

УДК 541.49 + 546.183

УСПЕХИ В ИССЛЕДОВАНИИ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С АМИДАМИ КИСЛОТ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА

Ницантьев Э. Е., Телешев А. Т., Блохин Ю. И.

Обобщены данные о синтезе, структуре и химических свойствах комплексов непереходных и переходных металлов с амидами кислот трехвалентного фосфора. Сделана попытка проследить влияние на свойства этих соединений амидной функции лиганда. В обзоре проанализированы литературные данные, посвященные практическому использованию металлокомплексов с фосфамидами.

Библиография — 265 ссылок.

Оглавление

I. Введение	558
II. Синтез	559
III. Химические свойства	574
IV. Поиск путей практического использования	578

I. ВВЕДЕНИЕ

Комплексы металлов с лигандами, содержащими атом трехвалентного фосфора, активно изучаются. Исследуются их синтез, структура, физиологическая активность, химические свойства, катализ. Анализ имеющихся публикаций показывает, что преобладающее большинство их посвящено комплексам с фосфиновыми лигандами, главным образом с трифенилфосфином. По-видимому, при выборе лигандов сказалась доступность трифенилфосфина и удобство работы с ним, а также научный успех Уилкинсона, получившего на основе этого фосфина эффективные каталитические системы. В целом же уклон в сторону использования узкой группы хорошо известных лигандов определился пассивным отношением химиков-фосфороргаников к новому направлению в пограничной области, связывающей интересы координационной химии и химии фосфорорганических соединений. В последние годы положение изменилось. Начали изучаться комплексы с разнообразными фосфорными лигандами — фосфитами, фосфонитами, фосфинитами, фторфосфитами и т. д.; и при этом получены принципиально новые результаты. Наряду с перечисленными в качестве лигандов стали привлекаться очень интересные в химическом отношении амиды кислот трехвалентного фосфора (АКТФ). Первоначально такие производные рассматривались как своеобразные «гибриды» двух популярных классов лигандов — фосфинов и аминов. В дальнейшем же были обнаружены оригинальные качества фосфамидов, придающие комплексам на их основе большое своеобразие.

Сегодня научное направление, посвященное изучению металлокомплексов с АКТФ, находится еще в стадии становления. Этому направлению посвящено более трехсот пятидесяти статей и патентов. Существенно однако то, что имеющиеся публикации пока не составляют цельного потока информации и химических идей. Как правило, в них сообщаются лишь новые факты, которые мало сопоставляются с фактами из родственных работ и работ по другим фосфорсодержащим комплексам.

В связи со сказанным, мы поставили перед собой задачу подготовить первый в мировой литературе обзор по комплексам металлов с АКТФ. С этой целью нами систематизированы опубликованные данные и про-

анализировано (в той степени, в которой это сегодня возможно) влияние фосфамидного фрагмента лиганда на синтез, строение и свойства новых координационных систем. Необходимо отметить особенность настоящей работы. В ней основные проблемы рассматриваются в основном с точки зрения фосфорорганической химии, которая, по мнению авторов, должна иметь полный паритет с координационной химией при исследовании упомянутых систем.

II. СИНТЕЗ

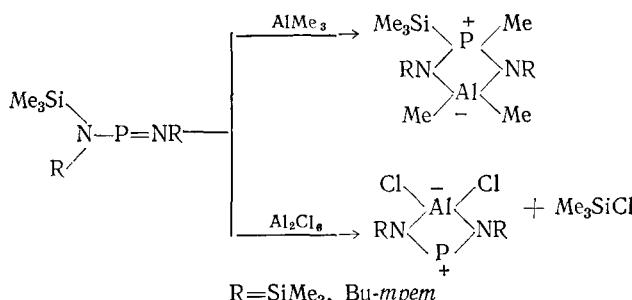
1. Комплексы непереходных металлов

В литературе имеются очень краткие указания о получении комплексов АКТФ с цинком и кадмием. Соединения $ZnCl_2L_2 \cdot 2H_2O$ получены на основе триэтиленамида фосфористой кислоты [1]. О направлении координации и других структурных вопросах при этом не сообщено. Описаны реакции гексаметилтриамида фосфористой кислоты (I) и тетраметилдиамида фенилфосфонистой кислоты (II) с CdI_2 [2]; по мнению авторов, получены продукты $CdI_2 \cdot (I)_2$ и $CdI_2 \cdot (II)_2$. При взаимодействии $Cd(NO_3)_2$ с бис-бутиламидом циклогексилфосфонистой кислоты, как считают авторы [3], координация лиганда осуществляется за счет неподеленной пары электронов азота. Заметим, что в работах [2, 3] структуры строго не доказывались.

Более подробно исследовались комплексы двухвалентной ртути [2, 4–7] на основе моно- и бидентатных лигандов. Установлено, что при этом могут образоваться соединения состава HgX_2L_2 и HgX_2L . На основании данных ЯМР ^{31}P показано координирование лигандов по фосфору, кроме того выяснена *транс*-конфигурация комплексов HgX_2L_2 . Образование ртутных комплексов может сопровождаться необычными превращениями, например созданием Р—Р-связей [2].

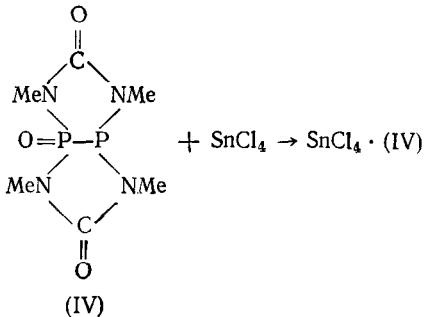
Среди металлов третьей группы в реакциях с АКТФ рассмотрен только алюминий. Показано энергичное комплексообразование триэтилалюминия по фосфору при взаимодействии с эквимолярными количествами амидов или имидов фосфинистых кислот [8]. В последнем случае получены аддукты, в которых по данным ЯМР эквивалентны два атома фосфора, что указывает на параллельное связывание атома алюминия с двумя атомами фосфора. При использовании НН-фосфимидов комплексообразование дополняется металлированием азота. Полные АКТФ реагируют и с $AlCl_3$. В работе [9] указывается на получение в этом случае моноаддуктов. Последние при растворении в хлористом метилене могут претерпевать превращения с образованием фосфор-фосфорных систем [10, 11]. Динамика реакций исследована методом ЯМР ^{31}P . Аналогичные производные проще получать взаимодействием $AlCl_3$ с амидохлорангидридами фосфористой кислоты. При этом первоначально образуются соли, катионы которых имеют двухкоординационный атом фосфора. В дальнейшем соли диспропорционируют или присоединяются к электронодонорным АКТФ [9, 10, 12].

Очень интересные результаты получены [13, 14] при использовании N-силилированных амидов имидофосфористых кислот (III):



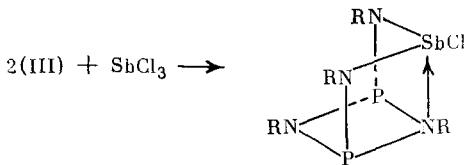
Следует отметить различие реакции амидо-имида (III) с триметилалюминием и триметилбором; последняя реакция приводит только к линейной системе с атомом бора у одного из ее концов [14].

Начато широкое исследование синтеза фосфорных комплексов на основе галогенидов олова. Из полных амидов, амидоэфиров фосфористой [15, 16] и амидов фосфонистых [17, 18] кислот получены соединения состава SnCl_4L_2 . Комплекс SnCl_4L синтезирован из сложного Р—Р-лиганда (IV) [19]:



Изучение структуры комплексов методами ЯМР ^{31}P , ПМР и ИК-спектроскопии позволило сделать вывод о координации лиганда за счет атома фосфора. Показано, что устойчивость исследуемых веществ определяется электронодонорностью заместителей у атома фосфора [16].

