

УДК 547.13; 541.183.24; 661.183.123; 543.544

## ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

*В. А. Даванков, А. А. Курганов и С. В. Рогожин*

Настоящий обзор представляет собой первую попытку объединения и систематизации многочисленных сведений о проявлении энантиоселективных эффектов в процессах образования координационных соединений, их химических превращениях, а также о их каталитических и адсорбционных свойствах. Энантиоселективность (термодинамическая или кинетическая), являющаяся следствием хирального строения внутренней координационной сферы комплекса, может проявляться даже в процессах, в которых принимают участие только лиганды внешней координационной сферы. Современный уровень химии координационных соединений не только позволяет, но и требует рассматривать энантиоселективные эффекты отдельно от всех видов стереоспецифических эффектов.

Библиография — 307 наименований.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1610
II. Уточнение стереохимической терминологии	1610
III. Энантиоселективность в комплексах $\alpha$ -аминокислот и их производных	1613
IV. Комплексы диаминов и их производных	1623
V. Комплексы шиффовых оснований	1627
VI. Комплексы с другими лигандами	1630
VII. Использование энантиоселективных эффектов в комплексах для расщепления рацематов	1632

### I. ВВЕДЕНИЕ

Сtereoхимия координационных соединений в течение последних десятилетий является областью интенсивных исследований химиков самых различных школ и направлений. В этой области сходятся интересы биохимиков, пытающихся понять роль ионов металла в стерических особенностях действия металлоферментов, химиков-неоргаников, исследующих электронное строение координационных соединений и природу связи металл — лиганд, исследователей высокомолекулярных соединений, изучающих роль катализаторов в процессах стереоселективной и стереоспецифической полимеризации, и, наконец, химиков-органиков, использующих асимметрическую индукцию в комплексах для проведения реакций асимметрического синтеза.

### II. УТОЧНЕНИЕ СТЕРЕОХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМИНОЛОГИИ

Разнообразие подходов к изучению стереохимии координационных соединений привело к неоднозначности в интерпретации одних и тех же стереохимических терминов различными учеными. Нечеткость терминологии во многих случаях маскирует недостаточное понимание стереохимических особенностей исследуемых процессов, более того, она сущест-

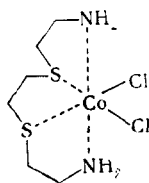
венно тормозит переход от описательного, качественного изучения этих особенностей к их точному количественному измерению.

Авторы обзора считают, прежде всего, необходимым совершенно четко разграничивать области применения терминов «селективность» и «специфичность», используя первый для характеристики особенностей селекции, отбора имеющихся в реакционной системе потенциальных участников реакции, а второй — для характеристики специфики, направленности реакции.

Стереоселективными следует называть такие процессы, в которых реагирующая частица проявляет способность отбирать для взаимодействия один из нескольких пространственных изомеров второго компонента. Если, например, выбор производится между двумя энантиомерами, то мы имеем дело с частным случаем стереоселективности — энантиоселективностью. Естественно, что такой отбор может быть произведен только хиральной реагирующей частицей. Итак, под энантиоселективностью мы понимаем различие во взаимодействии двух молекул (или структур), являющихся оптическими антиподами, с какой-либо третьей хиральной молекулой (или структурой).

Стереоспецифическими следует называть такие процессы, которые приводят к преимущественному образованию одного из нескольких возможных пространственных изомеров продукта реакции. Если, например, в продукте реакции возникает новый асимметрический центр преимущественно одной из двух возможных конфигураций, то мы имеем дело с частным случаем стереоспецифичности — энантиоспецифичностью. Естественно, что асимметрия может быть индуцирована только при наличии в исходных соединениях, по крайней мере, одного хирального центра. Итак, под энантиоспецифичностью процесса мы понимаем способность имеющихся в системе хиральных центров диктовать определенную конфигурацию вновь возникающим хиральным центрам.

К стереоселективным процессам, в широком понимании этого термина, следует относить, например, селективное взаимодействие борной кислоты (или ацетона) только с теми вицинальными гликолями, гидроксильные группы которых находятся в *цис*-положении. Примером стереоспецифического процесса может служить исключительное образование ( $\pm$ ) *симм.-цис*-комплекса  $\text{Co}^{\text{III}}$  с 1,8-диамино-3,6-дитиаоктаном, хотя теоретически возможны и другие пространственные изомеры этого комплекса.



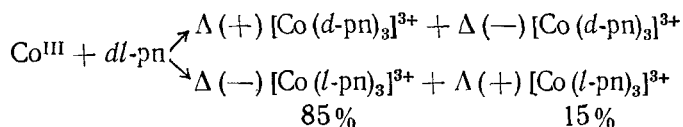
Пространственные особенности реакций могут быть обусловлены как кинетическими, так и термодинамическими факторами. Кинетическая энантиоселективность, например, проявляется в различии скоростей взаимодействия хиральной структуры с энантиомерами второго компонента реакции. Термодинамические энантиоселективные эффекты проявляются в различии устойчивости или иных свойств двух образующихся лабильных диастереомерных аддуктов. Различие в скоростях ферментативного гидролиза *L*- и *D*-изомеров амидов  $\alpha$ -аминокислот и различие в адсорбируемости тех же изомеров на поверхности оптически активного кварца являются типичными примерами кинетически и термодинами-

чески энантиоселективных процессов соответственно. Избирательное окисление *D*-изомеров аминокислот выделенной из свиных почек оксидазой *D*-аминокислот является примером кинетически энантиоселективного процесса, приводящего к уменьшению числа асимметрических центров в системе.

Энантиоспецифичность, по определению, может проявляться только в тех процессах, в которых происходит увеличение числа хиральных центров. Так например, (+)N,N,N',N'-1,2-диаминопропантетрауксусная кислота с ионами  $\text{Co}^{\text{II}}$  энантиоспецифически образует комплекс  $(-)\text{Co}(\text{PDTA})^{2-}$  с однозначной конфигурацией асимметрического кобальта. Реакции асимметрического синтеза также являются результатом энантиоспецифических процессов.

Разграничение понятий «селективность» и «специфичность» позволяет количественно характеризовать как особенности отбора реагирующих компонентов, так и направленность процесса, используя величины «степени стереоселективности» ( $\alpha_{\text{сел.}}$ ) и «степени стереоспецифичности» ( $\alpha_{\text{спец.}}$ ) процесса соответственно. Необходимость такого разграничения диктуется тем фактом, что существует целый ряд процессов, в которых одновременно проявляются и стереоселективные, и стереоспецифические эффекты, причем величины  $\alpha_{\text{сел.}}$  и  $\alpha_{\text{спец.}}$ , как правило, неодинаковы.

Так, процессы, протекающие с участием рацематов и приводящие к увеличению числа асимметрических центров в системе, могут одновременно характеризоваться энантиоселективностью и энантиоспецифичностью. Например, при взаимодействии рацемического пропилендиамин (*dl*-pn) с ионами  $\text{Co}^{\text{III}}$  в присутствии активированного угля Дваер с сотр. наблюдал образование только четырех структур:

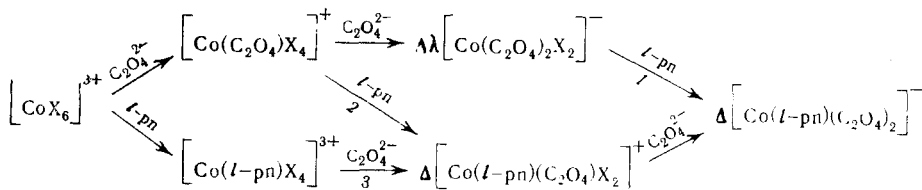


Из этих данных следует, что степень энантиоспецифичности процесса

$$\alpha_{\text{спец}} = \frac{85-15}{85+15} = 70\% \text{ ниже степени энантиоселективности } \alpha_{\text{сел.}} = 100\%,$$

так как *d*-изомеры pn реагируют только с теми изомерами комплексов, которые уже содержат лиганды той же *d*-конфигурации, но образуют конечные *трис*-комплексы как  $\Delta$ -, так и  $\Lambda$ -конфигурации.

Следует подчеркнуть, что одного знания начальных и конечных продуктов реакции может оказаться недостаточным для анализа ее стереических особенностей. Так, при реакции  $\text{Co}^{\text{III}}$  с *l*-pn и оксалат-ионами преимущественно образуется  $\Delta[\text{Co}(\text{l-pn})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ . Формально процесс может быть представлен следующей схемой:



Только знание механизма процесса может дать ответ на вопрос, является ли конечный итог реакции следствием энантиоселективных эффектов на стадии 1 или следствием энантиоспецифических эффектов на стадии 2 или 3.

Авторы существующих обзоров, рассматривающих вопросы стереохимии координационных соединений<sup>1-7</sup>, пользовались пестрой терминологией первоисточников и не ставили перед собой задачу систематизации экспериментального материала в соответствии с существом стереохимических феноменов.

В настоящем обзоре мы ограничиваемся рассмотрением энантиоселективных эффектов в координационных соединениях. Вопросы энантиоспецифичности будут затронуты лишь в той мере, в какой эти эффекты проявляются в стереоселективных процессах.

### III. ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ В КОМПЛЕКСАХ $\alpha$ -АМИНОКИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Стереоселективные и стереоспецифические эффекты в равновесных системах кинетически лабильных комплексов Cu, Ni, Zn, Mn, Co<sup>II</sup>, Al, Fe, ионов щелочных и щелочноземельных металлов должны иметь термодинамическую природу. Однако в неравновесных (реагирующих) системах этих комплексов также, как и в процессах образования кинетически инертных комплексов Co<sup>III</sup>, Cr<sup>III</sup>, металлов платиновой группы и некоторых других, наблюдаемые стереоселективные и стереоспецифические эффекты, по-видимому, должны представлять собой сумму термодинамических и кинетических вкладов.

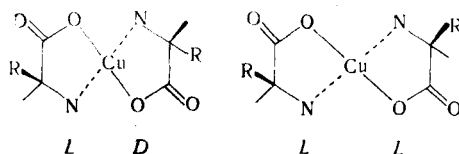
#### 1. Эффекты термодинамической природы

В отличие от тетраэдрических и октаэдрических структур, в плоских квадратных *бис*-комплексах меди с  $\alpha$ -аминокислотами (АК) атом металла не является самостоятельным центром асимметрии. Поэтому в этих комплексах могут проявляться лишь энантиоселективные эффекты, связанные с различием во взаимодействии *D*- и *L*-изомеров АК с асимметрической структурой, каковой является комплекс иона Cu с одним асимметрическим аминокислотным лигандом. Энантиоселективность может проявиться, таким образом, на стадии образования *бис*-комплекса. Она должна выразиться в различии термодинамической стабильности оптически активной  $[\text{Cu}(\text{L-АК})_2]$  и мезо-структуры  $[\text{Cu}(\text{L-АК})(\text{D-АК})]$  или в различии каких-либо свойств их растворов. Так как рассматриваемые комплексы в растворе не являются стабильными диастереомерами, даже различие в их электронных спектрах\* следует считать проявлением энантиоселективности, ибо изменение положения энергетических уровней *d*-орбиталей иона меди указывает на различие во взаимодействии между лигандами внутри этих двух структур. Различия в спектрах, в принципе, могут быть связаны также со смещением *цис-транс*-изомерного равновесия, однако считается, что в разбавленных растворах *бис*-комплексы меди с бидентатными  $\alpha$ -АК имеют *транс*-структуру.<sup>9-11</sup>

Следует особо подчеркнуть, что различие свойств кристаллических  $[\text{Cu}(\text{L-АК})_2]$  и  $[\text{Cu}(\text{L-АК})(\text{D-АК})]$  комплексов, в том числе их растворимости, нельзя отождествлять со стереоселективностью образования этих комплексов. Свойства твердой фазы определяются совокупностью иных взаимодействий, которые, хотя и отличаются исключительно высокой стереоселективностью, к процессам образования комплексов имеют лишь косвенное отношение.

\* В общем случае молярная экстинкция рацемата должна отличаться от экстинкции оптически активных антиподов в той области, где последние обладают циркулярным дихроизмом<sup>8</sup>. Однако в большинстве случаев это различие исчезающе мало.

Конформационное рассмотрение комплексов  $\alpha$ -АК привело Кори и Бейлара<sup>12</sup> к заключению, что пятичленные хелатные кольца, образованные лигандом и центральным ионом металла, имеют практически плоскую структуру. В этом случае взаимодействие между двумя хелатными кольцами комплекса отсутствует. Заместители R при  $\alpha$ -углеродных атомах лигандов в плоских квадратных бис-комплексах удалены друг от друга на значительные расстояния и также не могут обусловить появление стереоселективных эффектов.



Более поздние расчеты конформации пятичленных аминокислотных хелатных колец<sup>13</sup> показали их значительную гибкость, отсутствие какой-либо одной предпочтительной изломанной конформации и несущественность взаимодействий между двумя хелатными кольцами. Действительно, большинство экспериментальных данных, полученных до недавнего времени, подтверждало этот теоретический вывод об отсутствии стереоселективности в аминокислотных комплексах Cu.

Обнаруженное вначале<sup>14</sup> незначительное различие (2—3%) молярных экстинкций растворов комплексов меди с оптически активными и рацемическими аланином (Ala) и фенилаланином (Phe) было опровергнуто более поздними исследованиями Гилларда с сотр. Эти авторы<sup>15, 16</sup> показали, что спектральные характеристики комплексов *L*-Ala и *D*-Ala не меняются при смешении их растворов в отношении 1 : 1, а зависимость спектров комплексов *L*-Ala и *DL*-Ala от pH раствора одинакова, что говорит об одинаковой стабильности (степени образования) равнопарного  $[\text{Cu}(\text{L-Ala})_2]$  и смешанного  $[\text{Cu}(\text{L-Ala})(\text{D-Ala})]$  комплексов.

Отсутствие энантиоселективных эффектов приводит к чисто статистическому распределению лигандов, при котором равновесные концен-

ТАБЛИЦА 1

Константы образования  $\lg \beta_1$  моно- и  $\lg \beta$  бис-комплексов металлов с аланином ( $pK_1=2,54 \pm 0,04$ ;  $pK_2=9,93 \pm 0,06$ ) и фенилаланином ( $pK_1=2,41 \pm 0,04$ ;  $pK_2=9,35 \pm 0,06$ );  $20 \pm 0,1^\circ$ ,  $I=0,37 \text{ NaNO}_3$

Ион	Конфигурация лиганда	Аланин		Фенилаланин	
		$\lg \beta_1$	$\lg \beta$	$\lg \beta_1$	$\lg \beta$
$\text{Cu}^{2+}$	<i>L</i>	8,16	14,98	7,93	15,10
	<i>D</i>	8,14	15,00	8,00	15,08
	<i>DL</i>	8,20	15,04	8,03	15,14
$\text{Ni}^{2+}$	<i>L</i>	5,23	9,91	5,23	9,72
	<i>D</i>	5,22	9,87	5,24	9,70
	<i>DL</i>	5,21	9,96	5,19	9,66
$\text{Cd}^{2+}$	<i>L</i>	4,09	7,40	3,90	6,73
	<i>D</i>	4,00	7,40	3,87	6,72
	<i>DL</i>	3,98	7,40	3,84	6,75
$\text{Pb}^{2+}$	<i>L</i>	4,20	9,34	4,02	8,86
	<i>D</i>	4,16	9,40	3,99	8,88
	<i>DL</i>	4,08	9,42	4,03	8,79
$\text{Zn}^{2+}$	<i>L</i>	4,63	~9	4,43	~8,5
	<i>D</i>	4,62	~9	4,43	~8,5
	<i>DL</i>	4,65	~9	4,41	~8,5

трации структур  $[M(L-АК)_2]$ ,  $[M(L-АК)(D-АК)]$  и  $[M(D-АК)_2]$  в случае *бис*-комплексов относятся<sup>17</sup> как 1:2:1 и концентрации структур  $[M(L-АК)_3]$ ,  $[M(L-АК)_2(D-АК)]$ ,  $[M(L-АК)(D-АК)_2]$  и  $[M(D-АК)_3]$  в случае *трис*-комплексов относятся<sup>18</sup> как 1:3:3:1. В обоих случаях кривые потенциометрического титрования *L-АК* и *DL-АК* в присутствии ионов металла *M* точно совпадают друг с другом.

Пытаясь обнаружить энантиоселективность в образовании *бис*-комплексов *Ala* и *Phe* с рядом металлов, Симеон и Вебер<sup>19</sup> провели тщательное потенциометрическое титрование этих систем с использованием *L*-, *D*- и *DL-АК*. Оказалось, что константа образования  $\lg \beta$  *бис*-комплекса (табл. 1) в пределах ошибки опыта ( $\pm 0,05$  для *Cu* и *Ni* и  $\pm 0,10$  для остальных ионов) не зависит от пространственной конфигурации лигандов. Это справедливо не только для плоских квадратных комплексов меди, но и для более сложных структур, образуемых ионами металлов с координационным числом более 4.

