления хелатов. Харада и Фокс<sup>70</sup> расщепили медный комплекс аспарагиновой кислоты посредством внесения затравки оптически активного хелата. Не менее интересны данные по расщеплению хелатов путем диффузии в молекулярно асимметрические жидкости<sup>41</sup>.

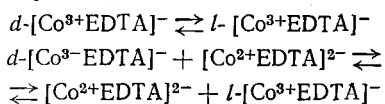
Естественно, что поиски новых средств и методов расщепления хелатных соединений, особенно изыскание новых адсорбентов, заслуживают пристального внимания.

### III. ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОПОЛЯРИМЕТРИИ И ПОЛЯРИМЕТРИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ХЕЛАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

#### 1. Исследование окислительно-восстановительных реакций, рацемизации и реакций замещения в хелатах

Измерение скорости изменения оптического вращения использовали Дуайр и Гарфас<sup>42</sup> для изучения динамического равновесия между окисленной и восстановленной формами ионов  $\text{Os}(\text{dipy})_3^{2+}$  и  $\text{Os}(\text{dipy})_3^{3+}$ . Эти работы продолжили и уточнили Эйхлер и Вааль<sup>43</sup>, которые изучили скорости реакций электронного обмена между  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$  —  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$  (phen — фенантролин) и  $\text{Os}(\text{dipy})_3^{2+}$  —  $\text{Os}(\text{dipy})_3^{3+}$  по изменению оптического вращения и методом изотопных индикаторов.

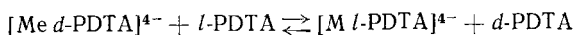
Дуайр и Саргесон<sup>44</sup> сообщили об измерении скорости электронного переноса по изменению дисперсии вращения системы  $\text{Co en}_3^{2+}$  —  $\text{Co en}_3^{3+}$ . Детальное исследование скоростей электронного переноса провели Им и Буш<sup>45, 46</sup>, которые подразделили рассматриваемые системы на две категории. К первой относятся системы, в которых при электронном переносе абсолютная конфигурация не сохраняется. В качестве примера была изучена рацемизация этилендиаминтетраацетатакобальтата ( $3^+$ ) в зависимости от температуры, pH и концентрации. Гексадентатный комплекс *d*  $[\text{Co}^{3+} \text{ EDTA}]^-$  (EDTA — этилендиаминтетрауксусная кислота) рацемизуется при 100, 90, 85, 74° и рацемизация катализируется ионами  $[\text{Co}^{2+} \text{ EDTA}]^{2-}$ . Таким образом, здесь имеют место два процесса:



Ко второй категории авторы относят системы, в которых сохраняется абсолютная конфигурация при рацемизации (например, в случае 1,2-пропилендиаминтетраацетата- $\text{Co}^{3+}$ ).

За счет протекания окислительно-восстановительной реакции происходит рацемизация комплексного иона  $[\text{Co en}_3]^{3+}$  в присутствии активированного угля<sup>47</sup>. Используя реакцию электронного обмена и различную растворимость диастереоизомеров *трис*-(этилендиамин)  $\text{Co}^{3+}$  иона, Буш значительно повысил выход расщепления указанного иона<sup>48</sup>.

Спектрополяриметрический метод был успешно использован также для измерения скорости обмена свободного лиганда [1,2-пропилендиаминтетрауксусной кислоты (PDТА)] с его комплексным соединением<sup>49</sup>:



(M=Cu, Ni, Co и др.). Очевидно, что вращение падает до нуля, когда в реакцию обмена вступит половина лиганда.

С проблемой электронного обмена и обмена лигандов в хелатных соединениях связан вопрос о рацемизации. Одной из причин рацемизации хелатных соединений является протекание окислительно-восстановительных реакций. Это явление довольно подробно рассмотрено в монографии Льюиса и Уилкинса<sup>22</sup> и в ряде последних работ. Установлено, что рацемизация некоторых соединений [цис-хлоракво-бис(этилендиамин)-Co<sup>5+</sup><sup>50, 51</sup>, [цис-диоксалатодиакво-хромата(3+)<sup>52</sup>] происходит благодаря изомеризации оптически активного цис-соединения в симметричное транс-соединение. В других случаях рацемизация обусловлена диссоциацией хелата. Например, катион трис(ацетилацетонато)-кремния рацемизуется в результате деструкции путем гидролиза<sup>53</sup>. Диссоциация является причиной рацемизации многочисленных никелевых хелатов с фенантролином и дипиридилем<sup>26, 44–56</sup>. Браун и Ингольд<sup>57</sup> использовали поляриметрию для изучения кинетики замещения хлор-ионов в цис-дихлор-бис-этилендиамин-Co<sup>3+</sup> ионе.

Существенным является вопрос о поведении хелатных соединений в различных химических реакциях, в частности в реакциях замещения. В ряде случаев спектрополяриметрия позволяет установить, происходит ли реакция с самими хелатами, или со свободными лигандами, освобождающимися в результате диссоциации хелата. Исследование реакций бромирования и диазосочетания оптически активных мышьяково (4+)-катехиновых хелатов<sup>58</sup> показало, что не наблюдается заметного изменения оптической активности и конфигурации. Отсюда авторы делают вывод, что реакция происходит с самими хелатами.

При реакциях электрофильного замещения (хлорирование, бромирование, нитрование и др.) оптически активных трис-ацетилацетонатов Cr<sup>3+</sup>, Co<sup>3+</sup> и Rh<sup>3+</sup> также наблюдается сохранение оптической активности<sup>59</sup>. Следовательно, хелатное соединение реагирует как единая ароматическая система, ибо в противном случае после проведения реакций получались бы рацемические продукты.

## 2. Количественное определение металлов и лигандов в хелатах поляриметрическим методом

Использование поляриметрии для количественного определения оптически активных природных продуктов общеизвестно. Однако этот метод может быть также применен и для количественного определения оптически неактивных соединений. В 1957 г. Фригард<sup>60</sup> определял ионы металлов (Ag<sup>1+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) при помощи оптически активного реагента (*d*-винной кислоты). Автор измерял вращение раствора *d*-винной кислоты до и после добавления навески анализируемого вещества, образующего осадок с оптически активным реагентом.