Производные непереходных металлов пятой группы мало исследованы в комплексообразовании с АКТФ. Сообщено, что SbCl_5 хлорирует эти соединения, восстанавливаясь при этом до SbCl_3 , вторым этапом процесса является образование гексахлорантимонатов амидохлорфосфония [20]. Между тем, имеется указание на возможность обычного комплексообразования SbCl_5 с Р—Р-лигандом (IV) [19]. Описана необычная реакция, включающая в себя стадию координации азота фосфамидного центра на SbCl [21]:



Направление координации определяется стереохимическими факторами, а именно сближением в пространстве атомов сурьмы и азота. Использование AsCl_3 не приводит к замыканию каркасной системы [21].

2. Комpleксы переходных металлов

Исследование комплексов переходных металлов с АКТФ началось относительно недавно, однако оно ведется интенсивно и по своим синтетическим решениям отличается высокой оригинальностью. Можно сказать, что уже сегодня в этом направлении создано значительно большее число типов комплексов, чем в других родственных направлениях координационной химии. Такое положение, по-видимому, объясняется структурным разнообразием лигандов, относящихся к АКТФ, и разнообразием их химических свойств. В связи со сказанным, рассмотрение синтеза комплексов каждой группы металлов будет проводиться так, чтобы подчеркнуть роль не только металла, но и соответствующего типа фосфамидного лиганда.

Комплексы металлов первых групп исследованы относительно скромно. Комплексы металлов VI, VII и VIII групп, напротив, изучены широко, с выявлением особенностей отдельных классов соединений.

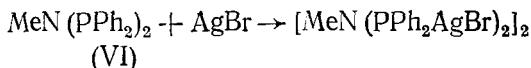
a) Комплексы металлов первых групп

Среди фосфамидных комплексов Cu, Ag, Au наиболее подробно исследованы производные одновалентной меди. Первые представители этого класса соединений получены [22] при взаимодействии солей CuX, с простейшими амидами алкиленфосфористых кислот. В дальнейшем реакция была распространена на широкий круг фосфамидов [4, 23, 24], в том числе циклических амидофосфитов углеводородов [25, 26]. Структура большинства полученных комплексов исследована методами ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа, благодаря чему установлен факт координации лиганда за счет фосфора. Для комплексов фосфоранового типа определено аксиальное положение металла и конформация кресла шестичленного цикла [24].

Исследованы также некоторые фосфамидные комплексы гидрида меди [27] и медьорганических соединений [28].

Серебряные комплексы разного состава получены при взаимодействии солей AgX с фосфамидом (I). В случае, когда X=Cl, CN, NO₃, образуются вещества AgXL₂, при X=BPh₄ могут быть выделены системы с включением в центральное ядро трех молекул лиганда (I). Такая же картина отмечена при работе с бициклом P(NMeCH₂)₃CMe (V), при использовании солей с разными анионами. Триэтиленамид фосфористой кислоты дает уже комплексы AgXL₄, также вне зависимости от вида аниона. Координация лиганда во всех случаях происходит за счет фосфора, что доказано рентгеноструктурным анализом [29]. Отмеченное различие в поведении формально близких лигандов, по-видимому, связано с заметным различием их геометрических параметров и разнородностью электронных эффектов в фрагменте P—N [30]. Подтверждая последнее положение, отметим, что стерически затрудненные фосфамиды только однократно комплексуются с солями серебра [31].

В реакциях с солями серебра изучены и бидентатные лиганды [6, 32]. Особенно подробно рассмотрены фосфинимиды (VI) [32]:



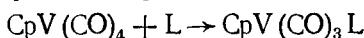
Строение аддукта, в основе молекулы которого лежит октаэдр Ag₄Br₂²⁺, доказано рентгеноструктурным анализом. Обратим внимание на специфическое влияние амидного звена, проявляющееся в формировании октаэдрической структуры. Если вместо него два атома фосфора будут связываться метиленом, то образуется иной полиэдр Ag₃Br₂⁺ [32].

Комплексы одно- и трехвалентного золота с АКТФ начали исследоваться только в самые последние годы. В качестве монодентатных лигантов применены амиды фосфинистых кислот [31] и азафосфолы [33]. Проблема направления координации лиганда в этом случае еще дискутируется. В качестве бидентатных лигантов применялись дифосфинимиды [34] и соответствующие им анионы [35].

Комплексы АКТФ с металлами IV и V групп изучены фрагментарно. Имеется краткое сообщение о хелатировании 2,4-дихлор-1,3-ди-*трет*-бутил-1,3,2,4-диазадифосфетидином (VII) центрального атома TiCl₄ [36]. Очень интересна работа по окислительному присоединению триизоцианата фосфористой кислоты к TiCl₄ и ZrCl₄ [37]:



Диэтиламиды диметилфосфористой и фенилфосфонистой кислот присоединяются к VCl₄; в первом случае образуются аддукты состава 1:1 и 2:1, а во втором — только 1:1 [38]. Серия комплексов синтезирована путем перелигандирования CpV(CO)₃L полными амидами фосфористой [39, 40] и диметилфосфинистой [41] кислот:

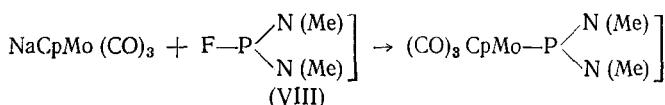


По аналогичной схеме, но с более глубоким замещением, реагирует CpNb(CO)₄ [42].

6) Комплексы металлов VI группы

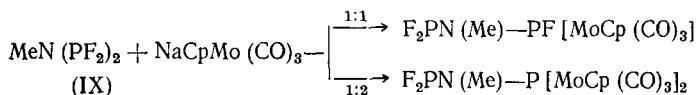
Почти все опубликованные по этому вопросу работы посвящены производным металлов с низшими степенями окисления. Общим в проведенных исследованиях является и использование одинаковых или близких между собой по структуре исходных металлокомплексов соединений. Обычно это гексакарбонилы, либо смешанные карбонилы. Упомянутые вещества вводятся во взаимодействие с АКТФ, причем легко выделяется моль окиси углерода¹. При выполнении особых правил может происходить и более полное замещение карбонильных лигандов. Легче, чем окись углерода, из координационной сферы вытесняются ацетонитрил, олефины и др. Принцип вытеснения лигандов лежит в основе наиболее популярного прямого метода синтеза рассматриваемых комплексов. Этот метод, однако, в ряде случаев удачно дополняется вторым, комбинированным. Предварительно получаются комплексы металла с фосфохлоридами или другими соединениями фосфора, способными реагировать с нуклеофилами. На заключительном этапе промежуточные комплексы вводятся во взаимодействие с азотистыми основаниями с образованием искомых продуктов.

Метод прямого синтеза. Комплексы хрома и молибдена могут быть получены путем электрофильного замещения у атома металла, т. е. реакцией карбонилат-анионов с амидогалогенангидридами фосфористой кислоты [43–45]. Замещение проходит легко, так как амидогалогенангидриды, особенно 2-фтор-1,3-диметил-1,3,2-диазафосфолан (VIII), легко дают высокоэлектрофильные фосфамидные катионы. В результате образуются фосфаметаллические системы, например:

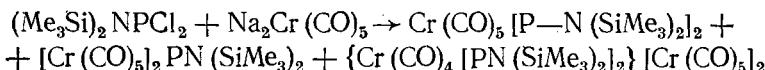


Химическое строение полученных веществ доказано рентгеноструктурным анализом. Окончательный вывод об их электронном строении еще не сделан, хотя эта проблема оживленно дискутируется [45, 46].