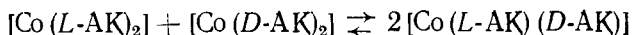
Методом потенциометрического титрования не была обнаружена энантиоселективность в комплексах *Cu* с *Ala*, валином (*Val*)<sup>16, 20</sup>, пролином (*Pro*)<sup>16</sup>, лейцином (*Leu*), а также в *бис*-комплексах *Ni* с *Ala*, *Val* и *Leu*<sup>20</sup>. Изучение дисперсии оптического вращения (ДОВ) *бис*-комплексов *Cu* с целым рядом *L-АК* и их смешанных комплексов с оптически неактивными лигандами привело к заключению<sup>21</sup> о том, что в системе  $[Cu(L-АК)_2]$  стерические взаимодействия между двумя лигандами настолько малы, что практически не влияют на эффект Коттона. Делая этот вывод, авторы не комментируют свое более раннее сообщение<sup>22, 23</sup> о некотором различии в рН-зависимости электронных спектров комплексов с оптически активными и рацемическими *Ala*, *Val* и, в особенности, *Pro*, указывавшем на меньшую стабильность равнопарных структур по сравнению с мезо-комплексом  $[Cu(L-АК)(D-АК)]$ .

Укоренившемуся в научной литературе<sup>1-4</sup> представлению об отсутствии энантиоселективности в комплексах *Cu* с бидентатными *АК* не противоречило не выходящее за пределы ошибки опыта различие констант стабильности смешанных *Cu*-комплексов *L-Pro* с *L*- и *D-Val* ( $\lg \beta = 16,89 \pm 0,09$  и  $17,00 \pm 0,20$  соответственно), рассчитанных из ДОВ системы<sup>24</sup>. Не опровергалось это представление и некоторым различием<sup>25, 26</sup> в спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) застеклованных водно-метанольных растворов комплексов *Cu* с *L*- и *DL-Ala*, *Val*, *Pro* и серином (*Ser*), так как не было уверенности в том, что при охлаждении растворов не образуются микрокристаллы этих комплексов, сильно различающиеся по своим ЭПР-свойствам.

Первые измерения стабильности комплексов *Cu* с трифункциональной  $\alpha$ -*АК* аспарагином (*Asn*) методом потенциометрического титрования показали, что равнопарные структуры  $[Cu(L-Asn)_2]$  и  $[Cu(D-Asn)_2]$  стабильнее смешанной  $[Cu(L-Asn)(D-Asn)]$  и присутствуют в равновесном растворе в количествах, в 4 раза превышающих концентрацию смешанного комплекса<sup>27</sup>. Однако более тщательные потенциометрические измерения констант стабильности показали отсутствие энантиоселективности в *бис*-комплексах *Cu* с такими трифункциональными *АК*, как *Asn*<sup>28-30</sup>, аспарагиновая кислота (*Asp*), глутамин (*Gln*), глутаминовая кислота (*Glu*)<sup>29, 30</sup>, 2,3-диаминопропионовая кислота, гистидин (*His*)<sup>20, 31</sup>, а также в смешанных комплексах<sup>32</sup> *His* с треонином (*Thr*).

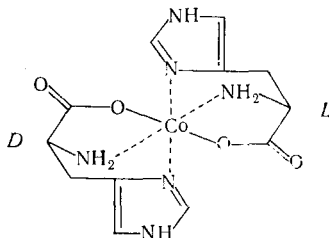
Наличие термодинамической энантиоселективности в октаэдрических *бис*-комплексах  $Co^{II}$  с тридентатным *His* впервые было продемонстрировано в 1963 г. Мак-Дональдом и Филлипсом<sup>33</sup>. В ПМР-спектрах растворов комплекса с *DL-His* авторы обнаружили сигналы, отсутствующие в растворах оптически активного комплекса, и приписали их мезо-комп-

лексу  $[\text{Co}(\text{L-His})(\text{D-His})]$ . Изучая зависимость их интенсивности от соотношения концентраций *L*- и *D*-изомеров лиганда, для равновесия



авторы рассчитали константу равновесия  $K=11,5$  (при отсутствии энантиоселективности  $K=4$ <sup>17</sup>). Таким образом, в данной системе преимущественно образуется смешанный комплекс, стабильность которого на 0,32 ккал/моль<sup>34</sup> выше стабильности равнопарного комплекса. Эти результаты были подтверждены потенциометрическим титрованием<sup>20, 31, 34</sup>. Селективность еще выше в комплексах His с  $\text{Ni}^{\text{II}}$ : различие в энергиях Гиббса индивидуальных структур  $\delta\Delta G^\circ$  достигает 0,49 ккал/моль<sup>34</sup>. Содержание смешанной структуры в комплексах *DL*-His с двухвалентными ионами Co, Ni, Zn, Cd и Cu составляет 62; 72; 63; 53 и 50% соответственно<sup>31</sup>, что отвечает степени энантиоселективности этих систем 24; 44; 26; 6 и 0%. Высокая энантиоселективность в случае комплексов с Ni находит свое отражение и в их спектральных свойствах. Полосы поглощения комплекса с *L*-His при 356 и 556 нм немного шире и ниже полос рацемического комплекса, которые к тому же несколько сдвинуты в длинноволновую область спектра<sup>31</sup>.

Считается<sup>30, 31, 34</sup>, что энантиоселективность в октаэдрических комплексах His вызвана стремлением громоздких имидазольных и одноименно заряженных карбоксилатных доноров занять *транс*-положения, что возможно только при противоположных конфигурациях двух молекул His:



При этом степень энантиоселективности зависит от правильности октаэдра и от диаметра центрального иона металла<sup>30, 31</sup>. Интересно, что скорость образования комплексов  $[\text{M}(\text{His})_2]$ , где  $\text{M}=\text{Ni}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$  или  $\text{Zn}$  не зависит от конфигурации лигандов. Меньшая стабильность структур  $[\text{M}(\text{L-His})_2]$  и  $[\text{M}(\text{D-His})_2]$  по сравнению с  $[\text{M}(\text{L-His})(\text{D-His})]$  проявляется в более высоких значениях константы скорости обратной реакции (диссоциации) для равнопарных структур<sup>35, 36</sup>. Следует отметить, что в противоположность ситуации, существующей в растворе, кристаллические комплексы Ni и Zn с *DL*-His построены из равнопарных структур  $[\text{M}(\text{L-His})_2] + [\text{M}(\text{D-His})_2]$ .

Никакой стереоселективности не было найдено в октаэдрических бис-комплексах тридентатной 2,3-диаминопропионовой кислоты с  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , Asp и Glu с Ni и Co<sup>29, 30</sup>, цистеина (Cys) с Ni и Zn<sup>30, 37</sup>. Напротив, Ритсма<sup>30</sup> обнаружил значительное усиление энантиоселективных эффектов в комплексах His при введении алкильных заместителей в  $\alpha$ -аминогруппу (табл. 2).

Бензил- и диметилгистидин проявляют заметную энантиоселективность даже при координации с Cu, однако структура образующихся комплексов, несомненно, отличается от квадратных комплексов  $\alpha$ -аминокислотного типа. Кроме того, Ритсма<sup>30</sup> отмечает несколько большую стабильность оптически активных протонированных комплексов Cu с

ТАБЛИЦА 2

Различие в энергиях  $\delta\Delta G^\circ$  Гиббса (в ккал/моль) смешанной  $[M-(L-АК)(D-АК)]$  и равнопарной  $[M(L-АК)_2]$  структур (из данных потенциометрического титрования при 25° и  $\mu=0,1 M$ ). Отрицательные значения указывают на меньшую стабильность смешанной структуры<sup>30</sup>

Аминокислота	CoII	NiII	CuII	ZnII
Гистидин	+0,32	+0,49	0,0	+0,28
N-Метилгистидин	+0,69	+1,03	0,0	+0,49
N-Бензилгистидин	+0,28	+0,74	-0,25	<0,0
N, N-Диметилгистидин	+1,06	+1,62	+0,56	+1,20
N-о-Оксибензилаланин	-0,71	-0,83	0,0	<0,0
Цистеин		0,0		~0,0
Пеницилламин		-0,55		>0,0

His, тогда как при  $pH > 6$ , по-видимому, немного стабильнее мезо-структура<sup>32</sup>.

Барнес и Петтит изучили тепловые эффекты, сопровождающие образование комплексов Cu с Ala, Val, Pro<sup>38</sup> и Asp, комплексов Cu и Ni с Glu и His, а также Zn с His<sup>38,39</sup>. Только в случае His наблюдались энантиоселективные эффекты: различие рассчитанных значений энтальпии образования индивидуальных мезо-комплекса и оптически активных комплексов  $\delta\Delta H^\circ$  составляет в случае Ni, Zn и Cu  $+0,67 \pm 0,17$ ,  $+0,57 \pm 0,05$  и  $-0,67 \pm 0,17$  ккал/моль. Таким образом, повышенная прочность симметричных мезо-комплексов Ni и Zn в основном имеет энтальпийную природу, о чем говорит близость значений  $\delta\Delta H^\circ$  и  $\delta\Delta G^\circ$  (табл. 2). В случае меди, наоборот, более предпочтительными должны быть комплексы с лигандами одинаковой конфигурации. (Этот неожиданный результат авторы объясняют стремлением меди образовывать тетрагональные *цис*-структуры с координацией His по имидазольному кольцу и аминогруппе). Однако значительный энтальпийный эффект, по-видимому, невелируется энтропийными факторами.

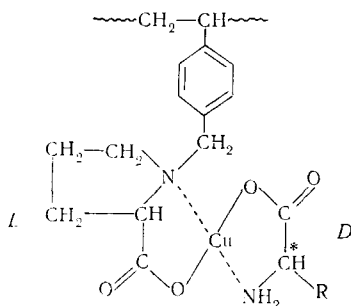
Комплексы  $Co^{II}$  с *L*-His и *DL*-His отличаются друг от друга не только термодинамической стабильностью, но и константами скорости обратимого окисления<sup>40</sup> молекулярным кислородом до структуры  $[Co(His)_2]_2O_2$ .

Наличие энантиоселективности в комплексах бифункциональных аминокислот впервые было однозначно доказано Даванковым и Рогожиным<sup>41,42</sup>, благодаря применению нового метода изучения кинетически лабильных смешанных комплексов — лигандообменной хроматографии<sup>43</sup>. Если один из лигандов (стационарный) связан ковалентной связью с полимерным нерастворимым носителем, то хроматография смеси подвижных лигандов на таком сорбенте в присутствии комплексообразующих ионов металла позволяет определять относительную термодинамическую стабильность всех смешанных комплексов, в образовании которых участвует данный стационарный лиганд. Стабильность этих смешанных комплексов возрастает в том же порядке, в котором увеличивается сродство подвижных лигандов к сорбенту. Авторы подвергали хроматографии рацемические АК на сорбентах с хиральными аминокислотными группировками в присутствии ионов Cu, Ni или Zn. Эти ионы становятся центром образования смешанных сорбционных комплексов, в которые входят, с одной стороны, стационарные хиральные лиганды сорбента, с другой, — подвижные лиганды, т. е. молекулы разделяемого рацемата. Термодинамические энантиоселективные эффекты в образовании этих сорбционных комплексов и являются причиной разделения



изомеров рацемата, перемещаемого подвижной фазой колонки с таким сорбентом.

Так, например, сорбент, полученный при взаимодействии *L*-пролина (или *L*-оксипролина) с хлорметилированным макросетчатым сополимером стирола образует<sup>44</sup> в присутствии ионов меди значительно более прочные смешанные комплексы с *D*-АК, чем с *L*-антиподами:



Если подвижными лигандами являются *D*- и *L*-изомеры Pro, то (определенное в статических условиях) различие в свободных энергиях их сорбции  $\Delta\Delta G^0$  достигает<sup>45, 46</sup> 0,45 ккал/моль. Простота и высокая чувствительность метода лигандообменной хроматографии позволили авторам обнаружить термодинамическую энантиоселективность в большом числе лабильных комплексов би- и тридентатных аминокислот, оксикислот, аминокспиртов и других соединений<sup>47, 48</sup>.

Наличие энантиоселективности в растворах комплексов ряда бифункциональных АК с медью было доказано затем и классическими методами. Даванков, Рогожин и Курганов в первую очередь изучили комплексы *N*-бензилпролина (*N*-Bzl-Pro), моделирующего элементарное звено используемого ими диссимметрического сорбента. Потенциометрическое титрование<sup>49, 50</sup> свидетельствует о том, что в случае *N*-Bzl-*DL*-Pro в водном растворе устанавливается равновесие, при котором концентрация мезо-комплекса  $[\text{Cu}(\text{N-Bzl-L-Pro})(\text{N-Bzl-D-Pro})]$  в  $14 \pm 4$  раз превышает концентрацию каждого из двух равнопарных комплексов. Это соответствует степени энантиоселективности комплексообразования  $\alpha_{\text{сел.}} = 75\%$  или  $\Delta\delta G^0 = 1,15$  ккал/моль. Меньшая стабильность равнопарной структуры  $[\text{Cu}(\text{N-Bzl-L-Pro})_2]$  убедительно подтверждается спектрофотометрическими исследованиями и поляриметрическим титрованием, которое также может использоваться для расчета<sup>50</sup> величины  $\alpha_{\text{сел.}}$ . Рентгеноструктурный анализ комплексов<sup>51-54</sup> позволяет предположить стремление бензильных радикалов *N*-Bzl-Pro занять апикальные положения в координационной сфере Cu, что возможно (рисунок) для обоих лигандов только в случае их различной конфигурации<sup>54</sup>.

Энантиоселективность образования комплексов Cu с АК является следствием неодинакового взаимодействия между двумя лигандами в структурах  $[\text{Cu}(\text{D-AK})(\text{L-AK})]$  и  $[\text{Cu}(\text{L-AK})_2]$ . Это взаимодействие может осуществляться путем непосредственного контакта между отдельными фрагментами лигандов (как это имеет место в комплексах *N*-Bzl-Pro), через координированные в аксиальных положениях молекулы растворителя или, наконец, через сольватную оболочку (внешнюю координационную сферу). Межлигандные взаимодействия могут приводить к искажению хелатного узла комплекса, что четко проявляется в различии электронных спектров  $[\text{Cu}(\text{L-AK})_2]$  и  $[\text{Cu}(\text{D-AK})(\text{L-AK})]$ , или к искажению конформации лигандов и излому пятичленных хелатных

колец. Если эти искажения происходят в оптически активном  $[\text{Cu}(\text{L-АК})_2]$  комплексе, то они могут быть легко обнаружены путем сравнения его спектров ДОВ или циркулярного дихроизма (ЦД) со спектрами ДОВ или ЦД смешанного комплекса с глицином  $[\text{Cu}(\text{L-АК})(\text{Gly})]$ . Эти спектры ровно вдвое отличаются друг от друга по интенсивности (без смещения положений максимумов) только при условии отсутствия искажений в  $[\text{Cu}(\text{L-АК})_2]$ -структуре. Этим методом были исследованы комплексы Ala, Val, Pro и оксипролина (Hyp), содержащих в аминогруппе метильные или бензильные заместители в различных сочетаниях<sup>55</sup>. Максимальные межлигандные взаимодействия (а, следовательно, и стереоселективные эффекты) обнаружены в комплексах аминокислот, имеющих два заместителя в аминогруппе, например, в комплексах N-Bzl-Pro, N-Me-N-Bzl-Ala или N-Me-Hyp.

Передачу межлигандного взаимодействия через аксиально координированные молекулы воды следует привлекать, например, для объяснения меньшей стабильности  $[\text{Cu}(\text{N-Bzl-L-Pro})(\text{L-Pro})]$  по сравнению с  $[\text{Cu}(\text{N-Bzl-L-Pro})(\text{D-Pro})]$ . Величина  $\delta\Delta G^\circ = 0,9 \pm 0,2$  ккал/моль для этой системы, рассчитанная из спектров ЦД<sup>56, 57</sup>, удовлетворительно согласуется с данными лигандообменной сорбции<sup>45</sup>.

Сольватация комплексов также оказывает очень значительное влияние на межлигандные взаимодействия вплоть до обращения знака энантиоселективного эффекта при переходе от одного растворителя к другому<sup>58</sup>. Первым примером успешного изучения влияния структуры внешней координационной сферы на энантиоселективные эффекты может служить исследование<sup>59</sup> спектров ЭПР комплексов  $[\text{Cu}(\text{N-Bzl-Pro})_2]$  в метаноле и смеси хлороформа с толуолом.