Комплексообразование молибденовой кислоты с малеиновой и винной кислотами, маннитом, сорбитом и другими соединениями было использовано для поляриметрического определения последних в присутствии некоторых других оптически активных соединений<sup>61</sup>.

Хаас и Фабер<sup>62</sup> использовали *d*-винную кислоту для количественного определения молибдена поляриметрическим методом. Способность иона  $\text{Cu}^{2+}$  образовывать комплекс с *l*-(+)-гистидином была применена для спектрополяриметрического определения иона металла и оптически активного лиганда<sup>63</sup>.

### 3. Исследование процессов хелатообразования и природы связей в хелатах

Изучение оптической активности помогает глубже проникнуть в сущность процессов, протекающих при хелатообразовании, проследить очень незначительные изменения в молекулах, которые не могут быть замечены другими методами.

Изучая оптическую вращающую способность *l*-пропилендиамин в присутствии различных количеств ионов металлов ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{+}$ ) можно судить об образовании хелата по изменению вращения. В присутствии ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  оптическая активность *l*-пропилендиамин не меняется, что связано, по-видимому, с отсутствием хелатообразования<sup>64</sup>.

Ларссон<sup>65</sup> использовал поляризацию для исследования некоторых внешне-сферных комплексов *d*-трис-этилендиамин- $\text{Co}^{3+}$ . Хорошо известно, что изменение в составе второй координационной сферы комплексов переходных металлов (сульфат-, хлорид- и др. ионы) не вызывает больших изменений в спектрах поглощения, тогда как оптическое вращение комплексных ионов сильно зависит от природы противоиона. Измеряя оптическое вращение  $d\text{-}[\text{Coen}_3]^{3+}$  в водных растворах при постепенном увеличении концентрации сульфат-, тиосульфат-, фторид-, хлорид- и перхлоратионов, Ларссон обнаружил в первых двух случаях наличие минимума вращения, что указывает на образование внешнесферных комплексов.

Изменение дисперсии вращения было отмечено также при добавлении оптически неактивных ионов к *L*-цис-оксалато-бис-(этилендиамин)- $\text{Co}^{3+}$  и *L*-трис-этилендиамин- $\text{Cr}^{3+}$  ионам<sup>66</sup>. Поляриметрически исследованы условия реакции ортотеллурата *d*-тартрата и установлено, что получается соединение состава 1:1<sup>67</sup>. Поляриметрическое исследование системы  $\text{Th}^{4+}$ -винная кислота привело к выводу об образовании устойчивого хелатного соединения состава 1:1<sup>68</sup>. Аналогичным образом китайские авторы<sup>69</sup> установили существование тартрата кобальта состава 1:1, наблюдая изменение вращательной способности, коэффициента поглощения, и рефракции системы.

Изучение оптической активности помогает решить вопрос о природе связей в хелатных соединениях<sup>70</sup>. Так, например, неудачная попытка расщепить соли триоксалатомарганца и железа<sup>71</sup> может быть объяснена тем, что у нерасщепляемых хелатных соединений связи между металлом и координированными группами — ионные. У соединений, которые можно получить в оптически активной форме, эти связи ковалентные.

### 4. Изучение явления стереоспецифичности в химии хелатов

При изучении оптически активных хелатных соединений было обнаружено явление стереоспецифичности. Этот вопрос рассматривается в некоторых монографиях<sup>20–22</sup> и обзорных работах<sup>72–76</sup>.

Проблема стереоспецифичности сопрягается с химией смешанных хелатных соединений, где вокруг центрального атома металла коор-

динируются различные лиганды. Смешанное хелатообразование является довольно распространенным среди ионных хелатов и нет необходимости специально останавливаться на этом<sup>77-80</sup>. Можно отметить, что смешанные *трис*-бидентатные хелатные соединения могут быть получены тремя методами: или путем прибавления лигандов к *бис*- или монохелату, или замещением лигандов в *трис*-хелатах, или прямым синтезом. Такие соединения служат объектами многих исследований<sup>26, 81</sup>.

Получение смешанных хелатов не встречает препятствий до тех пор, пока исследователь имеет дело с оптически неактивными лигандами. При получении хелатов, содержащих оптически активные лиганды, проявляется эффект стереоспецифичности, в результате которого некоторые возможные изомеры (*Dlld*, *Ldl* и др.) таких соединений получаются с очень небольшим выходом или вообще не получаются. Так, при взаимодействии рацемического пропилендиамин (*pn*) с хлоридом  $Pt^{4+}$  Смирнову<sup>82</sup> удалось получить только два соединения  $D-[Pt\ l-pn_3]^{4+}$  и  $L-[Pt\ d-pn_3]^{4+}$ .

Бейлар с сотрудниками<sup>83</sup> нашел, что смешанные изомеры, вероятно, образуются, однако подвергаются диспропорционированию с образованием продуктов, которые выделил Смирнов. Образование такого же ограниченного числа изомеров *трис*-(1,2-*транс*-диаминциклопентан)- $Co^{3+}$  наблюдали Егер и Блумендал<sup>84</sup>. Авторы считают, что два или более лигандов в хелатном соединении обычно имеют одну и ту же конфигурацию, и хелат существует в одной единственной конфигурации, причем его знак вращения может быть таким же, как у лиганда, или противоположным.

Дальнейшие исследования дали некоторые опровержения этому мнению. Лифшиц<sup>85</sup>, например, получил *трис*-(*d*-аланин)- $Co^{3+}$ , из которого выделил две  $\alpha$ -формы *Dddd* и *Lddd* и одну  $\beta$ -форму. Тот факт, что две  $\alpha$ -формы имеют одинаковую устойчивость, наводит на мысль, что стереоспецифический эффект не является очень сильным в хелатах аминокислот. Бейлар и сотрудники<sup>86, 87</sup> нашли, что карбонато-*бис*-(*l*-*pn*) $Co^{3+}$  ион существует как в *D*-, так и в *L*-формах, что конфигурация его соли зависит от метода кристаллизации. В другой работе<sup>88</sup> указывается на существование как *d*-тарtrat-*бис*-(*l*-*pn*) $Co^{3+}$  иона, так и *l*-тарtrat-*бис*-(*l*-*pn*) $Co^{3+}$  иона, однако устойчивость этих изомеров различна.