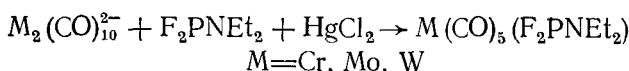
Карбонилат-анионы введены во взаимодействие с тетрафторангидридом метилимидодифосфористой кислоты (IX) [47]:



Более сложно происходит реакция в другом случае [48]:



Все указанные вещества выделены из реакционной смеси дробной перекристаллизацией. Их строение определено методом рентгеноструктурного анализа. Химизм этих превращений не обсуждался. Карбонилат-анионы введены в реакцию с амидофтормангидридами фосфористой кислоты в присутствии сулемы, являющейся окислителем. В этом случае образуются производные нульвалентных металлов [49]:

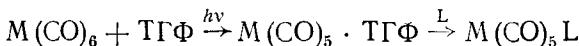


Значительно чаще АКТФ проявляют только перелигандирующее действие без потери своих структурных элементов, как это показано выше. Рассмотрим такую возможность на примере использования производных нульвалентных металлов разной химической природы — нейтральных комплексов типа $\text{M}(\text{CO})_6$, ионных комплексов типа $[\text{M}(\text{CO})_5\text{X}]^-$ и

¹ При взаимодействии ионных реагентов окись углерода может не выделяться.

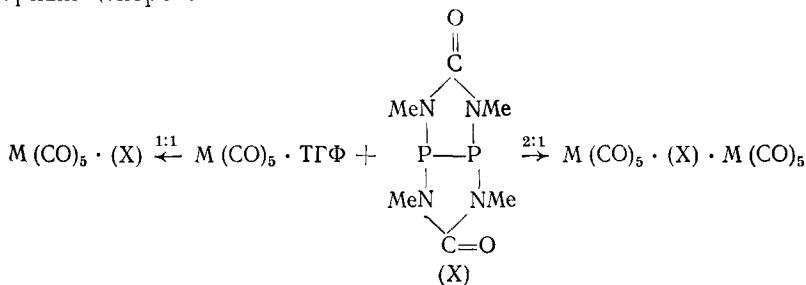
других родственных соединений. Эти вещества эффективно перелигандируются полными амидами [1, 5, 50—55], эфироамидами [56], амидогалогенангидридами [5, 57—59], иминоамидами [60, 61] фосфористой кислоты, амидами фосфонистых и фосфинистых кислот [23, 41, 50, 60, 62, 63], диазаfosфолами [64], амидами гиподифосфористой и других родственных Р—Р-кислот [19, 65—67]. Важную роль в этих реакциях играют амиды дифосфонистых кислот и иные бидентатные лиганда [68—72], а также циклические [73, 74] и бициклические [51, 56, 75] фосфамиды.

Монозамещение карбонильного лиганда осуществляется в относительно мягких условиях. Обычно для этого гексакарбонилы металла или другие родственные вещества нагревают с эквимолярным количеством АКТФ в органическом растворителе [41, 56, 60, 76—78]. Целесообразно реакцию проводить в фотохимическом варианте [49]:



При работе с энантиомерными АКТФ и прохиральными комплексами синтезированы диастероизомеры [61, 62, 79], которые удалось разделить обычными способами.

В разных лабораториях исследовались реакции лигандов, молекулы которых содержат два атома фосфора, в том числе непосредственно связанные между собой. Если один из атомов трехвалентный, а второй пятивалентный, то процесс происходит однократно [19]. Если оба атома фосфора трехвалентны, как в случае лиганда (X), то монозамещение у металла может происходить с участием одного или двух [65, 67] фосфорных центров:



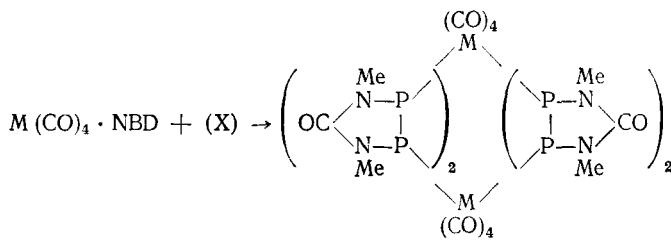
Аналогичная ситуация складывается с диазадифосфетидинами [73, 77].

В рассмотренных выше реакциях практически не проявлялось различие в комплексообразовании карбонилов хрома, молибдена и вольфрама. Между тем такое различие можно найти при анализе превращений этих карбонилов с бидентатным фосфимидным лигандром $(Ph_2P)_2NCH(R)COOMe$ (XI). Карбонилы вольфрама в основном реагируют с монозамещением, а карбонилы хрома и молибдена — с дизамещением [80, 81].

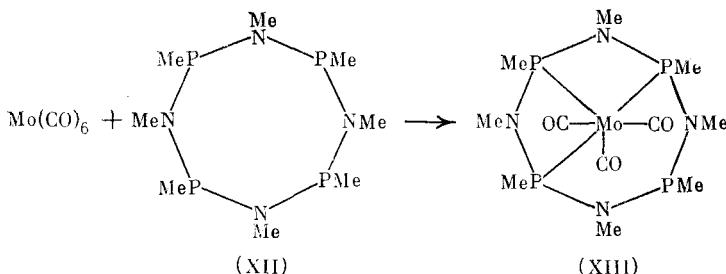
бис-Перелигандирование исследовано также подробно. Обычно для достижения хорошего результата используют избыток лиганда [5, 52]. Синтез дизамещенных продуктов представляет особый интерес, так как он, вообще говоря, может привести к геометрически изомерным комплексам. Отмечено, что первоначально предпочтительно образуются *цикло*-формы, которые при нагревании могут переходить в *транс*-формы [5, 57, 79]. В ряде экспериментов удалось разделить эти изомеры и изучить их специфические свойства [5, 52].

Необходимо особо остановиться на перелигандировании фосфамидами с двумя донорными центрами. Гидразиды дифенилфосфинистой кислоты с гексакарбонилами металлов образуют хелаты [82]. Аналогичный результат достигнут с полными амидами α,ω -алкилендифосфонистых кислот. В случае, если расстояние между атомами фосфора в молекулах последних достигает определенного значения, образуются биядерные системы [68, 69, 72].

Более широко в металлоциклообразовании исследованы фосфимино-вые лиганды типа (VI), (IX), (XI) [80–86]. Интересные результаты получены и при взаимодействии карбонилнорборнадиеновых (NBD) комплексов хрома и молибдена с Р—Р-лигандом (X) [67]:



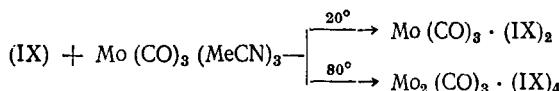
трист-Перелигандирование исследовано относительно мало. Применительно к гексакарбонилам металлов эта реакция дает положительный результат только в случае использования специфических АКТФ. Таким лигандом является восьмичлененный фосфазан (XII) [87]:



Четвертый атом фосфора не вступает в координацию с молибденом. Интересно, что этот атом фосфора образует наиболее длинные связи с соседними атомами азота (1,742 и 1,728 Å); длины других связей, входящих в кольцо, значительно короче (1,699, 1,712 Å). Атом фосфора, не принимающий участия в координации, имеет наименьший внутрициклический угол ($107,13^\circ$ против $109,02$ — $110,5^\circ$).