Работы Даванкова, Рогожина и Курганова показали, что энантиоселективность является исключительно распространенным свойством комплексов Cu с  $\alpha$ -АК, но только после всестороннего исследования методами потенциометрического и поляриметрического титрования, спектрофотометрии, ЦД и др. можно с уверенностью говорить о наличии или

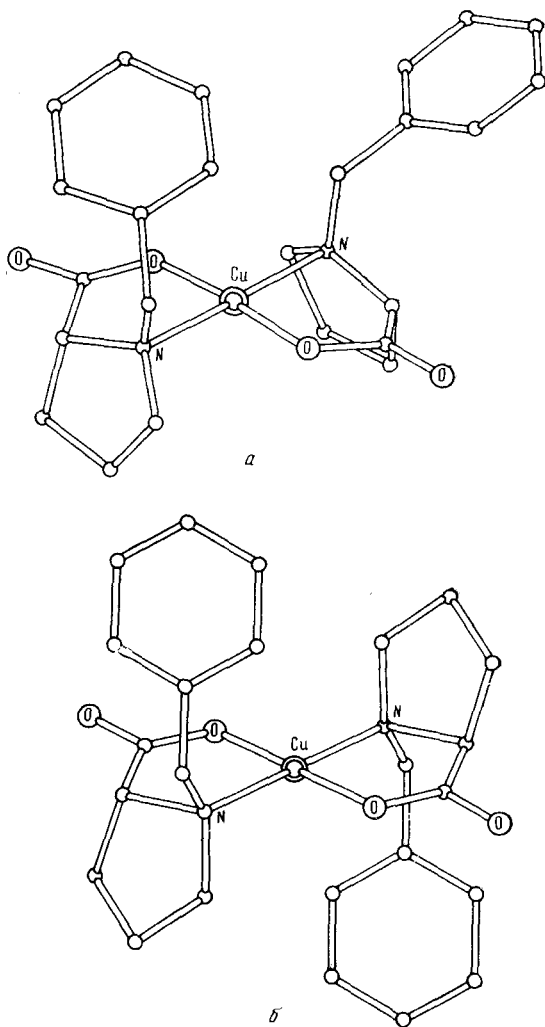


Рис. Структуры комплексов  $[(\text{N-Bzl-L-Pro})_2]\text{Cu}$  (а) и  $[(\text{N-Bzl-L-Pro})(\text{N-Bzl-D-Pro})]\text{Cu}$  (б)

отсутствии энантиоселективности в той или иной системе. Наиболее чувствительным методом, однако, является лигандообменная хроматография.

Используя метод лигандообменной хроматографии, Бернауэр с сотр.<sup>60</sup> показал, что хиральный комплекс  $\text{Fe}^{\text{III}}$  с  $\beta$ -оксиэтил-*D*-пропилендиамин-триуксусной кислотой  $[\text{Fe}(\text{D-ОРА})]$  охотнее образует смешанные комплексы с *D*-изомерами ацетильных и бензоильных производных Leu, Ala, Phe и метионина (Met), чем с их антиподами ( $\delta\Delta G^0$  снижается в этом ряду от 0,10 до 0,02 ккал/моль). В случае взаимодействия (—)- и (+)-изомеров 1-фенилэтиламина с комплексами Cu, Ni или Zn с *D*(—)PDТА  $\delta\Delta G^0$  достигает 0,3 ккал/моль<sup>61</sup> (исследование той же системы методом распределения между водой и гептаном дает величину  $\delta\Delta G^0 \sim 0,14$  ккал/моль). Таким образом, энантиоселективность обнаружена даже в случае монодентатных лигандов, которые, вероятно, замещают одну из ацетатных групп в комплексах указанных полидентатных лигандов.

Ангеличи с сотр. выполнил серию работ по энантиоселективности комплексообразования  $\alpha$ -АК, имеющих в аминокгруппе заместители, склонные к координации с металлом, например карбоксиметильную (См) или  $\alpha$ -пиколильную группу. Потенциометрическим титрованием было показано<sup>62</sup>, что N-См-*L*-Val образует несколько более прочные смешанные комплексы Cu с *L*-Leu, *L*-Phe, *L*-Ala, *L*-Ser, *D*-Val и *L*-Leu-OEt, чем с их антиподами. N-Карбоксиметильные производные *L*-изолейцина (*L*-Ile), *L*-Ser, N-Bzl-*L*-Ala и N-Bzl-*L*-Leu также предпочитают<sup>63</sup> образовывать смешанные комплексы Cu с *L*-изомерами Val, Leu и Thr. Напротив, N-См-*L*-Asp и N-См-*L*-Glu проявляют большее сродство к *D*-изомерам АК. Авторы попытались объяснить наблюдаемые эффекты *цис*-строением *бис*-аминокислотного комплекса меди, в котором N-См-группа занимает аксиальное положение<sup>63</sup>. Однако рентгеноструктурный анализ показал<sup>64</sup>, что См-группа в комплексе  $[\text{Cu}(\text{N-См-L-Val})(\text{H}_2\text{O})_2]$  расположена в основной координационной плоскости. Столь же трудно объяснить и тот факт, что N-(2-пиридилметил)-*L*-аспарагиновая кислота и ее N-(6-метил-2-пиридилметил)-аналог образуют более прочные смешанные комплексы Cu и Ni с *L*-энантиомерами Ala, Phe, триптофана (Trp), Thr, Leu и Val<sup>65</sup>. Несколько яснее ситуация в *бис*-комплексах Ni и  $\text{Co}^{\text{II}}$  с N-(*о*-оксибензил)-аланином, где более прочными оказываются равнопарные структуры (табл. 2). Ясно, что все три донорных атома этого лиганда располагаются в одной плоскости, тем не менее Ритсма<sup>30</sup> соблюдает законную осторожность в истолковании межлигандных взаимодействий в его комплексах. Очевидно, энантиоселективные эффекты являются результатом действия многих факторов. Вклад каждого из них еще трудно оценить в настоящее время. Лишь детальное и всестороннее исследование позволяет объяснить энантиоселективность даже в простейших системах, например объяснить тот факт, что для N-Bzl-val наиболее прочен<sup>58</sup> равнопарный комплекс  $[\text{Cu}(\text{N-Bzl-L-Val})_2]$ , тогда как для N-Bzl-*D*-Pro, наоборот, более стабильна мезо-структура  $[\text{Cu}(\text{N-Bzl-L-Pro})(\text{N-Bzl-D-Pro})]$ .

## 2. Эффекты кинетической природы

Интересный случай кинетической энантиоселективности описали Хикс и Джонс<sup>66</sup>. Моногистидинато-никель(II) катализирует реакцию щелочного гидролиза эфира гистидина. Катализу предшествует образование смешанного комплекса  $[\text{Ni}(\text{His})(\text{His-OMe})]^+$ . Оказалось, что при одинаковых конфигурациях His и His-OMe суммарная скорость гидро-

лиза на 40% ниже по сравнению со скоростью реакции в системе, в которой лиганды имеют противоположные конфигурации. Бидентатный лиганд His-OMe имеет 6 различных возможностей присоединения к комплексу  $[\text{Ni}(\text{His})]^+$ , однако только в одном случае и именно при противоположной конфигурации лигандов может образоваться предпочтительная *транс*-структура с благоприятным для координирования расположением сложнэфирной группы.

Так как термодинамическая энантиоселективность в смешанном комплексе не наблюдается, различия в скоростях гидролиза объясняются эффектом координации эфирного карбонила. Характерно, что кинетическая энантиоселективность отсутствует, если для катализа использовать комплексы His с медью<sup>67, 68</sup>. Координационное число 4 ионов меди не оставляет вакантных позиций для координации эфирных групп.

Блакбурн и Джонс<sup>69–71</sup> расширили изучение катализа гидролиза эфиров АК комплексами Ni с АК еще на 17 различных систем, однако заметная энантиоселективность была найдена только в одной системе:  $[\text{Ni}(\text{Trp})(\text{His-OMe})]^+$ . В то же время Ангеличи<sup>62</sup> обнаружил, что комплекс  $[\text{Cu}(\text{N-Cm-L-Val})]$  катализирует гидролиз метиловых эфиров *D*-Leu и *D*-Phe в несколько большей степени, чем гидролиз *L*-изомеров. Аналогичные, хотя и меньшие по величине эффекты наблюдались при катализе комплексом Cu с *N*-карбоксиметил-*D*-фенилглицином.

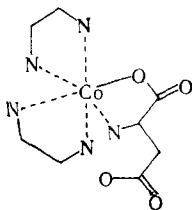
Обнаружено различие (в 2–4 раза) в скоростях гидролиза метиловых эфиров *D*- и *L*-Phe в присутствии комплекса Cu с поли-*L*-лизином. Каталитический эффект усиливается с ростом молекулярного веса полимера. Авторы<sup>72, 73</sup> считают, что при pH 7 гидролиз катализируется в смешанном комплексе, который легче образуется в случае *D*-Phe. Наконец, имеются указания<sup>74</sup>, что этиловый эфир *L*-Phe быстрее гидролизуется в присутствии *транс*- $[\text{Co}(\text{l-pn})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ , чем в присутствии его энантиомера *транс*- $[\text{Co}(\text{d-pn})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ . Механизм этого процесса достаточно сложен и трудно оценить на какой из стадий процесса проявляются стереоселективные эффекты.

В 1929 г. Шибата и Тсушида<sup>75</sup> обнаружили, что левовращающий комплекс  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$  селективно ускоряет окисление *L*-3,4-ди-сксифенилаланина (DOPA). Правда, последующая проверка<sup>76</sup> этого сообщения не показала наличия здесь энантиоселективности, а установила только общий каталитический эффект комплекса, не зависящий от его конфигурации. Однако в присутствии смешанного медного комплекса протопорфирина с *L*-гистидином или с его циклическим димером<sup>77</sup>, а также в присутствии комплекса Cu с поли-*L*-лизином<sup>78–80</sup> антиподы DOPA, действительно, окисляются с неодинаковыми скоростями.

Особую группу кинетически энантиоселективных процессов составляют реакции образования инертных комплексов  $\text{Co}^{\text{III}}$  из соединений, одно из которых является рацематом, а другое — оптически активно. В этих процессах, как правило, одновременно наблюдается и энантиоспецифичность. К сожалению, авторы большинства работ не дают подробного анализа стереохимических особенностей этих реакций и не публикуют важных экспериментальных данных (например, конверсия и выход продукта), необходимых для такого анализа.

Проявлением кинетической энантиоселективности следует считать тот факт, что при взаимодействии *L*-Glu с рацемическим  $\Delta\text{L}-[\text{Co}(\text{en})_2\text{CO}_3]\text{ClO}_4$ <sup>81</sup> или с рацемическим  $\Delta\text{L}-[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ <sup>82</sup> первыми в реакцию вступают *L*-изомеры комплексов. Преимущественно образующийся  $\Lambda-[\text{Co}(\text{en})_2(\text{L-Glu})]\text{ClO}_4$  к тому же обладает малой растворимостью и выделяется в оптически чистом виде. Аналогичная энантиоселективность наблюдается и в тех случаях, когда вместо *L*-Glu используется

*d*-винная кислота<sup>81, 82</sup>, но отсутствует в случае использования бидентатных АК<sup>81, 83</sup> и молочной кислоты<sup>81</sup>. Гиллард и сотр.<sup>81, 82, 84</sup> объяснили этот факт наличием трехточечного взаимодействия *L*-Glu с комплексом путем образования водородной связи γ-карбоксильной группы с аминогруппой еп, что возможно только при Λ-конфигурации самого комплекса:

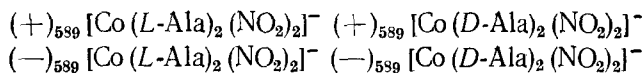


Однако рентгеноструктурный анализ показал<sup>83</sup>, что, по крайней мере в кристаллическом состоянии, такой водородной связи не образуется.

Более поздние работы<sup>85, 86</sup> подвергают критике и сам факт кинетической энантиоселективности в изученных Гиллардом системах. При проведении реакции  $\Delta\Lambda\text{-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{CO}_3]^+$  с *L*-Glu и *L*-Asp в присутствии активированного угля было найдено, что в конечной равновесной смеси соотношение Λ- и Δ-комплексов составляет 70 : 30 для  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{L-Glu})]^+$  и 60 : 40 для  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{L-Asp})]^+$ . В связи с этим авторы<sup>85</sup> считают, что наблюдаемые эффекты имеют термодинамическую природу. Проверив эти результаты и изучив щелочную эпитеримизацию *L*-Glu в конечном комплексе, в работе<sup>86</sup> пришли к выводу, что в данной системе вообще отсутствуют какие бы то ни было селективные или специфические эффекты.

Отсутствие кинетической энантиоселективности при взаимодействии рацемического *цис-бис*-этилендиаминового комплекса  $\text{Co}^{\text{III}}$  с оптически активными Ala<sup>81, 83</sup>, Leu и Phe<sup>83</sup> хорошо согласуется с отмеченным ранее<sup>87</sup> отсутствием энантиоспецифичности в формировании хиральной конфигурации кобальта при реакции симметричного *транс*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  с *L*-изомерами этих АК.

При взаимодействии гексанитрокобальтата(III) с *DL*-Ala из 24 возможных структур, содержащих по 2 аминокислотных остатка, стереоспецифически образуются только 4 комплекса<sup>88</sup>:



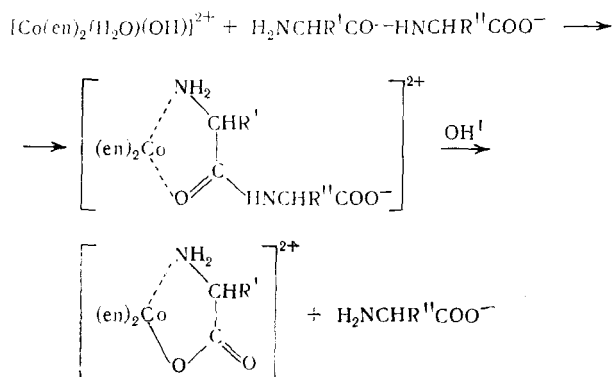
Они содержат в основной координационной плоскости два карбоксилат-аниона и две нитрогруппы в *цис*-положениях<sup>89</sup>. Энантиоселективность в этой системе проявляется в том, что оба аминокислотных остатка в каждой структуре имеют одинаковую конфигурацию. Энантиоспецифичность комплексообразования ниже: две молекулы *L*-Ala обеспечивают лишь незначительное преобладание  $(-)_{589}$ -комплекса над  $(+)_{589}$ -структурой.

Очень сложная смесь комплексов состава  $[\text{Co}(\text{L-Asp})_n(\text{Ala})_{3-n}]^{n-}$ , где  $n=0\div3$  образуется при взаимодействии  $[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$  с *L*-Asp и *DL*-Ala в присутствии активированного угля<sup>90</sup>. Селективные и специфические эффекты здесь должны рассматриваться для каждой группы структур в отдельности. Для комплексов состава  $[\text{Co}(\text{L-Asp})_2(\text{Ala})]^{2-}$  установлено, что *тег*-Λ-структуры в основном содержат *L*-Ala, а *фас*-Δ-структуры содержат *D*-Ala. Столь же сложен анализ и для системы, содержащей *L*-Pro и *D*- или *L*-Asp<sup>91</sup>.

Вопреки ожиданиям не найдена энантиоселективность в кинетически контролируемом процессе взаимодействия *L*-Pro с рацемическим  $\beta$ -[Co(trien)(OH)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> или с его дихлороаналогом<sup>92-94</sup>. В обоих случаях образуются примерно одинаковые количества  $\Delta$ - и  $\Lambda$ -изомеров  $\beta_2$ -[Co(trien)(*L*-Pro)]<sup>2+</sup>. Как показал рентгеноструктурный анализ, стерические взаимодействия между лигандами в значительной мере устраняются за счет искажения углов координационного октаэдра<sup>93, 95</sup>.

Также не обнаружено отклонения от статистического распределения комплексов, образующихся при взаимодействии *транс*-N, N'-этилен-бис-(ацетилацетониминато)диаквокобальта(II) с *DL*-Ala, *DL*-Val или *DL*-фенилэтиламином<sup>96</sup>. В конечных комплексах два монодентатных аминокислотных лиганда, координированных по аминогруппам, занимают *транс*-положения в координационном октаэдре и не могут оказывать влияния друг на друга.