Обширные исследования явления стереоспецифичности предприняты Дуайром и сотрудниками. Получены ионные хелаты  $Co^{3+}$  с *d*- и *l*-пропилендиамином (*Dlll* и *Lddd*) и изучено равновесие между изомерами  $Dd\ddot{a}d \rightleftharpoons Lddd$  и  $Dlll \rightleftharpoons Llll$ <sup>89</sup>. Аналогичные изомеры были получены с  $Pt^{4+}$ <sup>90</sup>. Попытка получения хелатов со смешанными лигандами при взаимодействии дихлор-*бис*-(этилендиамин)- $Co^{3+}$ -хлорида с *l*-пропилендиамином оказалась неудачной и привела к образованию смеси хлоридов  $[Co\ en_3]Cl_3$  и  $[Co\ l-pn_3]Cl_3$ <sup>91</sup>. Однако взаимодействие между тетрахлор-(*l*-пропилендиамин)- $Pt^{4+}$  и тетрахлор(этилендиамин)- $Pt^{4+}$  с этилендиамином и *d*-пропилендиамином привело к получению и расщеплению смешанных хелатов  $[Pt\ en_2l-pn]Cl_4$ ,  $[Pt\ l-pn_2en]Cl_4$ ,  $[Pt\ d-pn_2l-pn]Cl_4$ . В этой работе авторы отмечают, что неудачные попытки выделения смешанных хелатов обусловлены, по-видимому, не различной устойчивостью хелатов, а установлением равновесия между всеми возможными изомерами в течение реакции. В результате были выделены термодинамически более устойчивые изомеры  $[Pt\ l-pn_3]Cl_4$  и  $[Pt\ d-pn_3]Cl_4$ , которые преобладают в смеси, а небольшие количества смешанных изомеров не удавалось уловить. По мнению авторов, равновесие достигается либо в результате образования промежуточных 7- или 8-ковалентных хелатов, либо за счет каталитического действия небольших количеств

хелатов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Pt}^{2+}$ . Недавно Дуайр и сотрудники<sup>93</sup> сообщили о получении смеси изомеров, из которой в результате хроматографии на колонке с целлюлозой удалось выделить изомеры:  $L\text{-}[\text{Co}(\text{---})\text{pn}_3]\text{Cl}_3$ ,  $L\text{-}[\text{Co}(\text{---})\text{pn}_2\text{en}]\text{Cl}_3$ ,  $L\text{-}[\text{Co}(\text{---})\text{pnep}_2]\text{Cl}_3$ ,  $D\text{-}[\text{Co}(\text{---})\text{pn}_3]\text{Cl}_3$ ,  $D\text{-}[\text{Co}(\text{---})\text{pn}_2\text{en}](\text{ClO}_4)_3$  и  $D\text{-}[\text{Co}(\text{---})\text{pnep}_2](\text{ClO}_4)_3$ . Авторы считают, что степень стереоспецифичности хелатов является, главным образом, свойством лигандов и может меняться практически от нуля, как в случае  $\text{Na}$ -бис-(оксалато)- $l$ -пропилендиамин- $\text{Co}^{3+}$ <sup>94</sup> до почти полной стереоспецифичности хелатов с 1,2-пропилендиаминтетрауксусной кислотой<sup>95</sup>.

Частичная стереоспецифичность была обнаружена при изучении  $\text{Co}^{3+}$  хелатов 4-метил-1,8-бис-(салицилиденамино)-3,6-дитиаоктаном<sup>25</sup>. Установлено, что правый изомер лиганда дает, в основном, левую форму хелата (85%), тогда как левый изомер — правую форму хелата. Продолжая исследование стереоспецифичности, Дуайр и сотрудники недавно<sup>98</sup> сообщили о выделении некоторых смешанных хелатов  $\text{Co}^{3+}$  с пропилендиаминном и привели константы равновесия для систем

$$D\text{-}[\text{Co}(+) \text{pn}_3]^{3+} \cdot L(\text{Co}(\text{---}) \text{pn}_3)^{3+} / D[\text{Co}(+) \text{pn}_2(\text{---}) \text{pn}]^{3+} \times L[\text{Co}(\text{---}) \text{pn}_2(+) \text{pn}]^{3+} = 1,0$$

$$D\text{-}[\text{Co}(+) \text{pn}_2(\text{---}) \text{pn}]^{3+} / L[\text{Co}(+) \text{pn}_2(\text{---}) \text{pn}]^{3+} = 2,4$$

$$D\text{-}[\text{Co}(+) \text{pn}(\text{---}) \text{pn}_2]^{3+} \cdot L = [\text{Co}(\text{---}) \text{pn}(+) \text{pn}_2]^{3+} / D[\text{Co}(\text{---}) \text{pn}_3]^{3+} \cdot L = [\text{Co}(+) \text{pn}_3]^{3+} = 6,1$$

Устойчивость изомеров и их относительное содержание в смеси авторы объясняют с учетом возможных конформаций пропилендиаминового кольца.