Нейтральное соединение $(\text{MeNPM})_4\text{Mo}(\text{CO})_8$ (XIII), реагируя с MeI, образует соответствующий ионный комплекс, который может быть приготовлен также реакцией лиганда (XII), MeI и $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Опубликована работа по *тристерелигандированию* гексакарбонилов с диметилгидразидом дифенилfosфонистой кислоты [82]. В этой реакции лиганд связывается с металлом только за счет атомов фосфора. Между тем в синтезе с участием фосфорилированного α -аминопиридинина отмечено координирование с участием как фосфора, так и азота пиридиновых колец [89, 90]. Очень интересные результаты получены [91] при исследовании взаимодействия бидентатного лиганда (IX) со смешанным карбонилом молибдена:

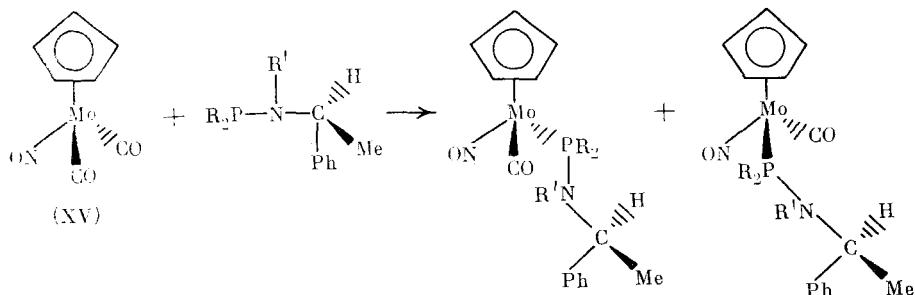


Строение биядерного комплекса доказано рентгеноструктурным анализом. Обращает на себя внимание различие в лигандном окружении атомов молибдена и наличие между ними непосредственной связи. Оба эти обстоятельства уже не характерны для биядерного комплекса, полученного на основе лиганда (X) [66].

В литературе имеются единичные указания на возможность гексаперелигандирования карбонилов рассматриваемых металлов. Так, при использовании лиганда (IX) в условиях фотохимического стимулирования легко образуется спиротрициклический комплекс [92]. Аналогичное замещение происходит с тетрафторантагидридом фенилимидодифосфористой кислоты (XIV) [93]. Спиротрициклический комплекс хрома получен и при соконденсации паров металла с лигандом (IX), в то вре-

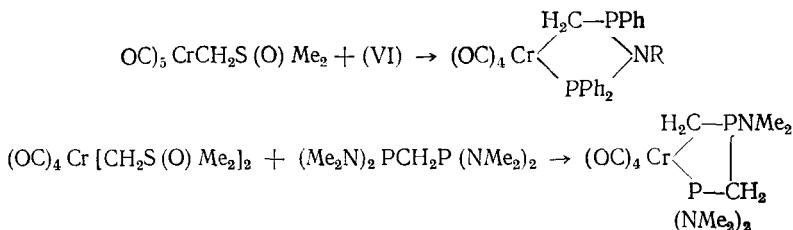
мя как монодентатные амидофторангириды в условиях этой реакции дают симметричные нециклические аддукты [94, 95]. Соконденсация пиров хрома со смесью лигандов дает сумму комплексов разного лигандного состава, из которой в чистом виде выделен продукт $[(IX)_2 \cdot Cr(F_2PNMe_2)_2]$ [95].

Обратимся к работам по перелигандированию, в которых в качестве исходных веществ используются производные металлов шестой группы со степенью окисления +1 или +2. Такая возможность показана в работах [62, 96]:

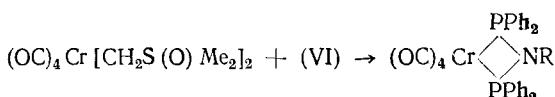


Важно, что диастереомеры образуются в неодинаковых количествах; соотношение продуктов зависит от вида радикалов R и R' . По-видимому, такой результат определяется ассоциативным механизмом; в этом случае переходные состояния, возникающие при атаке лиганда по двум энантиотропным направлениям, не обязательно должны обладать однаковой энергией.

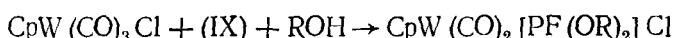
В литературе имеются данные и по перелигандированию бидентатными лигандами. Так, из карбонила типа (XV) при действии тетрафторангидридом (IX) вытесняется один карбонильный лиганд [97]. В самое последнее время установлено, что карбонильные комплексы хрома с имидами дифенилfosфинистой кислоты типа (VI) и октаметилтетраамидом метилендифосфонистой кислоты [98—100] образуют оригинальные хромфосфогетероциклы:



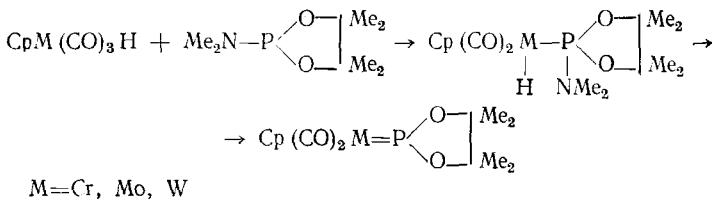
Делается вывод о вероятном образовании в качестве интермедиата хромилида $(CO)_4Cr=CH_2$. Однако такой маршрут не является обязательным [99]:



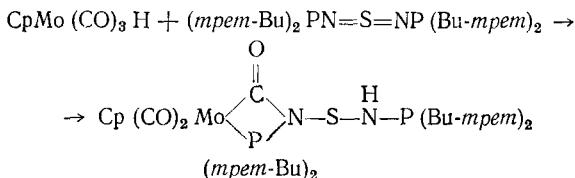
Системы со степенью окисления металла +2 — цикlopентадиенилтрикарбонилхлориды [97, 101], легко взаимодействуют с бидентатными лигандами типа (IX) и (XI), образуя хелаты. Бидентатный лиганд (IX) при комплексообразовании в спирте может подвергаться алкоголизу [97]:



Специально отметим нетривиальные превращения гидридных комплексов. В работе [102] обсуждены следующие реакции:

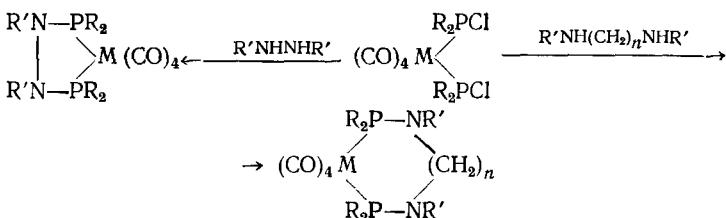


Строение соединений с двойной связью фосфор — металл доказано методом рентгеноструктурного анализа. В подобные превращения вступает и фосфамид (I). Еще более сложно реагируют рассматриваемые гидриды с фосфоиминосульфитами [103]:

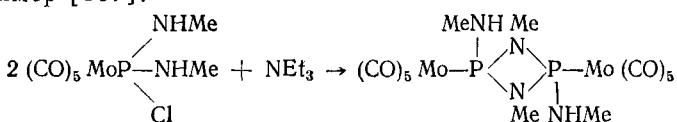


Для комплексообразования средних вольфраматов в качестве лиганда использовали 2,8-диокса-5-аза-1-fosсабицикло[3,3,0]октан. Предполагается, что в этом соединении по геометрическим причинам перекрывание орбиталей азота и фосфора затруднено; следовательно, фосфорный центр становится менее электрононодонорным, вследствие чего координирование вольфрама происходит по азоту. Если в комплексообразовании вводить Р-боратное производное, то образуется устойчивый N-вольфрамовый аддукт [104].

Комбинированный синтез фосфамидных комплексов. В рамках этого подхода введение амидогруппы достигается за счет замещения атомов галогена в галогенфосфиновых комплексах. Наиболее простой вариант синтеза заключается во взаимодействии монохлорфосфиновых систем с вторичными аминами [105]. Сюда можно отнести и более сложные реакции с участием вторичных диаминов и диалкилгидразинов [106].