При реакции дипептида *L*-Leu-Gly с рацемическим [Co(en)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(OH)]<sup>2+</sup> также не наблюдается кинетической энантиоселективности<sup>97</sup>. Напротив, если *L*-АК является С-концевой, как например, в Gly-*L*-Phe и Gly-*L*-Tyr, то такой дипептид вдвое быстрее реагирует с  $\Delta$ -изомером комплекса, чем с  $\Lambda$ -антиподом:



Однако дипептид *L*-Leu-*L*-Tyr, содержащий две АК *L*-ряда, почти исключительно реагирует с  $\Lambda$ -комплексом<sup>97</sup>. (Здесь уместно упомянуть, что термодинамической энантиоселективности в комплексе Cu с Gly-Phe не наблюдалось<sup>98</sup>).

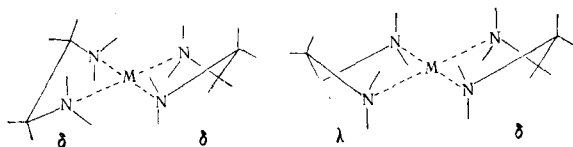
#### IV. КОМПЛЕКСЫ ДИАМИНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Энантиоселективные эффекты в комплексах диаминов были открыты значительно раньше, чем в комплексах аминокислот. Смирнов<sup>99</sup> в 1920 г. в продуктах реакции солей Pt<sup>IV</sup> с *dl*-пропилендиамином обнаружил только два комплекса  $\Delta$ -[Pt(*l*-pn)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> и  $\Lambda$ -[Pt(*d*-pn)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>, то есть реакция проходила с полной энантиоселективностью и энантиоспецифичностью. Аналогичная ситуация была отмечена и в случае образования комплексов Co<sup>III</sup> с *rp*<sup>100</sup> и Co<sup>III</sup> и Rh<sup>III</sup> с *транс*-1,2-циклопентандиамином (*срп*)<sup>101</sup>. Неустойчивость комплексов, содержащих лиганды различной конфигурации, подтверждается легкостью их диспропорционирования на равнопарные структуры. Так, например<sup>101, 102</sup>, при реакции  $\Lambda$ -[Co(*d*-срп)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> с *l*-срп образуются только  $\Lambda$ -[Co(*d*-срп)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> и  $\Delta$ -[Co(*l*-срп)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>. Высокая селективность наблюдается уже на стадии образования *бис*-комплексов. Так, окисление Co<sup>II</sup> в присутствии *dl*-срп приводит к образованию *транс*- или *цис*-[Co(*d*-срп)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> и [Co(*l*-срп)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, но не [Co(*l*-

срп) (*d*-срп)  $\text{Cl}_2]^+^{101, 103}$ . Результаты этих исследований привели Егера<sup>104</sup> к выводу, что смешанные структуры комплексов вообще не стабильны, а оптическая конфигурация атома металла однозначно определяется конфигурацией лиганда.

Однако реакции образования комплексов диаминов не всегда строго следуют этому правилу. Так, Вернер<sup>105</sup> сумел получить все 8 теоретически возможных изомеров  $[\text{Co}(\text{pn})(\text{en})(\text{NO}_2)_2]^+$ . При реакции  $\Delta\text{-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  с *l*-срп также образуются оба возможных изомера  $\Delta$ - и  $\Lambda$ - $[\text{Co}(\text{en})_2(l\text{-срп})]\text{Cl}_3$ , хотя с рацемическим *dl*-срп энантиоселективно образуются только 2 из 4 возможных структур:  $\Delta$ - $[\text{Co}(\text{en})_2(l\text{-срп})]^{3+}$  и  $\Lambda$ - $[\text{Co}(\text{en})_2(d\text{-срп})]^{3+ 101, 106}$ . Таким образом, кинетическая энантиоселективность, несомненно проявляющаяся в образовании октаэдрических *трис*-комплексов с диаминами, может остаться незамеченной, как это имеет место в первом случае, где по условиям реакции *l*-срп вынужден реагировать не только с  $\Delta$ - $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ , но и с его  $\Lambda$ -антиподом. Точно также можно добиться взаимодействия *d*-винной кислоты с обоими энантиомерами  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{CO}_3]^+^{107, 108}$ , хотя первым<sup>108</sup> в реакцию вступает  $\Delta$ -изомер, образуя  $\Delta$ - $[\text{Co}(\text{en})_2(d\text{-tart})]^+$ . Можно осуществить взаимодействие  $\Delta$ - $[\text{Co}(l\text{-pn})_2\text{CO}_3]^+$  с обоими изомерами *dl*-tart<sup>109</sup>, тогда как при использовании избытка виноградной кислоты комплекс реагирует селективно с *d*-tart, образуя стабильный  $\Delta$ - $[\text{Co}(l\text{-pn})_2(d\text{-tart})]^+^{110}$ . Его менее стабильный диастереомер  $\Delta$ - $[\text{Co}(l\text{-pn})_2(l\text{-tart})]^+$ , находясь в контакте с избытком *dl*-tart, селективно обменивает свой кислотный лиганд на *d*-tart, так что незакомплексованная винная кислота значительно обогащается *l*-антиподом<sup>110, 111</sup>. Аналогично этому  $\Delta$ - $[\text{Co}(l\text{-pn})_2\text{CO}_3]^+$  предпочитает обменивать свой карбонатный лиганд на (—)-антипод  $\alpha$ -хлорили  $\alpha$ -бромпропионовой кислоты и на (—)-лактат-ион<sup>110</sup>, что может быть использовано для частичного расщепления рацематов этих кислот. Наоборот, оптически активная молочная кислота расщепляет рацемат  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{CO}_3]^+$ , вступая в реакцию лигандного обмена только с одним изомером<sup>112</sup>. В то же время заметной энантиоселективности в реакции обмена  $\Delta$ - $[\text{Co}(l\text{-pn})_2\text{CO}_3]^+$  с *DL*-Ala не наблюдалось<sup>106</sup>.

С целью выяснения причин энантиоселективных и энантиоспецифических эффектов Кори и Бейлар в своей классической работе<sup>12</sup> провели конформационный анализ комплексов диаминов. Так как угол в комплексе составляет всего 86—88°, то, согласно теории этих авторов, пятичленное хелатное кольцо изломано значительно сильнее цикlopентанового и имеется четкая разница между экваториальными и аксиальными положениями для заместителей. Между двумя хелатными кольцами существует взаимодействие через посредство атомов водорода хелатированных аминогрупп. В плоских квадратных структурах это взаимодействие примерно на 1 ккал/моль меньше при одинаковой, например  $\delta\delta$ -конформации двух колец, чем в мезо-структуре, например  $\delta\lambda$ :



В тетраэдрических структурах разница в энергиях несколько ниже. В октаэдрических *трис*-комплексах взаимодействие между тремя кольцами минимально при одинаковой их конформации, причем для  $\Lambda$ - и  $\Delta$ -конфигураций хиральных *трис*-комплексов предпочтительны соответственно  $\delta\delta\delta$ - и  $\lambda\lambda\lambda$ -конформации колец. Энергия изомерных комплексов возрастает в ряду  $\Lambda[\delta\delta\delta] < \Lambda[\delta\delta\lambda] < \Lambda[\delta\lambda\lambda] < \Lambda[\lambda\lambda\lambda]$  на 1,8 ккал/моль.

ТАБЛИЦА 3

Различия  $\delta\Delta G^\circ$  в энергиях Гиббса (в ккал/моль) диастереомеров комплексов  $\text{Co}^{\text{III}}$  с пропилендиамином

Комплекс	Диастереомеры		$\delta\Delta G^\circ$	Ссылки на литературу
$[\text{Co}(l\text{-pn})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$	$\Delta l$	$\Delta l$	0,27	116
$[\text{Co}(l\text{-pn})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$	$\Delta ll$	$\Delta ll$	0,20	116
$[\text{Co}(\text{en})_2(\text{pn})]^{3+}$	$\Delta l$	$\Delta l$	0,45	117
$[\text{Co}(\text{en})(\text{pn})_2]^{3+}$	$\Delta ll$	$\Delta ll$	1,2	117
$[\text{Co}(\text{pn})_3]^{3+}$	$\Delta lll$	$\Delta lll$	1,6	117
	$\Delta ddl$	$\Delta ddd$	0	118
	$\Delta ddl$	$\Delta ddl$	0,52	118
	$\Delta lll$	$\Delta dll$	0,53	118

Наличие взаимодействия между хелатными кольцами и стремление заместителей занять экваториальное положение может приводить к появлению энантиоселективных эффектов в комплексах замещенных 1,2-диаминах. Кроме того, в тетраэдрических и в октаэдрических *цис-бис*-комплексах, а также в октаэдрических *трис*-структурах следует ожидать энантиоспецифического формирования конфигурации самого атома металла.

Представления, развитые Кори и Бейларом, были подвергнуты в дальнейшем экспериментальной проверке и в ряде работ<sup>95, 113</sup> было получено удовлетворительное согласие теории и эксперимента. Двайер и Саргесон с сотр. подробно изучили комплексообразование  $\text{Co}^{\text{III}}$ <sup>114–119</sup> и  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ <sup>120, 121</sup> с пропилендиамином. В отличие от более ранних исследований, они обнаружили существование комплексов, содержащих лиганды различной конфигурации<sup>117, 118, 121</sup> и даже образование диастереомерных пар *трис*-комплексов *l*-pn<sup>117, 118, 120, 121</sup>. Исходя из предположения, что в присутствии активированного угля для комплексов  $\text{Co}^{\text{III}}$  в реакционной смеси устанавливается термодинамическое равновесие между всеми структурами, авторы рассчитали различия в их свободных энергиях. Эти различия, достигающие 1,6 ккал/моль, оказались близкими к расчетным величинам Кори и Бейлара (табл. 3).

Значения, близкие к этим величинам, были получены<sup>122</sup> методом спектроскопии ЯМР  $^{59}\text{Co}$ , позволяющим анализировать состав смеси комплексов *трис*-пропилендиаминокобальта(III). Этот же метод показывает, что в присутствии активированного угля равновесие смещается в сторону статистически более вероятных, хотя и менее выгодных с энергетической точки зрения, структур. Остается, однако, не доказанным, что уголь позволяет достичь истинного равновесия. Ведь диастереомеры могут обладать различной сорбируемостью на угле, а следовательно и различными скоростями превращения. Во всяком случае ясно, что кинетические энантиоселективные и энантиоспецифические эффекты в рассматриваемой системе отличаются от термодинамических эффектов.

Начато более детальное изучение состава комплексов  $\text{Co}^{\text{III}}$  и  $\text{Cr}^{\text{III}}$  с *транс*-1,2-циклопентандиамином<sup>123</sup> и  $\text{Co}^{\text{III}}$  с *транс*-1,2-циклогександиамином (chn)<sup>95</sup>.

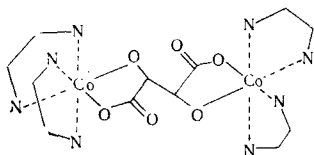
Конформационные представления Кори и Бейлара были позднее пересмотрены Голлогли и Хокинсом<sup>124, 125</sup>. Эти авторы пришли к выводу, что хелатное кольцо 1,2-диамина может принимать множество близких по энергии конформаций и что структура  $\Lambda(\delta\delta\delta)$  для  $[\text{M}(\text{en})_3]$  выгоднее структуры  $\Lambda(\lambda\lambda\lambda)$  не более чем на 0,85 ккал/моль, а различие в энергиях  $(\lambda\delta)$ - и  $(\delta\delta)$ -структур для *транс-бис*-комплекса практи-



чески отсутствует. В согласии с последним выводом находится отсутствие термодинамической энантиоселективности в комплексах  $\text{pn}$ ,  $\text{chn}$ , 2,3-диаминобутана и стильбендиамина с  $\text{Cu}$  и  $\text{Ni}$  <sup>126, 127</sup>. Этот неожиданный результат получен методами калориметрии, потенциометрии и спектрофотометрии.

Хорошими примерами кинетической энантиоселективности являются взаимодействия  $\Lambda(+)$ <sub>5461</sub>  $[\text{Co}(\text{EDTA})]^{-128}$  или  $\Lambda(-)$ <sub>5461</sub>  $[\text{Co} \cdot (+\text{PDTA})]^{-129}$  с рацемическим  $dl\text{-pn}$ , в результате которого образуется  $\Lambda(+)$ - $[\text{Co}(d\text{-pn})_3]^{3+}$ , а оптически чистый  $l\text{-pn}$  остается в растворе, так как не вступает в реакцию лигандного обмена. Наоборот, при обработке рацемического  $[\text{Co}(\text{EDTA})]^{-}$  оптически активным  $l\text{-pn}$  в реакцию обмена вступает только  $\Delta$ -комплекс <sup>128</sup>.

Молекула  $d$ -винной кислоты, реагируя в кислой среде с рацемическим  $\Delta\Lambda$ - $[\text{Co}(\text{en})_2\text{CO}_3]^+$ , замещает карбонат-ионы сразу в двух комплексах. При этом она всегда отбирает пару комплексов одинаковой конфигурации <sup>108, 130</sup>, например:



Неожиданно высокой оказалась энантиоселективность в реакции переноса электрона от  $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{2+}$  к  $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$ , где  $\text{phen}$  означает 1,10-фенантролин. В случае использования в качестве окислителя  $\Lambda$ - $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$  из рацемического комплекса  $\text{Cr}$  получался  $\Delta$ - $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$  с оптической чистотой 92% <sup>131</sup>. Этот результат можно объяснить тем, что окислению подвергается только  $\Delta$ - $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{2+}$ , а его  $\Lambda$ -антипод быстро речемизуется. Очень незначительные энантиоселективные эффекты (1—2%) наблюдались <sup>132</sup> при облучении  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{phen})_2]^+$ ,  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{phen})]^{-}$  и  $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{3+}$  циркулярно поляризованным лучом аргонного лазера. Очевидно, скорости изомеризации антиподов в этих условиях различны. Аналогичное влияние оказывает и обычный свет на комплекс  $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ , если в растворе присутствует антимионил- $d$ -тарترات <sup>133</sup>.

С энантиоселективными явлениями в комплексах тесно связан эффект Пфайффера <sup>134</sup>, открытый впервые на комплексах  $\text{Zn}$  с  $\text{phen}$  и  $\text{bipy}$  <sup>135</sup>. В настоящее время в этом явлении выделяют 3 основных момента <sup>136</sup>: асимметрическую индукцию, асимметрическую трансформацию и асимметрический синтез. Первый процесс не имеет отношения к стереоселективности. Под асимметрической трансформацией понимают смещение равновесия между двумя лабильными энантиомерами под влиянием оптически активного соединения в сторону одного из энантиомеров <sup>137</sup>. Так, например, для рацемата  $\text{цис-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$  в (—)-2,3-бутандиоле <sup>138</sup> соотношение (+)- и (—)-изомеров становится равным 4:1.  $\text{Транс-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$  может существовать в виде трех конформеров, ( $\delta\delta$ ,  $\delta\lambda$ ,  $\lambda\lambda$ ), один из которых является мезо-структурой, а два других антиподами, отличающимися противоположным изломом хелатных колец. В оптически активном растворителе стабилизируется одна из этих хиральных форм и для комплекса наблюдается эффект Коттона <sup>136</sup>. Аналогичным образом объясняется появление эффектов Коттона  $\text{цис-}[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$  и  $\text{цис-}[\text{Co}(\text{trien})\text{Cl}_2]^+$  в (—)-2,3-бутандиоле <sup>136</sup>,  $\text{трис-фенантролиновых}$  комплексов  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$  и  $\text{Cd}$  в присутствии

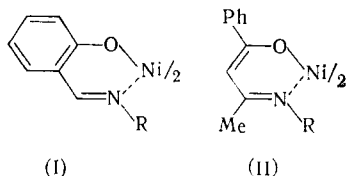
*l*-молочной кислоты<sup>139, 140</sup>, Hg в присутствии дибензоил-*d*-винной кислоты<sup>139</sup> и  $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$  в присутствии *l*-молочной кислоты<sup>140</sup>. Асимметризирующее воздействие оптически активного компонента объясняется различием в энергии его взаимодействия (сольватации или ассоциации) с энантиомерами комплекса. В случае диастереомерных ионных пар  $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{3+}$  с *d*- $\alpha$ -бромкамфорсульфокислотой это различие составляет<sup>141</sup>  $\Delta\delta G_0 = 0,07$  ккал/моль. Столь значительные энантиоселективные эффекты для комплексов объясняются включением оптически активного компонента во внешнюю координационную сферу. Вероятно, в отдельных случаях хиральный растворитель может непосредственно участвовать в реакции лигандного обмена, как это имеет место при растворении *цис*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$  в *l*-1,2-пропандиоле, который замещает ионы хлора преимущественно в  $\Lambda$ -комплексе<sup>142</sup>.