Помимо чисто теоретического значения, явление стереоспецифичности нашло практическое применение. Если реакция между оптически активным хелатом и избытком рацемического координирующегося вещества является селективной, т. е. хелат может принимать лишь один антипод из рацемата, то, как предположил Бейлар с сотрудниками<sup>83</sup>, должно наблюдаться расщепление рацемического лиганда. Однако первые опыты не дали положительного результата. Позже<sup>88</sup> было успешно выполнено частичное расщепление рацемической винной кислоты при нагревании кобальтового хелата  $[\text{Co } l\text{-pn}_2(\text{рац. tart})]\text{Cl}$  в водном растворе с избытком  $l$ -пропилендиамина. Последний замещает в хелате  $l$ -тарترات ион, тогда как  $d$ -тарترات ион значительно прочнее удерживается в координационной сфере, что служит доказательством идентичности конфигурации  $d$ -винной кислоты и  $l$ -пропилендиамина. Частичное расщепление рацемических смесей органических кислот (винной,  $\alpha$ -хлорпропионовой, молочной) было выполнено при использовании карбонато-бис-( $l$ -пропилендиамин)- $\text{Co}^{3+}$  иона<sup>96</sup>. Во всех случаях правая форма кислоты легче вступает в координационную сферу, чем левая, что и приводит к расщеплению. Эта реакция может быть использована также для определения конфигурации оптически активных кислот. Однако попытка расщепить рацемическую винную кислоту путем реакции ее серебряной соли с *транс*-дихлор-бис-( $l$ -стильбендиамин)- $\text{Co}^{3+}$  нитратом не увенчалась успехом<sup>97</sup>.

Сарма и Бейлар<sup>98</sup> сообщили о частичном расщеплении диаминов, аминокислот и двухосновных кислот при координации с оптически активным хелатом. Стереоспецифичность успешно используется также для получения оптически активных хелатных соединений<sup>29, 99, 100</sup>. Например, при обработке  $D$ ,  $L\text{-}[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$   $l$ -пропилендиаминном происходит реакция амина с  $L\text{-}[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$ , что приводит к частичному расщеплению хелата. Недавно стереоспецифические реакции были использованы для получения оптически активных форм пропилендиамина<sup>101</sup> и пропилендиаминтетрауксусной кислоты<sup>102</sup>.

Явление стереоспецифичности на примере неионных оптически активных хелатных соединений (типа *бис*-(салицилал- $\alpha$ -фенилэтилимин)-меди было исследовано в работе Терентьева и сотрудников<sup>103</sup>. Изучая вопрос о возможности получения хелатов с неравнопарными лигандами, где атом металла связывал бы две различных молекулы лиганда основания Шиффа, авторы установили, что для изученных систем наиболее энергетически выгодны соединения с равнопарными лигандами.

Взяв в качестве исходных лигандов смесь *l* (салицилал- $\alpha$ -фенилэтилимина) и *d*-(салицилал- $\alpha$ -фенилэтилимина) в присутствии избытка какой-либо из форм и проведя реакцию хелатообразования с медью и никелем, авторы пришли к выводу, что всегда образуются соединения, в которых металл координирует лиганды одной конфигурации, давая хелаты с равнопарными лигандами (*ll* или *dd*). Интересно отметить, что образующиеся соединения способны, однако, образовывать в результате кристаллизации двойные кристаллы-рацематы *ll* $\times$ *dd*. В результате такой межмолекулярной рацемизации происходит отделение рацемической части лиганда в виде хелата, а оставшаяся несвязанная часть лиганда обогащается одной из оптически активных форм (*l* или *d*), взятой в избытке. Это позволяет проводить дополнительную очистку непольностью расщепленных аминов и получать их в оптически чистой форме.

### 5. Конфигурация хелатных соединений

Изучение оптической вращающей способности помогает решить вопрос о пространственном строении ряда хелатных соединений. В некоторых случаях появление оптической активности можно объяснить, если принять, согласно Вернеру<sup>104</sup>, что хелатные соединения элементов с координационным числом 6 имеют модель октаэдра, а соединения с координационным числом 4 — модель тетраэдра или плоского квадрата. Так, для объяснения оптической активности хлорида *мезо*-стильбендиаминоизобутилендиаминоплатины Миллс и Квибел предложили плоскостное расположение связей<sup>105</sup>, ибо только в этом случае молекула асимметрична. В случае тетраэдрического расположения связей появляется плоскость симметрии и, следовательно, исчезает оптическая активность.

Тетраэдрическая конфигурация некоторых бериллиевых хелатов была доказана благодаря успешному расщеплению их на оптические антиподы. Берджис и Лаури<sup>106</sup> отметили существование оптических изомеров для бериллий-бензоилкамфоры, растворы которого проявляют мутаротацию. Это явление авторы объяснили постепенным исчезновением оптической активности, связанной с атомом бериллия, являющегося центром асимметрии.

Миллс и Готтс<sup>107</sup> изучили хелатные соединения бериллия, меди и цинка с бензоилпировиноградной кислотой, которые удалось разделить на оптические изомеры, используя стрихнин и бруцин. Авторы получили оптически активный раствор почти свободный от алкалоида, который, однако, быстро рацемизовался. Более устойчивым оказался *бис*-(бензоилацетонат)-бериллия, расщепленный Бушем и Бейларом<sup>108</sup> путем встряхивания бензольного раствора хелата с оптически активным кварцевым порошком.

Частичное расщепление *трис*-(оксалато)-германат<sup>4+</sup>-иона<sup>109</sup> доказывает октаэдрическое распределение связей в этом ионе и их ковалентный характер. Успешное расщепление *бис*-*о*-диэтилфосфинофенилдиэтил-арсин- $\text{Cu}^{1+}$  свидетельствует о тетраэдрической конфигурации этого соединения<sup>110</sup>. *Трис*-бигуанидиновые хелаты  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  аналогичные



трис-этилендиаминовым имеют октаэдрическую конфигурацию, при которой отсутствуют элементы симметрии, и это было подтверждено разделением их на оптические изомеры<sup>23</sup>. Рамайя и сотрудники<sup>35</sup> предположили, что пятикоординационный хелат бис-(апетилацетон)пропилендиимин-оксованадия<sup>4+</sup> имеет плоско-пирамидальную структуру. В этом случае указанное соединение должно существовать в виде оптических изомеров, что и было доказано. Частичное расщепление на оптические антиподы  $\beta$ -кетоиминных хелатов меди и никеля методом хроматографии подтверждает существование тетраэдрической конфигурации для этих соединений<sup>34</sup>. Эти и некоторые другие примеры<sup>111, 112</sup> свидетельствуют о том, что сам факт существования оптических изомеров может служить средством для выяснения конфигурации хелатных соединений.