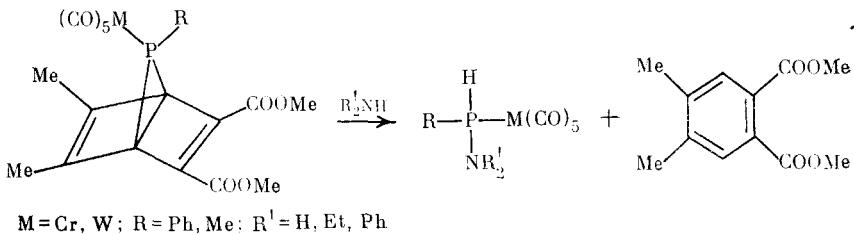


Широко исследована реакция галогенфосфиновых комплексов с аммиаком и первичными аминами² [77, 107—110], в том числе с первичными диаминами [106], функционализированными аминами [108, 111]. Отметим особо дегидрохлорирование хлорамидных комплексов, которое может приводить к недоступным другим способом биядерным комплексам, например [107]:



Реакции азотистых оснований с галогенфосфиновыми комплексами в ряде случаев происходят своеобразно. Так, координационные соединения молибдена с CCl_3PF_2 очень легко фосфорилируют вторичные амины не за счет $\text{P}-\text{F}$, а за счет $\text{P}-\text{CCl}_3$ -связи [112]. Еще интересней в химическом отношении синтез фосфогидроамидных комплексов [113]:

² Реакции могут иметь специфические маршруты. *tret*-BuNH₂ в отличие от других первичных аминов, при взаимодействии с комплексом $(\text{CO})_5\text{MoPCl}_3$ образует не моно-, а дифосфорное циклическое производное [77].



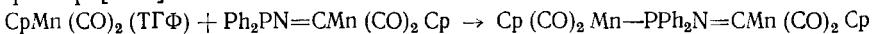
В работе [113] дается анализ возможных механизмов этой реакции.

При доказательстве строения рассмотренных комплексов с использованием физико-химических методов установлены некоторые интересные закономерности. Так, показано, что прямые КССВ ($^{97}\text{Mo}-^{31}\text{P}$ [114] и $^{183}\text{W}-^{31}\text{P}$ [51]) зависят от электроотрицательности атома, связанного с атомом фосфора. В полученной последовательности лигандов фосфамиды располагаются между фосфинами и фосфитами. Качественно такая же картина прослеживается в координационных сдвигах [51]. Интересно, что каждый вид комплексов (фосфиновые, фосфитные, фосфамидные) составляет собственное семейство при коррелировании прямых КССВ ($^{183}\text{W}-^{31}\text{P}$) с частотами ν_{CO} в ИК-спектрах [55].

в) Комплексы металлов VII группы

Общие положения, уже отмеченные нами применительно к синтезу комплексов VI группы, сохраняются и применительно к синтезу комплексов VII группы. Можно указать только на меньший объем проведенных работ и на то обстоятельство, что почти все они посвящены только производным марганца. Основным методом получения этих соединений является перелигандирование. Биядерный карбонильный комплекс нульвалентного марганца $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ использован в реакциях с фосфамидами (I) [115] и (VII) [36]. Циклический железо-мышьяк-марганцевый кластер реагирует с лигандом (I) за счет разрыва связи марганец – железо [116].

Чаще в качестве исходных соединений использовались доступные производные металлов со степенью окисления +1 типа $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ [57, 117] и $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ [41]. Они легко замещают один, а иногда и два лиганда на простейшие АКТФ. Описаны и более сложные превращения, например [118]:



Интересные данные получены при использовании тетрафенилдиазофосфолов [119]. *Транс*-Изомер обеспечивает моноперелигандирование $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$. *Цис*-Изомер уже способен к двойному замещению до *терн*- $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{Br}$. Если исходить из соответствующего производного Re, то с обоими лигандами происходит двойное замещение.

В серии работ использовались и бидентатные лиганды. Так, в $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ при обработке лигандом (XI) эффективно замещаются две карбонильные группы [80], а в $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{TGF})_2\text{Br}]_2$ при взаимодействии с 2,4-диметил-1,3-ди-*трет*-бутил-1,3,2,4-диазафосфетидином [120] – две молекулы тетрагидрофурана. Подобные процессы происходят и в системе $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ -лиганд (IX) [97]³.

АКТФ с α -пиридиновым остатком, включенным в фосфамидный фрагмент, также способны к одно- или двукратному внедрению в координационную сферу за счет вытеснения окиси углерода [76].

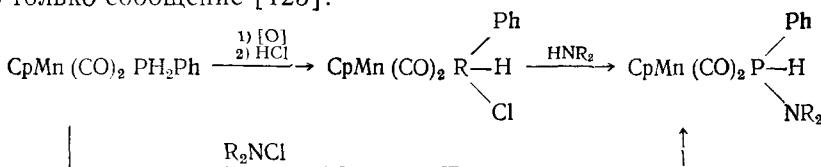
В описанных выше превращениях координация происходит по фосфорному центру лиганда. Как показано в работе [122], для биядерных комплексов рения возможна параллельная P,N-координация в случае использования фосфиминоамидных лигандов.

В перелигандировании исследованы и производные марганца в степени окисления +2 [57, 123, 124]. Здесь отметим синтез диастереомер-

³ Карбеновые комплексы марганца ведут себя аналогично [121].

ных компонентов при использовании оптически активных фосфамидов [123, 124].

Получение амидофосфитных комплексов металлов VII группы комбинированным методом исследовано мало. По этому поводу опубликовано только сообщение [125]:

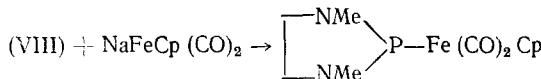


Отметим, что образующееся на первой стадии хлорфосфиновое производное лабильно и быстро диспропорционирует, а соответствующий фосфамидный продукт стабилен.

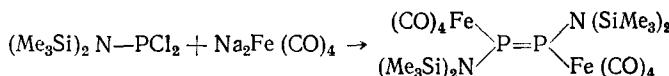
г) Комплексы металлов VIII группы

Синтезу фосфамидных комплексов металлов VIII группы посвящено наибольшее число работ. Учитывая сказанное, а также известную обособленность отдельных семейств элементов этой группы, мы разделили весь материал на параграфы по трем триадам.

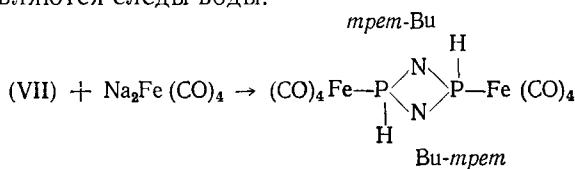
Металлы первой триады (Fe, Ru, Os) широко проявляют степени окисления 0, +1 и +2. Получение интересующих нас координационных систем проводилось только прямым синтезом. В рамках этого подхода использовалось электрофильное замещение у атома металла, входящего в структуру карбонилат-аниона, например [43]:



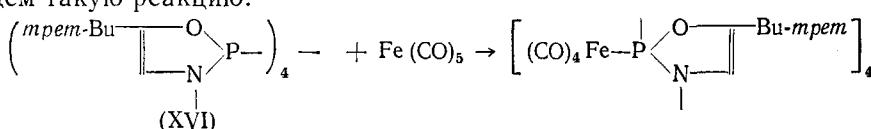
Использование карбонилатов с более электронодонорным атомом железа во взаимодействии с тем же фторангидридом (VIII) приводит к образованию комплекса соответствующего амида гиподифосфористой кислоты [43]. Еще более сложное соединение получено в родственной реакции на основе хлорамидов фосфористой кислоты [48]:



Химизм процесса авторами не рассматривался. Необычное производное диамида фосфорноватистой кислоты получено при обработке приведенного выше карбонилата лигандом (VII) [126]. Источником водорода, по-видимому, являются следы воды.