Под асимметрическим синтезом, в случае эффекта Пфайффера, понимают превращение не хирального соединения в оптически активную структуру. Так, например<sup>136</sup>, комплекс *транс*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{OH})]^+$ , растворяющийся при нагревании до 70° в (—)-2,3-бутандиоле, показывает спектры поглощения и ЦД идентичные со спектрами оптически активного *цис*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{OH})]^{3+}$  в водно-метанольном растворе. Степень энантиоспецифичности этого процесса изомеризации, по-видимому, достаточно высока.

Различие во взаимодействии двух энантиомеров комплекса с оптически активным растворителем может проявляться и в различии их растворимости<sup>138</sup>. Присутствие оптически активного компонента в растворе может существенно изменить константы диффузии антиподов комплекса<sup>143–145</sup>. Энантиоселективность процессов ассоциации, лежащих в основе подобных явлений, была продемонстрирована на системах *d*-винная кислота — энантиомеры  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ <sup>146</sup> и  $\Lambda$ - $[\text{Co}(d\text{-pn})_3]^{3+}$  — энантиомеры винной кислоты<sup>147</sup>.

## V. КОМПЛЕКСЫ ШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ

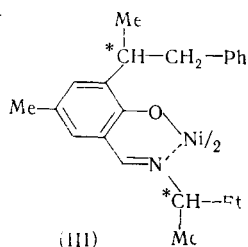
Энантиоселективные явления в комплексах шиффовых оснований изучены менее подробно. Основные исследования здесь выполнены Хольмом с сотр. Эти авторы показали<sup>148–151</sup>, что в растворах *бис*-комплексов шиффовых оснований с  $\text{Ni}^{II}$  в некоординирующихся растворителях существует равновесие между тетраэдрической и плоско-квадратной формами. Положение равновесия зависит, в основном, от размера и типа радикала R, находящегося при атоме азота. Поскольку плоско-



квадратная форма комплексов диамагнитна, а тетраэдрическая — парамагнитна, то сигналы обеих форм легко различимы в спектре ЯМР. Для тетраэдрической формы различимы кроме того сигналы мезо- и оптически активных структур, образующихся в случае использования рацемического основания Шиффа. В этом случае образуются 3 пары диастереомеров  $\Delta(ll)$ ,  $\Delta(dd)$ ,  $\Delta(ld) \equiv \Lambda(dd)$ ,  $\Lambda(ll)$ ,  $\Lambda(dl)$ , однако комплексы с оптически активными лигандами дают только одну серию сигналов вследствие быстрой инверсии<sup>151, 152</sup> конфигурации тетраэдра  $\Delta \leftrightarrow \Lambda$ .

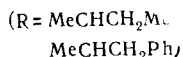
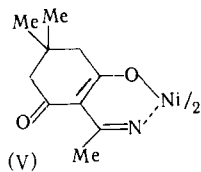
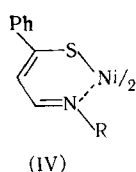
Для комплексов *бис*-(R=N-салицилальдимин)-Ni (типа I), у которых R=MeCHCH<sub>2</sub>Me или MeCHCH<sub>2</sub>Ph, суммарная концентрация мезо (*dl*)-комплексов (в плоско-квадратной и тетраэдрической формах) примерно равна удвоенной суммарной концентрации каждой из оптически активных структур<sup>149, 151</sup>. Однако для мезо-структуры равновесие дальше сдвинуто в сторону тетраэдрической формы, чем для оптически активных структур<sup>148–152</sup>. Это различие особенно значительно для комплексов Ni и Zn типа (I) и (II) с громоздким заместителем при азоте (R=MeCHPh): в этом случае тетраэдрические мезо-комплексы стабильнее тетраэдрических оптически активных структур на 0,08 ккал/моль<sup>152</sup>.

В случае тетраэдрических комплексов основания Шиффа (III), содержащего сразу 2 асимметрических атома, возможно образование 6 пар диастереоизомеров<sup>153</sup>. Для каждой пары в спектре ЯМР были



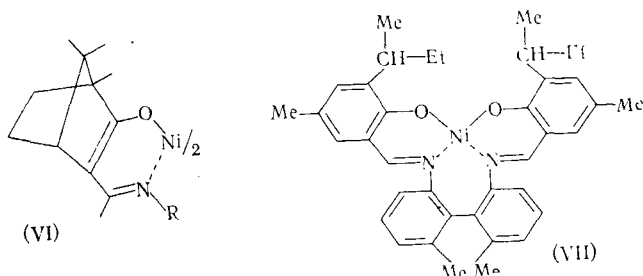
обнаружены свои сигналы и из изучения температурной зависимости сигналов определена свободная энергия процесса: плоский квадрат  $\rightleftharpoons$  тетраэдр. Как и в предыдущих случаях мезо-структуры комплексов в большей степени находятся в тетраэдрической форме, чем оптически активные. При этом разница в свободных энергиях перехода для мезо- и оптически активных комплексов достигает 0,3–0,4 ккал/моль. Значительное различие в положении равновесия проявляется в повышенной величине экстинкции и повышенной магнитной восприимчивости раствора комплексов, полученных из рацемического лиганда, по сравнению с раствором оптически активного комплекса<sup>153</sup>.

Еще большей величины это различие достигает в комплексах Ni с  $\beta$ -тиокетонимидами (IV)<sup>154, 155</sup>.



В случае R=MeCHCH<sub>2</sub>Ph магнитные моменты, определенные для комплексов рацемического и оптически активного лигандов равны соответственно 2,40 МВ и 2,08 МВ, откуда вычислен магнитный момент чистой мезо-формы  $2,68 \pm 0,12$  МВ. Различие в свободных энергиях перехода плоский квадрат  $\rightleftharpoons$  тетраэдр для мезо- и оптически активного комплекса равно 0,7 ккал/моль, так что равновесные доли тетраэдрической формы для этих комплексов составляют 0,77 и 0,54 соответственно<sup>155</sup>. Значительно меньшие эффекты наблюдаются в комплексах N-замещенного 2-ацетиминодимедона (V), где плоско-квадратные формы преобладают как для мезо-, так и для оптически активных *бис*-комплексов<sup>156</sup>. Обратная картина наблюдается в случае комплексов Ni с N-

алкилзамещенной аминотиленакамфорой (VI). Здесь в сторону тетраэдрической формы дальше сдвинуто равновесие для оптически активных, а не для мезо-комплексов<sup>157, 158</sup>. Таким образом, энантиоселективность в большом числе бис-комплексов шиффовых оснований с ионами Ni проявляется в том, что соотношение стабильностей плоско-квадратных и тетраэдрических форм для мезо-комплексов отличается от такового для двух оптически активных комплексов.



Интересный случай энантиоселективной сольватации комплексов тетраэдратных шиффовых оснований (VII) описан Эрнстом и сотр. В таких комплексах конфигурация  $\Delta$  или  $\Lambda$  у атома металла однозначно определяется конфигурацией атропоизомерного лиганда, и равновесие между плоской и тетраэдрической структурами осуществляется без рацемизации комплекса<sup>159</sup>. В спектре ЯМР в нехиральных растворителях видны сигналы от 3 пар диастереомеров, а в хиральных растворителях удается различить сигналы и от всех энантиомеров  $\Delta(II)$  и  $\lambda(dd)$ ;  $\Delta(dd)$  и  $\lambda(II)$ . Однако, если используемый растворитель не обладает 100%-ной оптической чистотой, то наблюдающееся в начале расщепление сигналов указанных диастереомерных пар постепенно исчезает (для пинена с оптической чистотой 90% примерно за 1 час). Эту необычную картину авторы объясняют<sup>160</sup> избирательной сольватацией  $\Delta$ - (или  $\Lambda$ -) изомеров комплекса  $d$ - (или  $l$ -) пиненом, с образованием уже энантиомерных, ЯМР-эквивалентных пар  $\Delta d$  и  $\Lambda l$ . В первый момент оба изомера  $\Delta$  и  $\Lambda$  в большей степени сольватируются тем антиподом растворителя, который находится в избытке, и в спектре наблюдаются сигналы двух пар энантиомеров. С установлением равновесия происходит энантиоселективная сольватация  $\Delta$ - и  $\Lambda$ -энантиомеров и расщепление их сигналов исчезает.

Значительный интерес исследователей вызвали комплексы шиффовых оснований, получаемых из пиридоксала и  $\alpha$ -аминокислот в связи с их важной ролью в биологических процессах переаминирования. Методом ЯМР-спектроскопии были изучены комплексы Zn и Al с производными Ala<sup>61</sup> и комплексы Al с производными Ser<sup>162, 163</sup>, Ala, Leu, Thr,  $\alpha$ -аминомасляной кислоты и норвалина<sup>163</sup>. Октаэдрические комплексы, содержащие два планарных тридентатных лиганда, существуют в виде трех диастереомерных пар. Равнопарные диастереомеры оптически активного производного  $L$ -Ser различаются по энергии, примерно, на 0,9 ккал/моль, мезо-комплекс занимает по стабильности промежуточное положение<sup>162</sup>. Заметной энантиоселективности в комплексах шиффова основания Ala не наблюдалось: количество мезо- и оптически активных комплексов в равновесном растворе примерно одинаково<sup>164</sup>.

В то же время Холм<sup>152</sup> сообщает о наличии энантиоселективности в комплексах Zn и Ni с основаниями Шиффа, полученными из эфиров Ala и Phe с салициловым альдегидом. Различные свойства комплексов

меди с N-салицилиденовыми производными аспарагиновой кислоты отмечены также в работе<sup>164</sup>. Бóльшая стабильность равнопарной структуры по сравнению с мезо-структурой для комплексов меди с шиффовыми основаниями салицилового альдегида и  $\alpha$ -фенилэтиламина была показана методом поляриметрического титрования<sup>165</sup>.

При использовании хирального кетона (S-2'-нитро-2-окси-5-нитрозо-6,6'-диметилдифенила) для катализа рацемизации L- и D-Ala в присутствии ионов Cu наблюдается некоторое различие (в пределах 3—5%) в скоростях рацемизации антиподов Ala. Рацемизация, по-видимому, происходит в комплексе образующегося основания Шиффа<sup>166</sup>.

## VI. КОМПЛЕКСЫ С ДРУГИМИ ЛИГАНДАМИ

Вероятно, первое сообщение об энантиоселективности в комплексах относится еще к 1900 г., когда было замечено<sup>167</sup>, что комплексы Cu с *dl*-винной кислотой устойчивее комплексов оптически активной кислоты. Было отмечено также, что раствор, получающийся при смешении одинаковых количеств комплексов *l*- и *d*-винной кислоты, поглощает свет на 19% сильнее, чем каждый из исходных растворов<sup>168–171</sup>. В кислой среде обнаружена лишь монотартратомедь, причем константа образования комплекса одинакова для *l*- и *dl*-винных кислот<sup>172, 173</sup>. Более детальные исследования этой системы показали, что различия возникают в щелочном растворе, где образуются полиядерные комплексы<sup>171</sup>, состав которых для *l*- и *dl*-винных кислот различен. К выводу о биядерном строении комплексов приводят также данные ЭПР<sup>174</sup> и рентгеноструктурного анализа<sup>175</sup>.

Бóльшая стабильность комплексов с *dl*-винной кислотой, чем с оптически активной, обнаружена и в случае иона ванадила<sup>171, 176</sup>. Данные ЭПР<sup>176</sup> и рентгеноструктурного анализа<sup>177</sup> показывают, что комплекс является биядерным и что стерические взаимодействия меньше, если лиганды имеют различную конфигурацию<sup>177</sup>. Спектры поглощения комплексов  $\text{VO}^{2+}$  с *dl*- и *l*-винными кислотами также резко различны<sup>178</sup>, первый обладает красно-коричневой окраской, а второй — фиолетовой. Различна и устойчивость их к окислению<sup>178</sup>, хотя продукты окисления для обоих комплексов одинаковы. Стереохимия биядерных комплексов винной кислоты подробно рассмотрена в работе<sup>179</sup>. Стереоселективность образования комплексов винной кислоты отмечена также в случае Ni<sup>180</sup> и Sb<sup>III</sup><sup>181</sup>, причем более стабильны здесь структуры, содержащие два лиганда одинаковой конфигурации.

Для 8-координационных комплексов  $\text{Zr}^{\text{IV}}$  и  $\text{Hf}^{\text{IV}}$  *dl*-оксикислоты (миндальная, молочная) обеспечивают лучшее образование водородных связей, чем оптически активные лиганды, комплексы которых менее устойчивы<sup>182</sup>.

Различное положение равновесия и различная величина энергий активации перехода плоский квадрат  $\rightleftharpoons$  тетраэдр найдены для бис-комплексов Ni и  $\text{Co}^{\text{II}}$  с рацемическими и оптически активными фосфинами<sup>183</sup>. Значительная энантиоселективность проявляется в бис-комплексах Ni с пеницилламином ( $\beta, \beta$ -диметилцистеином). Оптически активные структуры здесь на 0,55 ккал/моль стабильнее мезо-структуры. По-видимому, эти диамагнитные комплексы имеют плоскоквадратное строение с попарным *цис*-расположением  $\beta$ -тиольных и  $\alpha$ -аминных доноров<sup>30, 37</sup>.

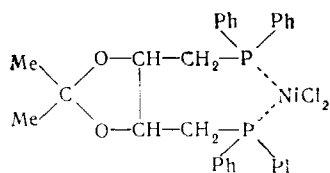
Селективное фотохимическое разложение циркулярно-поляризованным светом *трис*-оксалатов  $\text{Co}^{\text{III}}$  и  $\text{Cr}^{\text{III}}$ <sup>184–187</sup> и *трис*-ацетилацетоната  $\text{Cr}^{\text{III}}$ <sup>188</sup> приводит лишь к небольшому обогащению смеси одним из ан-

типов. Измерением относительной вязкости растворов оптически активного и рацемического  $[\text{Cr}(\text{асас})_3]$  в присутствии диизоамилового эфира *d*-винной кислоты изучены энантиоселективные эффекты сольватации комплекса<sup>189</sup>. Значительные по величине эффекты Пфайффера наблюдались на комплексах  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  и  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  с ацетилацетоном и дибензоилметаном<sup>190</sup>, а также на *трис*-ацетилацетонате  $\text{Al}$ , *трис*-оксалатах  $\text{Co}^{\text{III}}$  и  $\text{Cr}^{\text{III}}$  и *бис*-бензоилацетонате  $\text{Zn}$ <sup>194</sup>.

Наличие кинетических энантиоселективных эффектов в лабильных комплексах позволяет осуществлять с помощью координационных катализаторов процессы стереоселективной полимеризации. В этих процессах катализатор обеспечивает отбор и присоединение к растущей полимерной цепи мономеров только одной пространственной конфигурации. В результате этого из рацемической мономерной смеси образуются оптически активные полимерные цепи. Так например, комплекс диэтилцинка с метанолом обеспечивает стереоселективную полимеризацию рацемической окиси пропилена. Это доказывается возможностью разделения конечного полимера на 2 фракции противоположной оптической активности<sup>191–193</sup>. Энантиоселективность отбора мономеров обусловлена присутствием в комплексе хирального конечного звена растущей цепи. Очевидно, что конфигурация всей цепи определяется случайной конфигурацией первого мономерного звена, вошедшего в координационную сферу комплекса. Если же исходный каталитический комплекс содержит хиральный лиганд, то он осуществляет контроль и на стадии взаимодействия с первой молекулой мономера. В этом случае весь образующийся полимер оптически активен, а непрореагировавший мономер обогащается вторым антиподом. Такая стереоселективная полимеризация *dl*-окиси пропилена катализируется комплексами диэтилцинка с оптически активными спиртами (например борнеолом)<sup>194–198</sup>, аминами<sup>199</sup>, эфиром глутаминовой кислоты<sup>200</sup>, аминокислотами<sup>201</sup>, комплексами  $\text{FeCl}_3$  с этил-борниловым эфиром<sup>202</sup>, триэтилалюминия с *N*-карбоксиангидридом *L*-Ala<sup>203</sup>, а также *d*-тарtratом магния<sup>204, 205</sup>.

Аналогичные процессы стереоселективной и стереоселективной полимеризации с помощью координационных катализаторов описаны для рацемических  $\alpha$ -олефинов<sup>206–210</sup>, *N*-карбоксиангидридов  $\alpha$ -аминокислот<sup>211, 212</sup>, а также смесей окиси пропилена и *N*-карбоксиангидридов  $\alpha$ -аминокислот<sup>213, 214</sup>. Была отмечена возможность использования этого процесса для частичного расщепления рацемических соединений<sup>215</sup>, например пропиленсульфида, где эффекты кинетической энантиоселективности особенно значительны.