Одним из важных вопросов, привлекающих внимание исследователей в последнее время<sup>113</sup>, является определение абсолютной конфигурации оптически активных хелатов. Очень существенный шаг в этом направлении был сделан японскими учеными<sup>114</sup>, определившими методом рентгеноструктурного анализа абсолютную конфигурацию иона  $D-(+)-Co en_3^{3+}$ .

Позднее Бэллард с сотрудниками<sup>115</sup> предложил новый критерий для установления абсолютной конфигурации, основанной на знаке оптической вращающей способности хелата в длинноволновой области спектра и на знаке вращающей способности лиганда<sup>116</sup>. Саито и сотрудники приводят данные по определению абсолютной конфигурации ионов  $[Co l-pn_2Cl_2]^+$ <sup>117</sup> и  $L-[Co l-pn_3]^{3+}$ <sup>118</sup>. Установление абсолютной конфигурации некоторых хелатов важно в том отношении, что открывается возможность быстрого определения конфигурации многих других аналогичных соединений путем сравнения их спектров поглощения и кривых дисперсии вращения. Если два оптически активных хелатных соединения сходны по характеру связей и, следовательно, по порядку устойчивости, то, как отмечают японские авторы<sup>119–122</sup>, знак эффекта Коттона должен зависеть только от абсолютной конфигурации. Соединения с одинаковой абсолютной конфигурацией должны давать одинаковый знак эффекта Коттона. Такое сопоставление кривых дисперсии вращения хелатных соединений с известной и неизвестной конфигурацией некоторые авторы<sup>24, 36, 76, 123, 124</sup> используют для установления конфигурации хелатов.

Как известно<sup>37</sup> оптически активный кварц и некоторые другие твердые тела успешно применяются для расщепления хелатных соединений. Если бы удалось показать, — отмечает Бейлар в одной из своих статей<sup>125</sup>, что существует связь между конфигурацией кварца и конфигурацией изомера, который адсорбируется на нем, то это открыло бы простой метод определения конфигурации оптически активных веществ.

Вопрос о конфигурации неионных оптически активных хелатных соединений обсуждал Пфейффер<sup>126</sup>. Изучив кривые дисперсии вращения ряда хелатов на основе салицилового альдегида и некоторых оптически активных аминов и диаминов и с оптически активной формилкамфорой. Пфейффер сделал следующие выводы:

1. Эффект Коттона проявляется оптически активными хелатными соединениями указанного типа в видимой области спектра только тогда, когда имеется хромофорный атом металла.

2. Для появления эффекта Коттона принципиально равнозначно является ли бициклическое или трициклическое соединение.

3. Положение асимметрического углеродного атома по отношению к атому металла у исследуемых соединений не играет существенной роли для появления эффекта Коттона.

Так как аномальный ход кривой дисперсии вращения появляется при введении металла в основание Шиффа, автор заключает, что наряду с асимметрическим атомом углерода должен существовать еще центр асимметрии — атом металла, и именно последний вызывает эффект Коттона. Отсюда Пфейффер делает вывод о тетраэдрической конфигурации рассматриваемых хелатов. Причем хелатные соединения такого же типа, но в которых отсутствует асимметрический атом углерода, имеют планарную конфигурацию. Пфейффер считал, что вицинальный эффект не может служить причиной появления эффекта Коттона. Анализируя эту работу Пфейффера, в своей монографии Мартелл и Кэлвин считают<sup>20</sup>, что отрицание вицинального эффекта было преждевременным. По-видимому, именно вицинальный эффект является причиной аномального хода кривых дисперсии вращения. Против тетраэдрической конфигурации рассмотренных соединений также говорит и то, что их не удалось разделить на оптические антиподы относительно центрального атома металла.

Так, Пфейффер на основании нормальной кривой дисперсии вращения никель-формилкамфоры заключил, что этот хелат имеет квадратно-планарную конфигурацию<sup>126</sup>.

Однако позже Фрэнч и Корбе<sup>127</sup> получили УФ спектр и кривую дисперсии вращения и нашли, что при  $\lambda = 3162 \text{ \AA}$  имеется максимум на кривой дисперсии вращения, который обусловлен полосой поглощения никелевого центра молекулы. Измерения магнитной восприимчивости этого соединения в твердом состоянии и в метанольном растворе указывают на его парамагнетизм. На основании полученных данных авторы делают вывод о тетраэдрической конфигурации Ni-формилкамфоры. Дальнейшее изучение<sup>128</sup> спектров поглощения, дисперсии вращения и магнитной восприимчивости бис-формилкамфор-этилендиамин-никеля, привело авторов к выводу о том, что это соединение имеет планарную конфигурацию в твердом состоянии, но в метанольном растворе, под влиянием имеющегося асимметрического центра, устанавливается равновесие двух конфигураций: плоскость  $\rightleftharpoons$  тетраэдр.

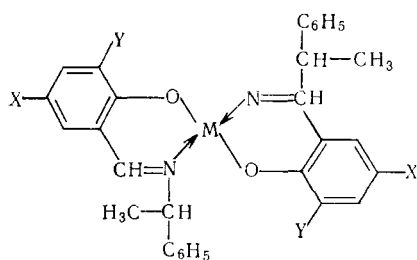
Таким образом, из приведенных литературных данных видно, что сам факт наличия или отсутствия эффекта Коттона еще не может служить доказательством соответственно тетраэдрической или плоской конфигурации хелатных соединений. В таких соединениях центральный атом металла является хромофором, взаимодействующим с имеющимся в молекуле асимметрическим центром. Полоса поглощения, соответствующая атому металла, является оптически активной и в этой области спектра появляется эффект Коттона.