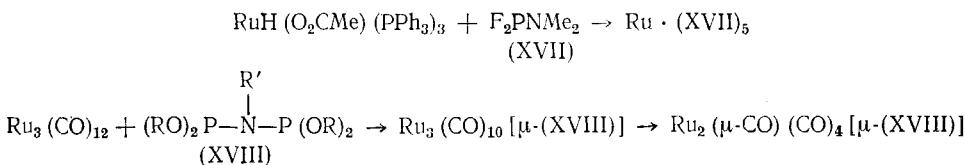
Более подробно исследовано перелигандирование простейших комплексов металлов триады при действии АКТФ. В этих реакциях АКТФ обычно не теряют каких-либо атомов или групп, как это отмечалось выше. В отдельных экспериментах такая потеря все же происходит, однако отделившийся от фосфора структурный элемент остается в составе комплекса. Рассмотрим основные направления работ. Фосфамид (I) [127], моноаминофосфины [41, 128] с $\text{Fe}(\text{CO})_5$ дают продукты монозамещения. Кроме монодентатных в реакциях с $\text{Fe}(\text{CO})_5$ использовались и би- [129, 130] и тетрадентатные лиганды [131]. Для иллюстрации приведем такую реакцию:



Существенно, что исходный тетрамер (XVI) по-разному ведет себя в комплексообразовании — с эфиратом трехфтористого бора он мономеризуется и образует борный комплекс производного двухкоординационного фосфора, в приведенном же примере только вытесняется окись углерода из четырех молекул $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Строение железного комплекса доказано методом рентгеноструктурного анализа, при этом установлено существенное различие в длинах связей $\text{P}-\text{N}$ (для связей, входящих в малый и большой циклы, 1,737 Å, а для входящих только в большой цикл 1,676 Å). Это различие, по-видимому, определяется неодинаковостью взаимодействия неподеленных пар электронов атомов азота с электронами двух сопряженных с ними координационных связей фосфор — железо.

В перелигандирование вводились и амидогалогенангидриды фосфористой кислоты [132–134]. Если в реакционную смесь добавлять кислоты Льюиса, то первичные аддукты могут ионизироваться. При получении комплексов типа $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ можно исходить из кластерных карбонилов, в этом случае в качестве побочных продуктов обычно выделяются более простые по строению карбонилы железа (иногда они также перелигандируются) [19, 53, 75, 93, 132, 135–137]. Комплексы нульвалентного железа с АКТФ предложено синтезировать также путем соконденсации паров металла сmono- [95] и бидентатными [95, 138] лигандами. Атомы железа в этих соединениях связаны с пятью атомами фосфора, имеющими одинаковые или разные заместители.

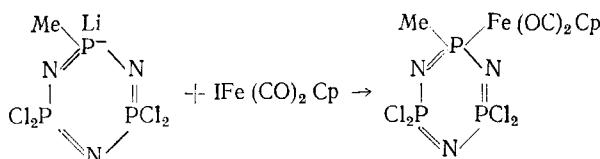
Координационные соединения АКТФ с нульвалентными рутением и осмием исследованы мало. В литературе описаны следующие способы их получения [139–141]:



Для осмия осуществлены реакции $\text{Os}(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$ или $\text{H}_2\text{Os}(\text{CO})_{10}$ с фосфоиминосульфитом (*трет*- Bu_2PN)₂ S [142].

Координационные соединения железа со степенью окисления +1, обладающие фосфамидными лигандами, изучаются эпизодически. Сообщалось [143] о возможности обмена окиси углерода на оптически активный фосфамид в прохиральном аллильном нитрозодикарбонильном комплексе железа. В результате реакции образовалась смесь двух диастереомеров, которую удалось разделить обычными способами.

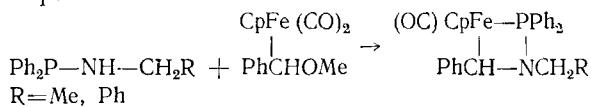
Относительно широко исследован синтез комплексов, в молекулах которых центральный атом имеет степень окисления +2. Описано получение координационных соединений методом нуклеофильного замещения у атома железа [144]:



Направление координации и другие родственные вопросы проанализированы с привлечением данных рентгеноструктурного анализа. Кроме этого в серии работ использовано обычное перелигандирование карбонилцикlopентадиенильных производных железа, сопровождающееся вытеснением одной или двух молекул окиси углерода при действии триамида [127] или амидофторангидридов [57, 97] фосфористой, тетрафторангидридов иминодифосфористых [97], амидов фосфинистых [145–147] кислот. Среди последних часто использовались оптически активные вещества, что позволило получить системы с хиральным атомом железа.

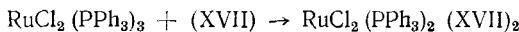
Обсуждение возможной эпимеризации и миграции карбонила в этих производных содержится в работах [145, 147, 148].

Если перелигандирование проводить в фотохимическом варианте, то наряду с процессами обмена возможны другие серьезные изменения систем, например:



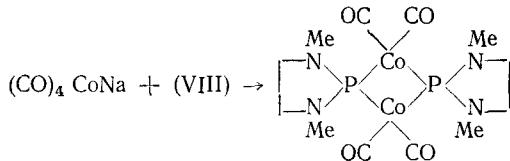
При R=Ph получается иминофосфиновый комплекс [149].

Комплексы рутения с амидофторангидридом (XVII) легко образуются из хлоридов, стабилизированных трифенилфосфином. В процессе синтеза происходит частичное вытеснение трифенилфосфина [150, 151]:

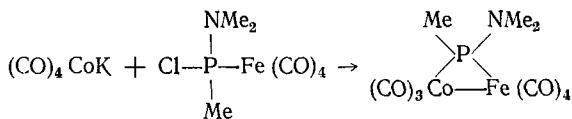


Аналогично получены аддукты с различными АКТФ на основе хлорареновых производных рутения [152–154], а также соответствующих гидридов [155].

Триада Co, Rh, Ir. Для получения комплексов кобальта предложено использовать электрофильное замещение у атома металла. Обычно для этого осуществляют взаимодействие карбонилат-анионов с амидогалогенангидридами фосфористой кислоты, например [156]:

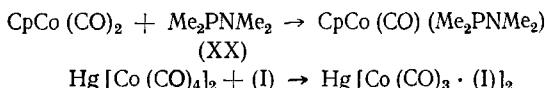


Выше мы уже рассматривали аналогичные реакции амидофторангидрида (VIII) с карбонилатами железа и других переходных металлов и отмечали, что все они приводят только к моноядерным комплексам. Интересно, что хлорамидофосфонитное производное тетракарбонила железа при взаимодействии с карбонилатом кобальта дает гетерометаллический комплекс [137]:



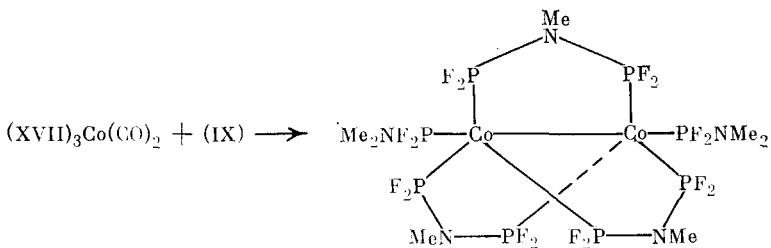
В циклокластерообразовании могут принимать участие и биядерные карбонилы, например, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (XIX) [157]. Полученный кластер оказался очень перспективным исходным соединением для синтеза других каркасных систем [158, 159].