Способностью асимметрического комплексного катализатора осуществлять отбор энантиомеров субстрата объясняются такие реакции, как энантиоселективное окисление катехина в присутствии (+)- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]\text{Br}_2$ <sup>76, 216</sup> или восстановление рацемического метил-1-нафтилфенилметоксисилана с помощью  $\text{LiAlH}_4$  в присутствии (+)-хинидина до оптически активного метил-1-нафтилфенилсилана<sup>217</sup>. Аналогично этому, взаимодействие галоидалкенов с рацемическим *втор*-алкилмагниибромидом приводит к получению оптически активных углеводородов, если в качестве катализатора использовать комплекс  $\text{Ni}$  с оптически активным дифосфином<sup>218</sup>:



## VII. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭФФЕКТОВ В КОМПЛЕКСАХ ДЛЯ РАСЩЕПЛЕНИЯ РАЦЕМАТОВ

Все методы расщепления рацематов (в отличие от разделения диастереомеров) неизбежно базируются на тех или иных энантиоселективных процессах. Расщепление рацемата предполагает либо селективную химическую модификацию одного из антиподов, либо перевод его в отдельную фазу. Кинетические энантиоселективные эффекты отвечают первому условию. Использование термодинамической энантиоселективности в лабильных комплексах для практического разделения антиподов возможно только в двухфазных системах.

Первые попытки использовать энантиоселективные эффекты в образовании комплексов для расщепления рацематов были предприняты Бейларом<sup>106</sup> еще в 1939 г. Лишь значительно позже взаимодействием с  $[\text{Co}(l\text{-pn})_2\text{CO}_3]^+$  удалось частично расщепить винную кислоту<sup>110, 111</sup>. Оптическая чистота *l*-винной кислоты, менее склонной к замещению карбонатного лиганда в комплексе, достигала 80%. Аналогичный эффект наблюдается и в случае молочной и  $\alpha$ -хлорпропионовой кислот, где была достигнута 30%-ная степень расщепления<sup>110</sup>. Значительное обогащение раствора *l*-пропилендиамином происходит при реакции *dl*-pn с  $\Lambda-(+)-[\text{Co}(\text{EDTA})]^{-128}$ . Полное расщепление *dl*-pn возможно при использовании  $\Lambda-(-)-[\text{Co}(\text{PDTA})]^{-129}$ . Аналогичным образом удается добиться успешного расщепления *dl*-chn с помощью  $[\text{Co}(l\text{-pn})_2\text{CO}_3]^{+219}$  и расщепления  $(\pm)-[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$  с помощью *l*-pn<sup>129</sup>.

Пропилендиамин, отгоняющийся из раствора, содержащего комплексы *d*-винной кислоты с Cu или Ni и избыток *dl*-pn, обладает слабым отрицательным вращением<sup>220</sup> (оптическая чистота 2—3%). Наоборот, перегонка pn над  $[\text{Cu}_2(\text{L-Glu})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  дает обогащение *d*-pn на 4%. Если к раствору, содержащему комплекс Cu с *d*-tart или *L*-Glu, добавлять избыток *DL*-Ala, то в осадок выпадает  $[\text{Cu}(\text{Ala})_2]$ , обогащенный на 3,8% *D*- или на 3,3% *L*-Ala соответственно<sup>220</sup>. Харада<sup>221—223</sup> описал расщепление *DL*-Asp при добавлении ее к раствору Cu-комплекса *L*-Glu, *L*-Pro или *L*-Ala. Во всех случаях из раствора выпадает комплекс  $[\text{Cu}(\text{D-Asp})_2]$ , причем в последнем случае его выход достигает 40% и оптическая чистота 95%. Подробное изучение этого процесса<sup>224</sup> показало, что наличие в растворе *L*-Ala значительно ускоряет кристаллизацию медного комплекса *D*-Asp по сравнению с комплексом *L*-Asp лишь в области pH 2,7—5,3, причем выпадающий осадок имеет переменный состав Cu : Asp от 1 : 1,2 до 1 : 1,3. После осаждения комплекса *D*-Asp начинается кристаллизация его антипода с такой же высокой степенью оптической чистоты. Аналогично этому описана<sup>225</sup> преимущественная кристаллизация фосфовольфрамата *D*-лизина при добавлении додекафосфовольфрамовой кислоты к раствору, содержащему *DL*-Lys·HCl и  $\Delta(-)-_{5461}[\text{CoEDTA}]$  (или комплекс  $\text{Co}^{\text{III}}$  с циклогександиаминотетраацетатом). Истинная природа энантиоселективных процессов, приводящих к ускорению кристаллизации одного из антиподов рацемата из раствора, содержащего какой-то оптически активный компонент или твердое вещество<sup>226</sup>, еще не ясна.

Кинетически контролируемый энантиоселективный обмен лигандов, вероятно, является причиной обогащения *D*-аланином (на 13,8%) комплекса  $[\text{Co}(\text{Ala})_3]$ , образующегося при обработке избытком *DL*-Ala комплекса  $[\text{Co}(\text{L-Asp})_2]^-$  при pH 9,5—10 в присутствии активированного угля. Оптическая чистота *D*-Ala в осаждающемся комплексе повышается до 30—35%, если в системе присутствует еще и порошок целлюлозы<sup>227</sup>. Еще больший эффект оказывают хитозан и его производные<sup>228</sup>.

Проведение этого процесса в условиях одновременного взаимодействия *DL*-Ala и *L*-Asp с  $\Delta\Delta[\text{Co}(\text{CO}_3)]^{3-}$  показало<sup>229</sup>, что промежуточным продуктом процесса обмена лигандов является  $(-)[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{L-Asp})_2]^{3-}$ , затем  $(-)[\text{Co}(\text{D-Ala})_2(\text{L-Ala})]$  выпадает в осадок.

О возможности использования для расщепления рацематов процессов стереоэлективной полимеризации<sup>215</sup> или энантиоселективного гидрирования<sup>217</sup> упоминалось в предыдущих разделах. Гиллард<sup>230</sup> указывает на возможность использования микроорганизмов для расщепления  $[\text{Co}(\text{Gly})_3]$ .

Очень большое число публикаций посвящено разделению энантиомеров стабильных комплексов хроматографическими методами с применением диссимметрических стационарных фаз. Особенности хроматографического метода позволяют на практике использовать даже очень незначительные энантиоселективные эффекты лигандного обмена во внешней координационной сфере этих комплексов. Так, различная степень ассоциации энантиомеров  $[\text{M}(\text{en})_3]^{3+}$ , где  $\text{M} = \text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$  и  $\text{Rh}^{\text{III}}$  с *d*-винной кислотой<sup>231</sup> или с *d*-тарtratом  $\text{Al}^{\text{III}}$ <sup>232, 233</sup> позволяют полностью разделять эти энантиомеры методом тонкослойной хроматографии или электрофореза. *Трис*-ацетилацетонаты тех же металлов частично расщепляются в процессе экстракции диизоамиловым эфиром *d*-винной кислоты<sup>234</sup> или раствором  $(+)[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ <sup>235</sup>.

Селективная сорбция на оптически активном кварце была предложена<sup>236, 237</sup> для разделения энантиомеров  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$  и  $[\text{Co}(\text{DMG})(\text{NH}_3)\text{Cl}]^+$  (где DMG-диметилглиоксимато). Эта методика оказалась приемлемой и для разделения антиподов  $[\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3]^{+238}$ ,  $[\text{Co}(\text{DMG})_3]^{239}$ , *бис*-(салицилиден)триэтилететрамино  $\text{Co}^{\text{III}}$ <sup>240</sup> и некоторых других<sup>241</sup>. Хроматографией на колонках с оптически активным кварцем разделены антиподы ряда комплексов  $\text{Co}$  и  $\text{Cr}$ <sup>241–244</sup> (некоторые из этих результатов не подтвердились<sup>245, 246</sup>),  $[\text{Co}(\text{EDTA})]^{-247}$ , *бис*-бензоилацетоната  $\text{Be}^{\text{II}}$ <sup>248</sup>, тетраэдрических комплексов  $\text{Ni}$  с формазанами<sup>249, 250</sup>, оксалатных<sup>244</sup> и ацетилацетонатных<sup>251</sup> комплексов  $\text{Co}^{\text{III}}$  и  $\text{Cr}^{\text{III}}$  и содержащего асимметрический атом азота комплекса  $\text{Pt}^{\text{II}}$  с *N*-метил-*N*-этил-глицином<sup>252</sup>. Газо-хроматографическим методом разделены энантиомеры *трис*-гексафторацетилацетоната  $\text{Cr}^{\text{III}}$ <sup>253, 254</sup>. По сообщению ряда авторов<sup>255, 256</sup>, аналогичной способностью расщеплять рацематы комплексных соединений обладают кристаллы  $\text{NaClO}_4$ .

Наибольшие эффекты разделения антиподов, как правило, наблюдаются при хроматографии на углеводах (табл. 4). Гидроксильные группы этих сорбентов, очевидно, активно участвуют в формировании внешней координационной сферы комплексов. В некоторых случаях эффективность хроматографического процесса может быть значительно увеличена (вплоть до полного разделения антиподов), если элюирование осуществлять оптически активным элюентом, например, раствором *d*-тартрата натрия<sup>284, 285</sup>.

Существенно более скромные успехи достигнуты при использовании для разделения энантиомерных комплексов синтетических диссимметрических ионообменников, содержащих оптически активные группировки хинина<sup>285</sup>, анионы тартрата или антимионилтартрата, а также катионы  $\Lambda[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ <sup>287</sup>.

На энантиоселективных эффектах внутрисферного лигандного обмена базируется предложенная Рогожиным и Даванковым<sup>288–292</sup> лигандообменная хроматография<sup>43</sup> рацематов — новый принцип разделения энантиомеров способных к комплексообразованию соединений. Хроматографию проводят на сорбенте с хиральными комплексообраз-



ТАБЛИЦА 4

Расщепление рацематов координационных соединений хроматографией на углеводах

Сорбент	Разделяемый комплекс	Ссылки на литературу
D-лактоза	трис-Ацетилацетонат Cr <sup>III</sup>	189, 257, 260
	трис-Ацетилацетонат Co <sup>III</sup>	257—262
	трис-Ацетилацетонат Rh <sup>III</sup>	259—261
	трис-Ацетилацетонат Ru <sup>III</sup>	259
	трис-Ацетилацетонат It <sup>III</sup> , Cd <sup>II</sup>	263
	трис-Бензоилацетонат Co <sup>III</sup>	259
	трис-Бензоилацетонат Cr <sup>III</sup>	264
	бис-β-Кетоймины Ni <sup>II</sup> , Cu <sup>II</sup>	265
	бис-(Ацетилацетон)пропилендивимино VO	266
Крахмал	трис-(5-Метилгексан-2, 4-дионато) Co <sup>III</sup>	267
	трис-Этилендиамино Co <sup>III</sup> , Cr <sup>III</sup>	268, 269
	трис-Глицинато Co <sup>III</sup>	268—271
	трис-Дитиокарбамат Co <sup>III</sup>	268, 269
	трис-Дитиокарбаминат Co <sup>III</sup>	269
	трис-Оксалат Co <sup>III</sup> , Cr <sup>III</sup>	269
	бис-Глицилглицинато Co <sup>III</sup>	271
	бис-Этилендиамино Co <sup>III</sup>	272
	трис-L-α-Аминоизобутирато Co <sup>III</sup>	273
Целлюлоза	Гексаметил-1, 4, 8, 11-тетраазапиклотетрадекадиенат-1, 7 Ni <sup>II</sup>	274
	трис-Оксалат Co <sup>III</sup>	272, 275
	трис-α-Аминокарбоксилато Co <sup>III</sup>	275
	трис-1, 2-Алкилендиамино Co <sup>III</sup>	276, 277
Карбоксиметил-целлюлоза	Трибензо-[b, f, j]-1, 5, 9-триазапиклодоудецинато Ni <sup>II</sup>	278
	Гексакис-(2-аминоэтилтиоло)-трикобальт (III)	279
	бис-Иминодиацетат Co <sup>III</sup>	280
	Триметилендиаминтетраацетат Co <sup>III</sup>	280
Диэтиламиноэтилцеллюлоза	Дихлоро-бис-фенантролино Rh <sup>III</sup>	281
	Этилендиаминтетраацетат Co <sup>III</sup>	282
Фосфорилированная целлюлоза	трис-Этилендиамино Co <sup>III</sup>	282
	бис-Иминодиацетат Co <sup>III</sup>	282
	бис-Диэтилентриамино Co <sup>III</sup>	282
SE-сефадекс	бис-Диэтилентриамино Co <sup>III</sup>	283

зующими группировками в присутствии ионов металлов (Cu, Ni, Zn и др.), дающих кинетически лабильные комплексы. Термодинамические энантиоселективные эффекты проявляются в процессе образования смешанного сорбционного комплекса, объединяющего в себе хиральный стационарный лиганд, ион металла и подвижный лиганд — молекулу расщепляемого рацемата. Авторами был синтезирован широкий круг диссимметрических сорбентов на основе сшитого макросетчатого полистирольного каркаса с бидентатными<sup>293–295</sup> и тридентатными<sup>296–300</sup> стационарными лигандами типа α-аминокарбоновых или

$\alpha$ -аминофосфоновых<sup>301</sup> кислот. На этих сорбентах было проведено расщепление рацематов большого числа способных к комплексообразованию соединений: аминокислот, аминокиспиртов, диаминов, гетероциклов и др.<sup>44, 47, 48</sup>. Высокая энантиоселективность процессов комплексообразования в данных системах ( $\delta\Delta G^\circ$  может превышать 1 ккал/моль<sup>50, 56-58</sup>) обеспечивает исключительно высокую селективность сорбции энантиомеров, что может быть использовано для их разделения не только в аналитическом, но и в препаративном масштабе. Лучшие результаты деления наблюдаются в тех случаях, когда суммарная дентатность стационарного и разделяемого лигандов совпадают с координационным числом атома металла<sup>44</sup>. На эффективность разделения оказывает влияние степень насыщения сорбента ионами металла<sup>45, 46</sup>, температура, концентрация элюента и ряд других факторов<sup>302</sup>.

Аналогичным образом Ангеличи с сотр.<sup>303, 304</sup> синтезировал сорбент на основе сополимера стирола с дивинилбензолом с N-карбоксиметил-L-валином — стационарным тридентатным лигандом. В присутствии ионов меди на этом сорбенте частично расщепляются рацематы Ile и, несколько хуже, Val и Ala.

Бернауер<sup>60, 61, 305, 306</sup> предложил несколько измененную методику лигандообменной хроматографии. Стационарный хиральный комплекс  $\text{Fe}^{\text{III}}$  с  $\beta$ -оксизтил-D-пропилендиаминтриуксусной кислотой  $L\text{-[Fe(D-ОРТА)]}^-$  был связан в его опытах с полимерным носителем (анионит Dowex 1 $\times$ 2) не ковалентной, а ионной связью. На таком сорбенте расщеплению могут быть подвергнуты только кислые рацематы, сохраняющие общий отрицательный заряд комплекса при замещении одной из его ацетатных лигандных групп. Этому условию удовлетворяют ацетильные и бензоильные производные Leu, Ala, Phe, Met, которые и были частично расщеплены при лигандной хроматографии. Во всех случаях более прочные смешанные комплексы образовывали производные D-аминокислот, причем отношение сорбированных D- и L-лигандов снижалось в приведенном ряду АК от 1,08 до 1,03 ( $\delta\Delta G^\circ$  0,10÷0,02 ккал/моль). Применив стационарный хиральный комплекс Cu, Ni или Zn с D(—)PDТА с общим зарядом 2<sup>-</sup> Бернауер добился<sup>61</sup> упрочнения связи комплекса с анионитом-носителем. На таком сорбенте наблюдалось 60%-ное деление изомеров  $\alpha$ -фенилэтиламина ( $\delta\Delta G^\circ$  0,3 ккал/моль).

Интересно, что в более ранней работе Бруштейна<sup>307</sup>, изучившего взаимодействие полимеров N-акрилоильных и N-метакрилоильных производных L-аминокислот (Glu, Asp, Gln, Asn) с Cu-комплексами пропилендиамина или тирозинамида, никаких энантиоселективных эффектов обнаружено не было.

\* \* \*

Таким образом, в химии координационных соединений к настоящему времени известно уже достаточно большое число процессов, в которых в той или иной форме проявляются термодинамические или кинетические энантиоселективные эффекты. Эти эффекты наблюдаются как при координировании хиральных лигандов, так и в процессах, затрагивающих лишь внешнюю координационную сферу комплекса. Столь же обширна литература и по энантиоспецифическим эффектам. Однако она не могла быть рассмотрена в рамках настоящего обзора.