Лифшиц<sup>129</sup>, изучая дисперсию вращения хелатных соединений, рассматривает вопрос о том, какие взаимоотношения должны существовать между хромофором и оптически активным центром для возникновения эффекта Коттона. Автор считает, что у соединений, содержащих оптически активные координированные группы, эффект Коттона в области полосы поглощения центрального атома металла наблюдается лишь тогда, когда асимметрический атом является членом кольца, замыкающегося через центральный атом посредством «внутрикомплексной связи (т. е. атом металла связан главной и побочной валентностью с органической молекулой)». Лифшиц подчеркивает разницу в поведении медных и никелевых хелатов. Так, соединений  $[\text{Cu } l\text{-pn}_2]^{2+}$  дает аномальную кривую дисперсии вращения, тогда как  $[\text{Ni } l\text{-ph}_2]^{2+}$  — нормальную кривую. По мнению автора, для никелевого хелата следует предположить такое симметричное строение, при котором вращение обусловлено лишь имеющимися оптически активными молекулами про-

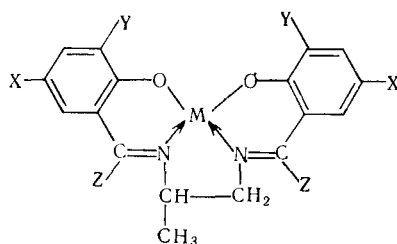
пилендиамин. Особое же поведение меди автор объясняет возможностью протекания частичного асимметрического синтеза.

Матье в своем обзоре<sup>130</sup> приводит несколько примеров, известных из литературы, которые объясняются частичным асимметрическим синтезом, и отмечает, что в каждом случае, когда получено комплексное соединение, способное существовать в виде двух энантиоморфных форм, следует тщательно исследовать, зависит ли возникновение эффекта Коттона от связи активной молекулы с центральным атомом, или вызвано частичным асимметрическим синтезом.

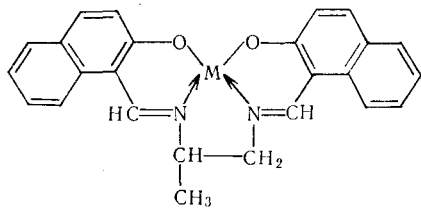
В последних работах Терентьева и сотрудников<sup>131-133</sup> приведены результаты спектрополяризметрических исследований хелатов структур А, Б, В, Г, Д, полученных с оптически активными *о*-оксиальдимидами и *о*-оксикетимидами.



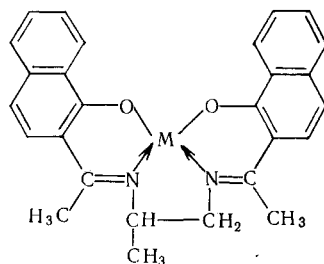
(А)  $X = H, Cl, Br, NO_2$ ;  
 $Y = OCH_3, H$ ;  $M = Cu, Ni, Co$



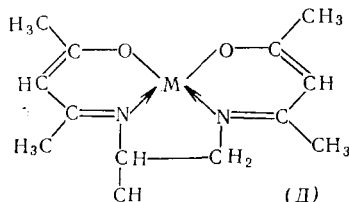
(Б)  $X = H, Cl, Br, NO_2$ ;  
 $Y = OCH_3, H$ ;  $Z = CH_3, H$ ;  
 $M = Cu, Ni, Co$



(В)



(Г)



(Д)

Сопоставляя кривые дисперсии вращения полученных соединений, авторы пришли к выводу о незначительном влиянии вневицинальных (удаленных) заместителей ( $X, Y$ ) в хелатах на дисперсию вращения. В то же время введение вицинального заместителя ( $Z = CH_3$ ) в металл-цикл при переходе от производных оксиальдимидов к производным *о*-оксикетимидов приводит к резкому увеличению абсолютных значений молекулярного вращения без существенного изменения характера вращения, что связано с различной степенью копланарности хелатных соединений.

Хотя спектрофотометрия не дала возможности регистрировать эти тонкие изменения в структуре молекул, выводы, сделанные на основании спектрополяризметрических исследований, были подтверждены данными спектров ЭПР<sup>134</sup>.

\* \* \*

Из рассмотренного материала видно, что применение поляриметрии и спектрополяриметрии к изучению оптически активных хелатных соединений открывает широкие перспективы. Высокая чувствительность этих методов позволяет в ряде случаев регистрировать тонкие изменения в молекуле, которые трудно установить другими способами.