Наряду с методом электрофильного замещения для синтеза кобальтовых комплексов с АКТФ применяют и метод прелигандирования, например [41, 127]:

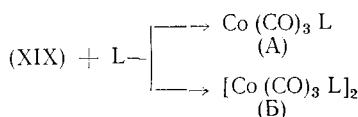


Подобное перелигандирование с близкими по строению комплексами кобальта $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Co}(\text{R}_F)\text{I}$, молекулы которых содержат атом металла в степени окисления +3, осуществлено с использованием оптически активных амидов фосфинистых кислот. В этом случае образуются два диастереомера, соотношение которых определяется перфторалкильной группой R_F [160].

Относительно сложный случай перелигандирования позволяет в фотохимическом эксперименте из фосфорсодержащего моноядерного комплекса и лиганда (IX) получить биядерный комплекс [161]:

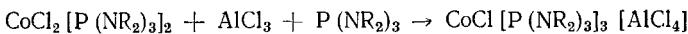


Шире в перелигандировании и сопутствующих реакциях исследован октакарбонил кобальта (XIX). Имеется указание, что это соединение с лигандами (XX) [41] и (I) [127] дает ионные продукты. Строение соединений подробно не доказывалось. В дальнейшем эта реакция изучена в работе [78], где для полных амидов фосфористой кислоты установлено образование парамагнитных моноядерных продуктов (А), а для амидоэфиров фосфористой кислоты (циклических и линейных) – биядерных диамагнитных веществ (Б):

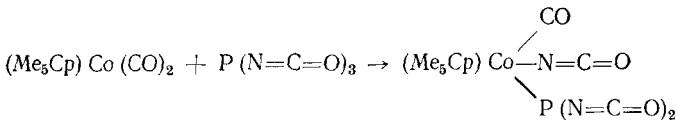


Октакарбонил (XIX) подробно исследован в реакции с бидентатным лигандом (IX). При 20° реакция приводит к образованию биядерного дикарбонила $[\text{Co}_2(\text{CO})_2(\text{IX})_3]^4$. При фотохимической активации и использовании избытка лиганда получается продукт полного перелигандирования $[\text{Co}_2(\text{IX})_5]$ [162]. В молекулах каждого из этих комплексов имеется три хелатообразующих лиганда, которые организуют с двумя атомами кобальта пятичленные циклы. Подобный результат отмечен и при взаимодействии октакарбонила (XIX) с фосфоимином (XIV) [93]. Биядерные системы получены также соконденсацией паров кобальта с соответствующими лигандами [95, 161].

О синтезе фосфамидных катионных комплексов кобальта, полученных взаимодействием перхлората Со (II) с бидентатным лигандом $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NPh}$ сообщается в [163]. Описаны аналогичные соединения кобальта с α -дифенилфосфамидопиридином [6]. В химическом отношении более сложными являются реакции, приводящие к кобальталюминиевым комплексам [164]:



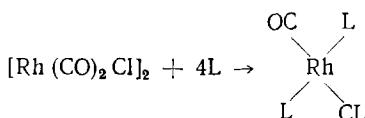
Заслуживает особого внимания окислительное присоединение триизоцианата фосфористой кислоты к простейшим комплексам кобальта [165]:



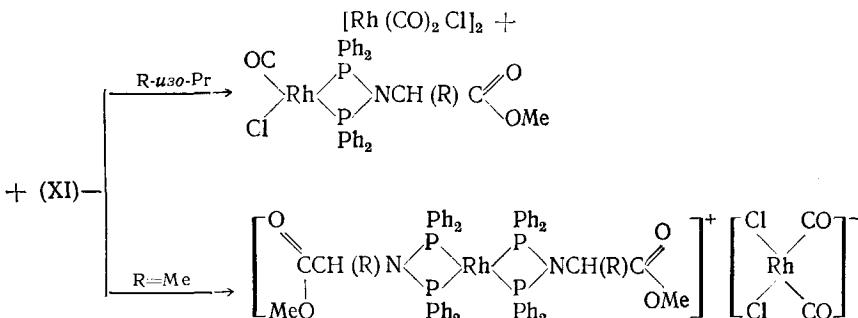
Особенно много работ посвящено комплексам родия с АКТФ, что объясняется их катализитической активностью. Последнее обстоятельство сказалось и на характере проведенных исследований: часто в опубликованных статьях описываются не индивидуальные координационные соединения, а их композиции, которые предназначены для катализа (такие композиции будут рассмотрены в разделе, посвященном катализу). В отличие от комплексов кобальта, упомянутые соединения более однородны по основным химическим признакам. Как правило, в их молекулах центральный атом имеет степень окисления +1. Относительно однородны и методы получения этих систем. Обычно они заключаются во взаимодействии карбонильных или олефиновых биядерных комплексов с АКТФ, в процессе чего происходит либо замещение лиганда, либо раз-

⁴ В литературе коротко описано и перелигандирование додекакарбонила кобальта [93].

рыв мостиков [μ -X₂]. Рассмотрим последнюю возможность. Во многих работах исследовано получение *транс*-комплексов на основе μ -дихлоротетракарбонилдиродия:



В качестве лигандов использовались полные амиды фосфористой [166, 167], алкилфосфористой [168–171]⁵, фосфинистой [23, 172] кислот. Сложно ведут себя бидентатные АКТФ. Циклодифосфазан (VII) и соответствующий дифторид в зависимости от соотношения реагентов дают разные типы комплексов [36, 173]. Лиганд (XI) и его аналоги обеспечивают хелатирование металла [80, 81]:



На этом примере видно тонкое влияние структурных факторов на ход комплексообразования. В ряде работ показано, что взаимодействие μ -дихлортетракарбонилдиродия может приводить не только к уже рассмотренным моноядерным комплексам, но и к биядерным [166, 171, 173]. По данным [171], такой процесс для монодентатных фосфамидов имеет место при проведении реакции в присутствии кислорода.

Бидентатные лиганда чаще, чем монодентатные, позволяют получать биядерные комплексы родия. Биядерный комплекс с разорванным хлорным мостиком получен из жесткого лиганда (X) [67], а комплекс с одним сохраненным мостиком — из относительно лабильного имида дифенилфосфинистой кислоты [174, 175]. Близкий последнему результат получен при работе с этилиминидами диметил- [176] и дифенилфосфористых кислот (XVIII) [177], хотя здесь и проявилось влияние эфирного радикала на детали строения биядерных комплексов.

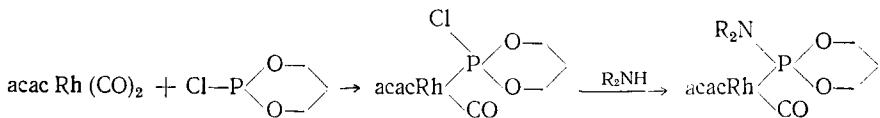
Остановимся на перелигандировании олефиновых π-комплексов хлорида родия (I). Эти вещества могут превращаться в моно- и биядерные координационные системы. Так, по данным [178] этиленовый π-комплекс и фосфамид (I) при 20° образуют продукт за счет разрушения хлорного мостика. В других работах [179, 180] приводятся синтезы биядерных комплексов. В перелигандирование введены амидофторангириды фосфористой кислоты типа (XVII); установлена возможность полного замещения этиленовых лигандов на фосфамидные [181].