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. Dunlop, R. D. Gillard, *Adv. Chem. Radiochem.*, **9**, 185 (1966).
2. R. D. Gillard, *Inorg. Chem. Acta Rev.*, **1**, 69 (1967).
3. Г. В. Панова, Е. Г. Рухадзе, А. П. Терентьев, *Усп. химии*, **35**, 1657 (1966); **49**, 1848 (1972).
4. R. D. Gillard, S. H. Laurie, *Amino-acids, Peptides and Proteins, Specialists Periodical Report*, **1**, 262 (1969).
5. A. M. Sargeson, *Transition Metal Chemistry*, London — New York, **3**, 303 (1966).
6. R. D. Gillard, P. R. Mitchell, *Structure and Bonding*, **7**, 46 (1970).
7. R. D. Gillard, *Chem. Britain*, **3**, 205 (1967).
8. F. Woldbye, S. Bagger, *Acta chem. Scand.*, **20**, 1145 (1966).
9. R. D. Gillard, S. H. Laurie, *Chem. Commun.*, **1969**, 489.
10. R. D. Gillard, R. Mason, N. C. Payne, G. B. Robertson, *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, 1864.
11. S. H. Laurie, *Chem. Commun.*, **1967**, 155.
12. E. J. Corey, J. C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2620 (1959).
13. J. R. Gologly, C. J. Hawkins, C. L. Wong, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **6**, 215 (1970).
14. C. Dijkgraaf, *Spectrochim. acta*, **20**, 1227 (1964).
15. R. D. Gillard, H. M. Irving, R. M. Parkins, N. C. Payne, L. D. Pettit, *Chem. Commun.*, **1965**, 81.
16. R. D. Gillard, H. M. Irving, R. M. Parkins, N. C. Payne, L. D. Pettit, *J. Chem. Soc. (A)*, **1966**, 1159.
17. R. D. Gillard, H. M. Irving, L. D. Pettit, Там же, **1968**, 673.
18. A. T. Advani, H. M. Irving, L. D. Pettit, Там же, **1970**, 2649.
19. V. Simeon, O. A. Weber, *Croatia Chem. Acta*, **38**, 161 (1966).
20. F. Karczynski, M. Puscasiu, *Roczn. Chem.*, **46**, 1489 (1972).
21. K. M. Wellman, T. G. Mecca, W. Mungall, C. R. Hare, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3646 (1967).
22. C. R. Hare, 150-th National Meeting of the American Chemical Society, p. 99, N.-Y., 1965.
23. C. R. Hare, B. S. Monhas, T. G. Mecca, W. Mungall, K. M. Wellman, *Proc. of 9-th Interns Conference on Coordination Chemistry*, Switz, 1966, стр. 199.
24. M. M. Pettit-Ramel, M. R. Paris, *Bull. soc. chim. France*, **1968**, 2791.
25. H. Yokoi, T. Isobe, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 2085 (1969).
26. H. Yokoi, M. Sai, T. Isobe, Там же, **45**, 3488 (1972).
27. W. E. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 246 (1959).
28. N. C. Li, E. Doody, J. M. White, Там же, **80**, 5901 (1958).
29. J. H. Ritsma, G. H. Wieggers, F. Jellinek, *Rec. trav. chim.*, **84**, 1577 (1965).
30. J. H. Ritsma, *Diss.*, Croningen, 1973.
31. P. J. Morris, R. B. Martin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 2891 (1970).
32. H. C. Freeman, R. B. Martin, *J. Biol. Chem.*, **244**, 4823 (1969).
33. C. C. McDonald, W. D. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3736 (1963).
34. J. H. Ritsma, J. C. Van De Grampel, F. Jellinek, *Rec. trav. chim.*, **88**, 411 (1969).
35. H. Nakatani, *Rev. Phys. Chem. Japan*, **42**, 108 (1972).
36. H. Nakatani, J. Osugi, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1972**, 1809.
37. J. H. Ritsma, F. Jellinek, *Rec. trav. chim.*, **91**, 923 (1972).
38. D. S. Barnes, L. D. Pettit, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 2177 (1971).
39. D. S. Barnes, L. D. Pettit, *Chem. Commun.*, **1970**, 1000.
40. J. Semplicio, R. G. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6092 (1967).
41. В. А. Даванков, С. В. Рогожин, *ДАН*, **193**, 94 (1970).
42. V. A. Davankov, S. V. Rogozhin, *J. Chromat.*, **60**, 280 (1971).
43. В. А. Даванков, С. В. Рогожин, А. В. Семечкин, в кн. *Химия и технология высокомолекулярных соединений*, ред. А. М. Сладков, ВИНТИ, М., 1973, т. 4, стр. 5.
44. В. А. Даванков, С. В. Рогожин, И. И. Песлякас, А. В. Семечкин, Т. П. Сачкова, *ДАН*, **201**, 854 (1971).
45. В. А. Даванков, С. В. Рогожин, А. В. Семечкин, Т. П. Сачкова, *ЖФХ*, **47**, 1254 (1973).
46. V. A. Davankov, S. V. Rogozhin, A. V. Semechkin, T. P. Sachkova, *J. Chromat.*, **82**, 359 (1973).
47. И. И. Песлякас, С. В. Рогожин, В. А. Даванков, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1974**, 174.
48. И. И. Песлякас, С. В. Рогожин, В. А. Даванков, Там же, **1974**, 1635.
49. В. А. Даванков, С. В. Рогожин, А. А. Курганов, Там же, **1971**, 204.
50. В. А. Даванков, С. В. Рогожин, А. А. Курганов, *Ж. неорг. химии*, **17**, 2163 (1972).
51. Г. Г. Александров, Ю. Т. Стручков, А. А. Курганов, С. В. Рогожин, В. А. Даванков, *Ж. струк. химии*, **13**, 671 (1972).
52. Г. Г. Александров, Ю. Т. Стручков, А. А. Курганов, Там же, **14**, 492 (1973).

53. G. G. Aleksandrov, Yu. T. Struchkov, Proc. of the 15-th Intern. Conference on Coordination Chemistry, Moscow, 1973, т. 1, стр. 88.
54. G. G. Aleksandrov, Yu. T. Struchkov, A. A. Kurganov, S. V. Rogozhin, V. A. Davankov, Chem. Commun., 1972, 1328.
55. B. A. Даванков, С. В. Рогожин, А. А. Курганов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1313.
56. V. A. Davankov, R. B. Mitchell, J. Chem. Soc., Dalton, 1972, 1012.
57. B. A. Даванков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2407.
58. V. A. Davankov, S. V. Rogozhin, A. A. Kurganov, см. <sup>53</sup>, стр. 291.
59. Г. А. Сеньюкова, Дисс. канд. физ.-мат. наук, Инст. хим. физ., Москва, 1973.
60. F. Humbel, D. Vonderschmitt, K. Bernauer, Helv. chim. acta, 53, 1983 (1970).
61. K. Bernauer, M.-F. Jeanneret, D. Vonderschmitt, Там же, 54, 297 (1971).
62. B. E. Leach, R. J. Angelici, J. Am. Chem. Soc., 91, 6296 (1969).
63. R. V. Snyder, R. J. Angelici, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 523 (1973).
64. S. V. Porter, R. J. Angelici, J. Clardy, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 10, 21 (1974).
65. R. Nakon, P. R. Rechani, R. J. Angelici, Inorg. Chem., 12, 2431 (1973).
66. J. E. Hix, M. M. Jones, J. Am. Chem. Soc., 90, 1723 (1968).
67. R. W. Hay, P. J. Morris, Chem. Commun., 1969, 18.
68. R. W. Hay, P. J. Morris, J. Chem. Soc. (A), 1971, 1524.
69. J. R. Blackburn, M. M. Jones, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 1597 (1973).
70. J. R. Blackburn, M. M. Jones, Там же, 35, 1605 (1973).
71. J. R. Blackburn, M. M. Jones, Там же, 35, 2421 (1973).
72. T. Nozawa, Y. Akimoto, M. Hatano, Macromol. Chem., 158, 21 (1972).
73. T. Nozawa, Y. Akimoto, M. Hatano, Там же, 161, 289 (1972).
74. M. Murakami, H. Itatani, K. Takahashi, Y. W. Kang, K. Suzuki, Mem. Inst. Sci. Ind. Res., 20, 95 (1963); C. A., 60, 15978b (1964).
75. Y. Shibata, R. Tsuchida, Bull. Chem. Soc. Japan, 4, 142 (1929).
76. K. Yamasaki, Y. Yoshikawa, Proc. of the 11-th Intern. Conference on Coordination Chemistry, Haifa-Jerusalem, 1968, стр. 26.
77. G. Losse, A. Barth, W. Langenbeck, Chem. Ber., 94, 2271 (1961).
78. M. Hatano, T. Nozawa, S. Ikeda, T. Yamamoto, J. Chem. Soc. Japan, 72, 474 (1969).
79. M. Hatano, T. Nozawa, S. Ikeda, T. Yamamoto, Makromol. Chem., 141, 11 (1971).
80. T. Nozawa, M. Hatano, Там же, 141, 31 (1971).
81. J. H. Dunlop, R. D. Gillard, N. G. Payne, G. B. Robertson, Chem. Commun., 1966, 1874.
82. J. H. Dunlop, R. D. Gillard, N. C. Payne, J. Chem. Soc. (A), 1967, 1469.
83. R. D. Gillard, N. C. Payne, G. B. Robertson, Там же, 1970, 2579.
84. R. D. Gillard, R. Maskill, A. Pasini, Там же, 1971, 2268.
85. J. I. Legg, J. Steele, Inorg. Chem., 10, 2177 (1971).
86. D. A. Buckingham, J. Dekkers, A. M. Sargeson, L. G. Marzilli, Там же, 12, 1207 (1973).
87. C. T. Liu, B. E. Douglas, Там же, 3, 1356 (1964).
88. M. B. Celap, D. J. Radanovic, T. I. Nikolic, T. J. Janjic, Inorg. Chem. Acta, 2, 52 (1968).
89. R. G. Denning, M. B. Celap, D. J. Radanovic, Там же, 2, 58 (1968).
90. T. Matsuda, T. Okumoto, M. Shibata, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 802 (1972).
91. T. Matsuda, M. Shibata, Там же, 46, 3104 (1973).
92. D. A. Buckingham, I. E. Maxwell, A. M. Sargeson, Chem. Commun., 1969, 581.
93. D. A. Buckingham, L. G. Marzilli, I. E. Maxwell, A. M. Sargeson, H. C. Freeman, Там же, 1969, 583.
94. D. A. Buckingham, I. E. Maxwell, A. M. Sargeson, M. R. Snow, J. Am. Chem. Soc., 92, 3617 (1970).
95. D. A. Buckingham, A. M. Sargeson, Topics in Stereochemistry, 6, 219 (1971).
96. Y. Fujii, Bull. Chem. Soc., Japan, 45, 3084 (1972).
97. D. E. Allen, R. D. Gillard, Chem. Commun., 1967, 1091.
98. J. L. Biester, P. M. Ruoff, J. Am. Chem. Soc., 81, 6517 (1959).
99. A. P. Smirnov, Helv. Chim. acta, 3, 177 (1920).
100. L. T. Tschugaeff, W. Sokolof, Chem. Ber., 40, 3461 (1907).
101. F. M. Jaeger, H. B. Blumendal, Ztschr. anorg. allg. Chem., 175, 161 (1928).
102. F. M. Jaeger, H. B. Blumendal, Proc. Acad. Wetensch. Amsterdam, 29, 575 (1926).
103. J. Lijschütz, Ztschr. Phys. Chem., 114, 493 (1925).
104. F. M. Jaeger, Optical Activity and High Temperature Measurements, Mc Grow-Hill Book Co., New York, 1930.
105. A. Werner, Helv. chim. acta, 1, 5 (1918).
106. J. C. Bailar, C. A. Steigman, J. H. Balthis, E. H. Huffman, J. Am. Chem. Soc., 61, 2402 (1939).
107. H. J. Jonassen, J. C. Bailar, E. H. Huffman, Там же, 70, 756 (1948).
108. R. D. Gillard, M. G. Price, J. Chem. Soc. (A), 1969, 1813.
109. J. C. Bailar, H. B. Jonassen, A. D. Gott, J. Am. Chem. Soc., 74, 3131 (1952).

110. A. D. Gott, J. C. Bailar, Там же, 74, 4820 (1952).
111. N. H. Hamilton, Thesis, University of Illinois, 1947; цит. по <sup>110</sup>.
112. E. B. Kipp, R. A. Haines, Inorg. Chem., 11, 271 (1972).
113. R. D. Gillard, H. M. Irving, Chem. Rev., 65, 603 (1965).
114. F. P. Dwyer, F. L. Garvan, A. Shulman, J. Am. Chem. Soc., 81, 290 (1959).
115. F. P. Dwyer, A. M. Sargeson, Там же, 81, 5269 (1959).
116. F. P. Dwyer, T. E. McDermott, A. M. Sargeson, Там же, 85, 661 (1963).
117. F. P. Dwyer, T. E. McDermott, A. M. Sargeson, Там же, 85, 2913 (1963).
118. F. P. Dwyer, A. M. Sargeson, L. B. James, Там же, 86, 591 (1964).
119. A. M. Sargeson, в кн. Chelating Agents and Metal Chelates, ed. F. P. Dwyer, D. P. Melor, Acad. Press, New York — London, 1964, p. 201.
120. F. P. Dwyer, F. L. Garvan, J. Am. Chem. Soc., 81, 1043 (1959).
121. F. P. Dwyer, A. M. Sargeson, Там же, 81, 5272 (1959).
122. K. L. Craighead, Там же, 95, 4434 (1973).
123. H. Toftlund, E. Pedersen, Acta Chem. Scand., 26, 4019 (1972).
124. J. R. Golligly, C. J. Hawkins, Inorg. Chem., 8, 1168 (1969).
125. J. R. Golligly, C. J. Hawkins, Там же, 9, 576 (1970).
126. A. T. Advani, L. D. Pettit, Chem. Commun., 1968, 303.
127. A. T. Advani, D. S. Barnes, L. D. Pettit, J. Chem. Soc. (A), 1970, 2691.
128. J. C. Bailar, S. Kirschner, Y. K. Wei, J. Am. Chem. Soc., 79, 5877 (1957).
129. H. M. Irving, R. D. Gillard, J. Chem. Soc., 1960, 5266.
130. R. D. Gillard, M. G. Price, Chem. Commun., 1969, 67.
131. J. H. Sutter, J. B. Hunt, J. Am. Chem. Soc., 91, 3107 (1969).
132. N. A. P. Kane-Maguire, C. H. Langford, Canad. J. Chem., 50, 3381 (1972).
133. N. A. P. Kane-Maguire, B. Dunlop, C. H. Langford, J. Am. Chem. Soc., 93, 6293 (1971).
134. S. Kirschner, Rec. Chem. Prog., 32, 29 (1971).
135. P. Pfeiffer, K. Quehl, Chem. Ber., 64, 2667 (1931).
136. B. Bosnich, J. Am. Chem. Soc., 89, 6143 (1967).
137. E. C. Gyarfas, F. P. Dwyer, Rev. Pure Appl. Chem., 4, 73 (1954).
138. B. Bosnich, D. W. Watts, J. Am. Chem. Soc., 90, 6228 (1968).
139. S. Kirschner, N. Ahmad, см. <sup>76</sup>, стр. 582.
140. S. Kirschner, N. Ahmad, J. Am. Chem. Soc., 90, 1910 (1968).
141. N. R. Davies, F. P. Dwyer, Trans. Faraday Soc., 50, 24 (1954).
142. A. A. Smith, R. A. Haines, J. Am. Chem. Soc., 91, 6280 (1969).
143. V. Carassiti, Ann. Chimica, 46, 1112 (1956); 47, 1337 (1957); 48, 167, 873, 6898, 12519 (1958); 49, 8, 17 (1959).
144. V. Carassiti, J. Chim. Phys., 55, 120 (1958).
145. V. Carassiti, J. Inorg. Nucl. Chem., 8, 227 (1958).
146. K. Ogino, U. Saito, Bull. Chem. Soc., Japan, 40, 826 (1967).
147. K. Ogino, Там же, 42, 447 (1969).
148. R. H. Holm, G. W. Everett, A. Chakrovorty, Progress in Coordination Chemistry, 7, 83 (1966).
149. R. H. Holm, A. Chakrovorty, G. O. Dudek, J. Am. Chem. Soc., 85, 821 (1963).
150. R. H. Holm, A. Chakrovorty, G. O. Dudek, Там же, 86, 379, (1964).
151. R. E. Ernst, M. J. O'Connor, R. H. Holm, Там же, 89, 6104 (1967).
152. M. J. O'Connor, R. E. Ernst, J. E. Schoenborn, R. H. Holm, Там же, 90, 1744 (1968).
153. R. E. Ernst, M. J. O'Connor, R. H. Holm, Там же, 90, 5735 (1968).
154. D. H. Gerlach, R. H. Holm, Там же, 91, 3457 (1969).
155. R. H. Holm, D. H. Gerlach, J. G. Gordon, M. G. McNamee, Там же, 90, 4184 (1968).
156. S. J. Shaw, E. P. Dudek, Inorg. Chem., 8, 1360 (1969).
157. C. R. Powers, G. W. Everett, J. Am. Chem. Soc., 91, 3468 (1969).
158. G. W. Everett, C. R. Powers, Inorg. Chem., 9, 521 (1970).
159. M. J. O'Connor, R. E. Ernst, R. H. Holm, J. Am. Chem. Soc., 90, 4561 (1968).
160. R. E. Ernst, M. J. O'Connor, R. H. Holm, Там же, 90, 5305 (1968).
161. O. A. Gasnow, R. H. Holm, Там же, 91, 573 (1969).
162. E. H. Abbott, A. E. Martell, Там же, 91, 6866 (1969).
163. E. H. Abbott, A. E. Martell, Там же, 92, 5845 (1970).
164. F. Jursik, B. Hajek, Coll., 37, 1651 (1972).
165. А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, Г. В. Панова, ДАН, 155, 872 (1964).
166. K. Hirota, Y. Izumi, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 2287 (1971).
167. F. Bullnheimer, E. Seitz, Chem. Ber., 31, 817 (1900).
168. T. D. Cheorghin, C. r., 189, 1260 (1929).
169. A. Cotton, Trans. Faraday Soc., 26, 377 (1930).
170. A. Cotton, Ann. Phys., 13, 453 (1930).
171. J. H. Dunlop, D. E. Evans, R. D. Gillard G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A), 1966, 1260.
172. S. Fronaues, Diss., Lund, 1948.
173. V. Simeon, K. Voloder, O. A. Weber, Anal. Chim. Acta, 44, 309 (1969).
174. N. D. Chasteen, R. L. Belford, Inorg. Chem., 9, 169 (1970).