Однако возможности спектрополяризметрического метода в химии оптически активных хелатных соединений далеко не исчерпаны. Увеличивающееся с каждым годом число исследований в этой области, выделение новых хелатов в оптически активной форме позволяет надеяться, что будут обнаружены и изучены новые свойства и явления, позволяющие глубже понять химию оптически активных хелатных соединений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Родэ, Е. Г. Рухадзе, А. П. Терентьев, Усп. химии, **32**, 1488 (1963).
2. H. Rudolph, J. Opt. Soc. Amer., **45**, 50 (1955).
3. В. М. Потапов, А. П. Терентьев, ЖОХ, **31**, 1003 (1961).
4. Г. А. Дворкин, Е. И. Голуб, А. П. Горбачев, Л. Г. Корелева, М. И. Мекшенков, ДАН, **151**, 1211 (1963).
5. Л. А. Чугаев, Избр. тр., **2**, 355—532, Изд. АН СССР, М., 1955.
6. G. T. Morgan, F. H. Burstall, J. Chem. Soc., **1931**, 2213.
7. F. P. Dwyer, F. Lions, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2917 (1947); **72**, 1545 (1950).
8. F. P. Dwyer, F. Lions, D. P. Mellor, Там же, **72**, 5037 (1950).
9. F. P. Dwyer, N. S. Gill, E. C. Gyarfas, F. Lions, Там же, **74**, 4188 (1952).
10. J. Collins, F. P. Dwyer, F. Lions, Там же, **74**, 3134 (1952).
11. F. P. Dwyer, N. S. Gill, E. C. Gyarfas, F. Lions, Там же, **75**, 2443 (1953).
12. F. H. Burstall, J. Chem. Soc., **1936**, 173.
13. F. H. Burstall, F. P. Dwyer, E. C. Gyarfas, Там же, **1950**, 953.
14. F. P. Dwyer, N. S. Gill, E. C. Gyarfas, F. Lions, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3834 (1953).
15. C. J. Liu, J. C. Bailar, Там же, **73**, 5432 (1951).
16. O. Kling, F. Woldbye, Acta Chem. Scand., **15**, 704 (1961).
17. И. И. Черняев, О. Н. Андрианова, Ж. неорг. химии, **6**, 34 (1961).
18. И. И. Черняев, О. Н. Андрианова, Н. Ш. Лейтес, Там же, **7**, 749 (1962).
19. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, Госхимиздат, Л.—М., 1951, стр. 117—145.
20. A. E. Martell, M. Calvin, Chemistry of the Metal Chelate Compounds, N. Y., 1952, стр. 238—336.
21. Дж. Бейлар, Химия координационных соединений, М., ИЛ, 1960, стр. 256—292.
22. Дж. Льюис, Р. Уилкинс, Современная химия координационных соединений, М., ИЛ, 1963, стр. 173—210.
23. S. P. Ghosh, A. J. P. Sinha, J. Indian Chem. Soc., **40**, 249, (1963).
24. T. E. McDermott, A. M. Sargeson, Austr. J. Chem., **16**, 334 (1963).
25. F. P. Dwyer, T. E. McDermott, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2916 (1963).
26. J. A. Broomhead, F. P. Dwyer, Austr. J. Chem., **15**, 453 (1962); **16**, 51 (1963).
27. F. P. Dwyer, E. C. Gyarfas, M. F. O'Dwyer, Nature, **167**, 1036 (1951).
28. F. P. Dwyer, E. C. Gyarfas, Nature, **168**, 29 (1951).
29. F. P. Dwyer, E. C. Gyarfas, D. P. Mellor, J. Phys. Chem., **59**, 296 (1955).
30. F. P. Dwyer, A. M. Sargeson, Там же, **60**, 1331 (1956).
31. F. P. Dwyer, I. K. Reid, F. L. Garvan, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1285 (1961).
32. F. P. Dwyer, F. L. Garvan, Там же, **81**, 2955 (1959).
33. Chem. a. Eng. News, **40**, 50 (1962).
34. T. M. Hseu, D. F. Martin, T. Moclier, Inorg. Chem., **2**, 587 (1963).
35. K. Ramaiah, F. E. Anderson, D. F. Martin, Там же, **3**, 296 (1964).
36. T. S. Piper, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3908 (1961).
37. E. Ferroni, R. Cini, Там же, **82**, 2427 (1960).
38. F. P. Dwyer, A. M. Sargeson, L. B. James, Там же, **86**, 590 (1964).

39. F. P. Dwyer, T. E. McDermott, A. M. Sargeson, Там же, **85**, 2913 (1963).
40. K. Harada, S. W. Fox, Nature, **194**, 768 (1962).
41. V. Carassiti, J. Inorg. Nucl. Chem., **8**, 227 (1958).
42. F. P. Dwyer, E. C. Gyarmas, Nature, **166**, 481 (1950).
43. E. Eichler, A. C. Wahl, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4145 (1958).
44. F. P. Dwyer, A. M. Sargeson, J. phys. Chem., **65**, 1892 (1961).
45. Y. A. Im, D. H. Busch, Nature, **182**, 1362 (1958).
46. Y. A. Im, D. H. Busch, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3357, 3362 (1961).
47. F. P. Dwyer, A. M. Sargeson, Nature, **187**, 1022 (1960).
48. D. H. Busch, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2747 (1955).
49. B. Bosnich, F. P. Dwyer, A. M. Sargeson, Nature, **186**, 966 (1960).
50. R. G. Pearson, R. E. Mecker, F. Basolo, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2673 (1956).
51. A. M. Sargeson, Austr. J. Chem., **16**, 352 (1963).
52. G. L. Welch, R. E. Hamm, Inorg. Chem., **2**, 295 (1963).
53. S. K. Dhar, V. Doron, S. Kirschner, J. Am. Chem. Soc., **81**, 6372 (1959).
54. G. K. Schweitzer, J. M. Lee, J. Phys. Chem., **56**, 195 (1952).
55. R. G. Wilkins, M. J. G. Williams, J. Chem. Soc., **1957**, 1763.
56. J. A. Broomhead, Austr. J. Chem., **16**, 186 (1963).
57. D. D. Brown, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., **1953**, 2680.
58. T. N. Larkins, M. M. Jones, J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 1487 (1963).
59. J. P. Coolman, R. P. Blair, R. L. Marschall, L. Slade, Inorg. Chem., **2**, 576 (1963).
60. M. Freegarde, Chem. Ind., **1957**, 984.
61. N. J. Kirsten, S. K. Nilson, Anal. Chim. Acta, **27**, 345 (1962).
62. W. Haas, H. Faber, Ztschr. analyt. Chem., **193**, 89 (1963).
63. S. Kirschner, D. C. Bhatnagar, Analyt. Chem., **35**, 1069 (1963).
64. T. D. O'Brien, R. C. Toole, J. Am. Chem. Soc., **76**, 6009 (1954); **77**, 1368 (1955).
65. R. Larsson, Acta Chem. Scand., **16**, 2267 (1962).
66. M. J. Albinak, D. Bhatnagar, S. Kirschner, A. Sonnessa, Canad. J. Chem., **39**, 2360 (1961).
67. T. G. Lanese, B. Taselskis, Analyt. Chem., **35**, 1878 (1963).
68. E. Darmois, Yen Ki-Heng, C. r., **194**, 703 (1932).
69. Yen Ki-Heng, Chon Tschg-Fa, Xibei daxue Xuebao. Ziran kexue, **1958** (1959), № 3, 31; РЖХим., **1960**, 12335.
70. Ж. П. Матье, Усп. химии, **9**, 849 (1940).
71. C. H. Johnson, Trans. Faraday Soc., **28**, 845 (1932).
72. Д. Бейлар, Усп. химии, **6**, 214 (1937).
73. H. B. Jonassen, J. C. Bailar, E. H. Huffman, J. Am. Chem. Soc., **70**, 756 (1948).
74. N. E. Colley, Ch. F. Liu, J. C. Bailar, мл., Там же, **81**, 4189 (1959).
75. E. J. Corey, J. C. Bailar, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2620 (1959), перев. см. Усп. химии, **29**, 913 (1960).
76. D. H. Busch, J. Chem. Educ., **41**, 77 (1964).
77. P. Pfeiffer, T. Gassman, Pietschnr, Ztschr. anorg. Chem., **58**, 301 (1906).
78. F. McCullough мл., J. C. Bailar, мл., J. Am. Chem. Soc., **78**, 714 (1956).
79. R. Näsänen, P. Meriläinen, S. Lukkari, Acta Chem. Scand., **16**, 2384 (1962).
80. Y. J. Israeli, Canad. J. Chem., **41**, 2710 (1963).
81. J. A. Broomhead, Austr. J. Chem., **15**, 228 (1962).
82. A. P. Smirnoff, Helv. Chim. Acta, **3**, 177 (1920).
83. J. C. Bailar, мл., C. A. Stiegman, J. C. Balthis, E. H. Huffman, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2402 (1959).
84. F. M. Jaeger, H. B. Blumendal, Ztschar. anorg. allgem. Chem., **175**, 161 (1928).
85. J. Lifschitz, Ztschr. physik. Chem., **114**, 493 (1925).
86. J. C. Bailar, мл., J. P. McReynolds, J. Am. Chem. Soc., **61**, 3199 (1939).
87. Sr. M. Martinette, J. C. Bailar, мл., Там же, **74**, 1054 (1952).
88. J. C. Bailar мл., H. B. Jonassen, A. D. Cott. Там же, **74**, 3131 (1952).
89. F. P. Dwyer, F. L. Garvan, A. Schulman, Там же, **81**, 290 (1959).
90. F. P. Dwyer, F. L. Garvan, Там же, **81**, 1043 (1959).
91. F. P. Dwyer, A. M. Sargeson, Там же, **81**, 5269 (1959).
92. F. P. Dwyer, A. M. Sargeson, Там же, **81**, 5272 (1959).
93. F. P. Dwyer, T. E. McDermott, A. M. Sargeson, Там же, **85**, 2913 (1963).
94. F. P. Dwyer, T. E. McDermott, A. M. Sargeson, Там же, **85**, 661 (1963).
95. F. P. Dwyer, F. L. Garvan, Там же, **83**, 2610 (1961).
96. A. D. Gott, J. C. Bailar, мл., Там же, **74**, 4820 (1952).
97. O. F. Williams, J. C. Bailar, мл., Там же, **81**, 4464 (1959).
98. B. D. Sarma, J. C. Bailar, мл. Там же, **77**, 5480 (1955); **78**, 895 (1956).
99. S. Kirschner, Yung-Kang Wei, J. C. Bailar, мл., Там же, **79**, 5877 (1957).

100. F. P. Dwyer, T. E. McDermott, *Inorg. Chem.*, **2**, 871 (1963).
101. H. Irving, R. D. Gillard, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 5266.
102. H. Irving, R. D. Gillard, Там же, **1961**, 2249.
103. А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, Г. В. Панова, ДАН, **155**, 872 (1964).
104. A. Werner, *Ber.*, **44**, 2445, 3279 (1911).
105. W. H. Mills, T. H. Quibell, *J. Chem. Soc.*, **1935**, 839.
106. H. Burgess, T. M. Lowry, Там же, **1924**, 2081.
107. W. H. Mills, R. A. Cotts, Там же, **1926**, 3121.
108. D. H. Busch, J. C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5352 (1954).
109. T. Moeller, N. C. Nielsen, Там же, **75**, 5106 (1953).
110. W. Cochran, F. A. Mart, F. G. Mann, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 2816.
111. G. B. Kauffman, L. T. Tanahashi, *J. Chem. Educ.*, **39**, 481 (1962).
112. J. Selbin, J. C. Bailar, мл., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1524 (1960).
113. F. Woldbye, *Proceedings of the 8<sup>th</sup> International conference on Coordination Chemistry*, Vienna, 7—11 Sept., 1964, стр. 103.
114. Y. Saito, K. Nakatsu, M. Shiro, H. Kuroja, *Bull. chem. Soc., Japan*, **30**, 795 (1957).
115. R. E. Ballard, A. J. McCaffery, S. F. Mason, *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 331.
116. A. J. McCaffery, S. F. Mason, *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 211.
117. Y. Saito, H. Jwasani, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1131 (1962).
118. Y. Saito, H. Jwasani, H. Ota, Там же, **36**, 1543 (1963).
119. Y. Shimura, Там же, **31**, 315 (1958).
120. J. Hidaka, S. Yamada, R. Tsuchida, Там же, **31**, 921 (1958).
121. J. Hidaka, Y. Shimura, R. Tsuchida, Там же, **33**, 847 (1960).
122. J. Hidaka, Y. Shimura, R. Tsuchida, Там же, **35**, 567 (1962).
123. R. D. Archer, J. C. Bailar, мл., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 812 (1961).
124. D. H. Busch, D. W. Cooke, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **23**, 145 (1961).
125. J. C. Bailar, мл., Там же, **8**, 165 (1958).
126. P. Pfeiffer, W. Christeleit, Th. Hesse, H. Pfitzner, H. Thielert, *J. prakt. Chem.*, **150**, (2), 261 (1937).
127. H. S. French, G. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 3219 (1940).
128. H. S. French, M. Z. Magle, E. Sheffild, Там же, **64**, 1924 (1942).
129. J. Lifschitz, *Ztschr. physik. Chem.*, **105**, 27 (1923).
130. Ж. П. Матьё, *Усп. химии*, **9**, 961 (1940).
131. А. П. Терентьев, Г. В. Панова, Е. Г. Рухадзе, *ЖОХ*, **34**, 3013 (1964).
132. А. П. Терентьев, Г. В. Панова, Е. Г. Рухадзе, *ЖОХ*, **34**, 3019 (1964).
133. А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, Г. В. Панова, Н. М. Викторова, *ЖОХ*, **34**, 3025 (1964).
134. А. П. Терентьев, Г. В. Панова, Д. Н. Шигорин, Е. Г. Рухадзе, ДАН, **156**, 1174 (1964).

Химический факультет МГУ  
им. М. В. Ломоносова, Москва