175. R. L. Belford, R. J. Missavage, I. C. Paul, N. D. Chasteen, W. E. Hatfield, J. E. Villa, Chem. Commun., 1971, 508.
176. R. E. Tapscott, R. L. Belford, Inorg. Chem., 6, 735 (1967).
177. J. G. Forrest, C. K. Prout, J. Chem. Soc. (A), 1967, 1312.
178. R. D. Gillard, R. A. Wiggins, J. Chem. Soc., Dalton, 1973, 125.
179. R. E. Tapscott, R. L. Belford, I. C. Paul, Coord. Chem. Rev., 4, 323 (1969).
180. H. Hoffmann, W. Ulbricht, Naturforsch., 25B, 1327 (1970).
181. G. Anderegg, S. Malic, Chim., 21, 541 (1967).
182. E. M. Larsen, E. H. Homeier, Inorg. Chem., 11, 2687 (1972).
183. W. D. Horraks, L. H. Pignolet, см.<sup>75</sup>, стр. 203.
184. K. L. Stevenson, J. F. Verdieck, J. Am. Chem. Soc., 90, 2974 (1968).
185. K. L. Stevenson, J. F. Verdieck, Mol. Photochem., 1, 271 (1969).
186. V. S. Sastri, Inorg. Chim. Acta, 7, 381 (1973).
187. S. Kirschner, R. V. Moraski, C. Munir, R. J. Pollack, см.<sup>53</sup>, стр. 151.
188. K. L. Stevenson, J. Am. Chem. Soc., 94, 6652 (1972).
189. H. M. Irving, R. B. Simpson, J. S. Smith, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 2275 (1970).
190. V. Doron, W. Durham, D. Frazier, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 7, 91 (1971).
191. T. Tsuruta, S. Inoue, J. Tsukuma, Makrom. Chem., 84, 298 (1965).
192. J. Furukawa, S. Akutsu, T. Saegusa, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 68, 909 (1965).
193. J. Furukawa, S. Akutsu, T. Saegusa, Makrom. Chem., 94, 68 (1966).
194. S. Inoue, T. Tsuruta, Y. Furukawa, Там же, 53, 215 (1962).
195. T. Tsuruta, S. Inoue, N. Yoshida, J. Furukawa, Там же, 55, 230 (1962).
196. T. Tsuruta, S. Inoue, M. Ishimori, N. Yoshida, J. Polymer. Sci. 4C, 267 (1963).
197. S. Inoue, T. Tsuruta, N. Yoshida, Makrom. Chem., 79, 34 (1964).
198. S. Inoue, Y. Yokota, N. Yoshida, T. Tsuruta, Там же 90, 131 (1966).
199. J. Furukawa, T. Saegusa, S. Akutsu, 12th Annual Meeting of Society of Polymer Science, Japan, Tokyo, 1963; цит. по <sup>120</sup>.
200. J. Furukawa, T. Saegusa, S. Yasui, S. Akutsu, Makrom. Chem., 94, 74 (1966).
201. J. Furukawa, Y. Kumata, K. Yamada, T. Fueno, J. Polymer. Sci., 23C, 711 (1968).
202. J. Furukawa, S. Akutsu, T. Saegusa, Makrom. Chem., 81, 100 (1965).
203. K. Matsuura, S. Inoue, T. Tsuruta, Там же, 86, 316 (1965).
204. В. С. Луфшутц, О. В. Крылов, ДАН, 165, 1343 (1965).
205. O. V. Krylov, V. S. Livshits, Tetrahedron Letters, 1965, 1181.
206. P. Pino, F. Ciardelli, G. Mintagnoli, J. Polymer. Sci., 16C, 3265 (1968).
207. O. Bonsignori, P. L. Luisi, U. Suter, Makrom. Chem., 149, 29 (1971).
208. F. Cardelli, G. Montagnoli, D. Pini, O. Pieroni, C. Carlini, E. Benedetti, Там же, 147, 53 (1971).
209. C. Carlini, H. Bano, E. Chiellini, J. Polymer. Sci., 10 A-1, 2803 (1972).
210. E. Chiellini, Makromolec., 3, 527 (1970).
211. K. Matsuura, S. Inoue, T. Tsuruta, Makrom. Chem., 80, 149 (1964).
212. T. Makino, S. Inoue, T. Tsuruta, Там же, 162, 235 (1972).
213. K. Matsuura, S. Inoue, T. Tsuruta, J. Chem. Soc., Japan, Ind. Chem. Sect., 69, 703 (1966).
214. T. Tsuruta, K. Matsuura, S. Inoue, Makrom. Chem., 103, 118 (1967).
215. H. G. Buhner, Chimia, 26, 501 (1972).
216. Y. Shibata, Y. Tanaka, S. Goda, Bull. Chem. Soc., Japan, 6, 210 (1931).
217. A. Holt, A. W. P. Jarvie, G. J. Jarvis, Tetrahedron Letters, 1968, 4087.
218. G. Consiglio, C. Botteghi, Helv. chim. acta, 56, 460 (1973).
219. M. Sirotek, Thesis, Univ. of Illinois, 1956; цит. по <sup>220</sup>.
220. B. Das Sarma, J. C. Bailar, J. Am. Chem. Soc., 78, 895 (1956).
221. K. Harada, Nature, 205, 590 (1965).
222. K. Harada, W. Iso, Bull. Chem. Soc., Japan, 45, 2895 (1972).
223. K. Harada, T. Iwasaki, Chem. Letters, 1972, 1057.
224. J. J. Kan, J. J. P. M. Bachus, J. Appl. Chem., 20, 159 (1970).
225. R. D. Gillard, P. R. Mitchell, H. L. Roberts, Nature, 217, 949 (1968).
226. K. Harada, Nature, 218, 199 (1968).
227. M. Shibata, Y. Fujita, M. Naito, K. Hori, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 485 (1963).
228. M. Shibata, Японск. пат., 28781 (1964); C. A., 64, 9820c (1966).
229. M. Shibata, H. Nishikawa, K. Hosaka, Bull. Chem. Soc., Japan, 41, 130 (1968).
230. R. D. Gillard, J. R. Lyons, C. Thorpe, J. Chem. Soc., Dalton, 1972, 1584.
231. H. Yoneda, T. Miura, Bull. Chem. Soc., Japan, 43, 574 (1970).
232. H. Yoneda, T. Baba, J. Chromat., 53, 610 (1970).
233. H. Yoneda, T. Miura, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 2126 (1972).
234. N. S. Bowman, V. Gceva, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 2, 351 (1966).
235. F. P. Dwyer, E. C. Gyarfas, Nature, 168, 29 (1951).
236. R. Tsuchida, M. Kobayshi, A. Nakamura, J. Chem. Soc. Japan, 56, 1339 (1935).
237. R. Tsuchida, M. Kobayshi, A. Nakamura, Bull. Chem. Soc., Japan, 11, 38 (1936).
238. J. C. Bailar, D. F. Reppard, J. Am. Chem. Soc., 62, 105 (1940).

339. A. Nakahara, R. Tsuchida, Там же, 76, 3103 (1954).
240. B. Das Sarma, J. C. Bailar, Там же, 77, 5476 (1955).
241. С. Куришер, в кн. Синтезы неорганических соединений, т. I, «Мир», М., 1966, стр. 38.
242. G. Karagaunis, G. Coumoulos, Nature, 142, 162 (1938).
243. G. Karagaunis, G. Coumoulos, Practica, 13, 414 (1939).
244. G. K. Schweitzer, C. K. Talbott, J. Tennes Acad. Sci., 25, 143 (1950); C. A., 46, 11004e (1952).
245. A. Amariglio, H. Amariglio, X. Duval, Helv. chim. acta, 51, 2110, (1968).
246. A. Amariglio, H. Amariglio, X. Duval, Bull. chim. soc. France, 1969, 1539, 1546.
247. D. H. Bush, J. C. Bailar, J. Am. Chem. Soc., 75, 4574 (1953).
248. D. H. Bush, J. C. Bailar, Там же, 76, 5352 (1954).
249. H. Irving, J. B. Gill, Proc. Chem. Soc., 1958, 168.
250. H. Irving, J. B. Gill, W. R. Gross, J. Chem. Soc., 1960, 2087.
251. T. S. Piper, J. Am. Chem. Soc., 83, 3908 (1961).
252. J. R. Keubler, J. C. Bailar, Там же, 74, 3535 (1952).
253. R. E. Sievers, R. W. Moshier, M. L. Morris, Inorg. Chem., 1, 966 (1962).
254. R. E. Sievers, B. W. Ponder, M. L. Morris, R. W. Moshier, Там же, 2, 693 (1963).
255. E. Feroni, R. Cini, J. Am. Chem. Soc., 82, 2427 (1960).
256. S. Biagini, E. Ferroni, M. Secci, E. Tiezzi, Ric. Sci., Sect. A, 66, 161 (1964).
257. T. Moeller, S. Gulyas, J. Inorg. Nucl. Chem., 5, 245 (1958).
258. J. P. Collman, R. P. Bailar, Am. Chem. Soc. Meeting, Chicago, 1961.
259. R. C. Fay, A. Y. Girgis, U. Klabunde, J. Am. Chem. Soc., 92, 7056 (1970).
260. J. P. Collman, R. P. Blair, R. L. Marshall, A. L. Slade, Inorg. Chem., 2, 576 (1963).
261. J. P. Collman, R. P. Blair, A. L. Slade, R. L. Marshall, Chem. a. Ind., 1962, 141.
262. J. P. Collman, Diss. Abst., 28B, 4482 (1968).
263. T. Moeller, E. Gulyas, R. L. Marshall, J. Inorg. Nucl. Chem., 9, 82 (1959).
264. R. C. Fay, T. S. Piper, Inorg. Chem., 3, 348 (1964).
265. T. M. Hseu, D. F. Martin, T. Moeller, Там же, 2, 587 (1963).
266. R. Ramaiah, F. E. Anderson, D. F. Martin, Там же, 3, 296 (1964).
267. J. G. Gordon, R. H. Holm, J. Am. Chem. Soc., 92, 5319 (1970).
268. H. Krebs, R. Rasche, Ztschr. anorg. allg. Chem., 276, 236 (1954).
269. H. Krebs, R. Rasche, J. A. Wagner, J. Diewald, Ang. Chem., 66, 329 (1954).
270. B. E. Douglas, S. Yamada, Inorg. Chem., 4, 1561 (1965).
271. R. D. Gillard, R. M. Harrison, E. D. McKenzie, J. Chem. Soc. (A), 1967, 618.
272. H. Krebs, J. Diewald, H. Arlitt, J. A. Wagner, Ztschr. anorg. allg. Chem., 287, 98 (1956).
273. F. Jursik, D. Wollmanova, B. Hajek, Coll., 38, 3627 (1973).
274. L. G. Warner, N. J. Ross, D. H. Bush, J. Am. Chem. Soc., 99, 703 (1967).
275. E. Buchar, K. Suchy, Mag. Kemi. Fol., 64, 45 (1958); C. A., 52, 11518f, (1958).
276. F. P. Dwyer, T. E. McDermott, A. M. Sargeson, J. Am. Chem. Soc., 85, 2913 (1965).
277. D. T. Haworth, Y.-W. Hung, J. Chomat., 75, 314 (1973).
278. L. T. Taylor, D. H. Bush, J. Am. Chem. Soc., 89, 5372 (1967).
279. G. R. Brubaker, J. I. Legg, B. E. Douglas, Там же, 88, 3446 (1966).
280. J. I. Legg, B. E. Douglas, Inorg. Chem., 7, 1452 (1968).
281. D. E. Schwab, J. V. Rund, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 3949 (1970).
282. Y. Yoshikawa, K. Yamasaki, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 4, 697 (1968).
283. F. R. Keene, G. H. Searle, Chem. Commun., 1970, 784.
284. Y. Yoshikawa, K. Yamasaki, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 6, 523 (1970).
285. M. Kojima, Y. Yoshikawa, K. Yamasaki, Bull. Chem. Soc., Japan, 46, 1687 (1973).
286. N. Grubhofer, L. Schleith, Ztschr. physiol. Chem., 296, 262 (1954).
287. Y. Yoshino, H. Sugiyama, S. Nogaito, H. Kinoshita, Sci. Papers Coll. Gen. Educ., Univ. Tokyo, 16, 5760 (1966).
288. S. V. Rogozhin, V. A. Davanokov, Франц. пат. 2012102 (1968); Англ. пат. 1256007 (1968); пат. ФРГ 1932190 (1968); C. A., 75, 6347p (1971).
289. С. В. Рогожин, В. А. Даванков, ДАН, 192, 1288 (1970).
290. S. V. Rogozhin, V. A. Davanokov, Chem. Commun., 1971, 490.
291. В. А. Даванков, С. В. Рогожин, Тезисы 7 Междунар. симп. по химии природных соединений, «Знание», Рига, 1970, стр. 65.
292. V. A. Davanokov, Soviet. sci. rev., 3, 352 (1972).
293. С. В. Рогожин, В. А. Даванков, В. В. Коршак, В. С. Веса, Л. А. Бельчик, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 502.
294. В. А. Даванков, С. В. Рогожин, И. И. Песлякас, Высокомол. соед., 14Б, 276 (1972).
295. В. А. Даванков, С. В. Рогожин, И. И. Песлякас, В. С. Веса, Там же, 15Б, 115 (1973).
296. С. В. Рогожин, В. А. Даванков, И. А. Ямсков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2325.
297. В. А. Даванков, С. В. Рогожин, И. А. Ямсков, В. П. Кабанов, Там же, 1971, 2327.
298. С. В. Рогожин, В. А. Даванков, И. А. Ямсков, В. П. Кабанов, ЖОХ, 42, 1614 (1972).
299. С. В. Рогожин, В. А. Даванков, И. А. Ямсков, В. П. Кабанов, Высокомол. соед., 14Б, 472 (1972).

300. С. В. Рогожин, В. А. Даванков, И. А. Ямсков, Там же, 15Б, 216 (1973).  
301. Ю. П. Белов, С. В. Рогожин, В. А. Даванков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2320.  
302. V. A. Davankov, S. V. Rogozhin, A. V. Semetschkin, V. A. Baranov, G. S. Sannikova, J. Chromat., 93, 363 (1974).  
303. R. J. Angelici, R. V. Snyder, R. B. Meck, Chem. Eng. News, 49, 34 (1971).  
304. R. V. Snyder, R. J. Angelici, R. B. Meck, J. Am. Chem. Soc., 94, 2660 (1972).  
305. K. Bernauer, Швейц. пат., 490292 (1970); С. А., 74, 64395t (1971).  
306. K. Bernauer, Швейц. пат., 509239 (1971); РЖХим., 1972, 6Г217П.  
307. F. B. Bruschtein, Diss. Abst., 26, 1931 (1965).

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР, Москва

---