Циклооктадиеновые производные хлорида родия (I) с бидентатными лигандами типа (VII) дают биядерные комплексы, в молекулах которых атомы металла координируются разными атомами фосфора [82]. Глубокое, в том числе и полное, замещение первичных лигандов на бидентатные происходит при добавлении тетрафторборатов [22].

Для получения стабильных моноядерных комплексов одновалентного родия с одним фосфамидным лигандом можно использовать доступный ацетилацетонатодикарбонилродий, который легко реагирует с разнообразными 2-амино-1,3,2-диоксаффоринанами [183] и 2-амино-1,3,2-оксазафторинанами [184]. В полученных комплексах установлена аксиальная ориентация металла относительно шестичленного кольца ли-

⁵ Результаты работы [170] частично пересмотрены в статье [171].

ганды. Некоторые из фосфамидных комплексов рассматриваемого типа синтезированы по двуступенчатой схеме [183]:

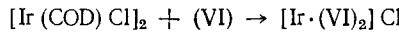


Ацетилацетонатное производное Rh (I) с циклооктадиеновым лиган-дом при взаимодействии с фосфамидами в присутствии хлорной кислоты обменивает не олефиновую, а ацетилацетонатную группу [185].

Заканчивая рассмотрение синтеза родиевых координационных соединений, остановимся на превращениях одних фосфорсодержащих комплексов в другие. Сообщено о частичном вытеснении PF_3 из координационной сферы при действии лиганда (I) [167]. Большой интерес представляет также восстановление фосфамидных комплексов Rh (I) [186, 187].

Синтез координационных соединений иридия с АКТФ исследован очень мало.

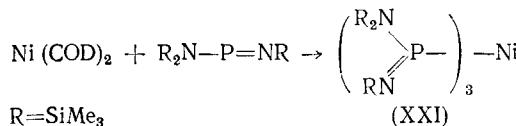
Сообщалось [188] о комплексах с бидентатным лиганном (VI), полученных из циклооктадиеновых (COD) производных иридия:



Реакция комплекса $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{Cl}]_2$ с избытком PF_2NMe_2 приводит к образованию комплекса $\text{IrCl}(\text{PF}_2\text{NMe}_2)_3$, в котором, в отличие от производных PF_3 , отсутствуют межмолекулярные контакты $\text{Ir}-\text{Ir}$ [189].

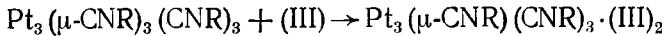
Триада Ni, Pd, Pt. Исследование синтеза комплексов металлов последней триады с АКТФ имеет свои особенности. Так, интересующие нас производные всех трех элементов этого семейства оказались изученными примерно в равной степени. Вторая особенность проявляется в относительной химической бедности рассматриваемой области. Здесь почти нет превращений, связанных с созданием и распадом кластеров при комплексообразовании, практически отсутствуют неожиданные реакции, мало развиты синтезы в координационной сфере металла.

Рассмотрим получение фосфамидных комплексов нульвалентных металлов. Опубликована серия работ по перелигандированию $\text{Ni}(\text{CO})_4$. С монодентатными лигандами (I) [2, 5, 127, 190], (V) [75], (XX) [41], амидогалогенангидридами фосфористой кислоты [2, 191] и сложными циклическими фосфамидами $-\text{P}_4(\text{NMe})_6$ [192], $\text{MeP}[\text{N}(\text{R})\text{SiMe}_2]_2$ [193] процесс сопровождается замещением одного или двух карбонилов. С бидентатным лиганном (IX) может происходить более глубокое, в том числе и полное, замещение [130]. С помощью метода перелигандирования синтезирован силилированный амидоимидный комплекс Ni (0) (XXI) [194]:



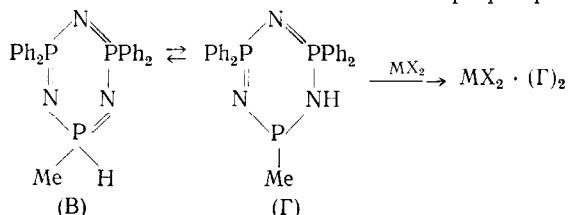
Комpleксы никеля, содержащие только фосфамидные лиганды, получены также из паров металла [95].

Координационные соединения платины наиболее подробно исследовались Шерером, показавшим, что *бис*-циклооктадиенплатина с аминоиминами типа (III) образует вещества состава $\text{Pt}(\text{III})_3$ [195]. Осуществлено взаимодействие лиганда (III) и с циклическим кластером платины [196]:



Довольно широко описано получение комплексов двухвалентных металлов. Соли никеля, палладия и платины или их бензонитрильные и тому подобные производные хорошо комплексообразуют с различными полными амидами [1, 5, 75, 78, 197, 198] и амидоэфирами [104, 199–

202] кислот трехвалентного фосфора и амидоимидами (III) [202]. Особый интерес представляет реакция ацетонитрильных растворов галогенидов палладия и платины с необычным циклотифосфазеном [203]:



Исходный фосфазен по данным ЯМР ^{31}P находится практически полностью в форме (B), которая однако, как прототропная система может превращаться в форму (Г), образующую комплекс.

При исследовании взаимодействия триэтилfosфиновых производных дихлоридов платины и палладия с ди-триазафосфазенами установлено, что первичные аддукты могут иметь различный состав. Высказано предположение о координировании лиганда как за счет фосфора, так и за счет азота [204].

Соли двухвалентных металлов введены во взаимодействие с бидентатными лигандами (VII) [205], (XI) [80, 81], (VI) [85], (XVIII) [71], причем получены моноядерные, в том числе хелатные, и биядерные комплексы. Никелецен, π -аллилпалладийхлорид, соль Цейзе и другие подобные металлогорганические соединения широко исследованы в реакциях с АКТФ. В качестве последних привлекались полные амиды [206, 207] и амидоэфиры [202, 208, 209] фосфористой кислоты, в том числе содержащие в своих молекулах углеводные остатки [168, 210], а также бидентатные лиганды (VII) [211] и (VI) [212].

В заключение остановимся на внутрикоординационном синтезе фосфамидных комплексов. Фосфотригалогенидные [197, 213–215], фосфоамиодигалогенидные [216] и фосфиногалогенидные [80, 214, 217] производные металлов удовлетворительно реагируют с аминами, превращаясь в искомые комплексы. К сожалению, реакция не имеет общего значения [213, 214]. Лучше, чем амины, фосфорилируются амиды металлов [214, 215].

III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Публикации по этому вопросу разделены на три группы. К первой, являющейся основной, отнесены исследования реакций, затрагивающих фосфамидный (фосфимидный) фрагмент лиганда без нарушения координационной сферы. Полученные данные важны для синтеза новых типов фосфорных комплексов. Вместе с тем, они принципиальны в общехимическом смысле, поскольку демонстрируют влияние металла на реакционную способность координированных фосфорорганических систем. Во вторую группу включены работы, посвященные получению сложных органических соединений, при этом фосфорная и металлическая части комплексов выполняют только служебные функции. Исследования последней группы сосредоточены на неорганическом аспекте химии комплексов — окислительно-восстановительные процессы, дополнительное комплексообразование за счет функций в боковых цепях, перелигандирование.

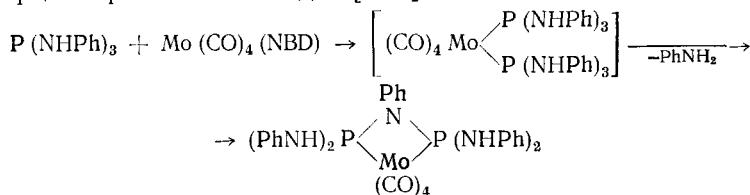
1. Превращения координированных лигандов по фосфамидной (фосфимидной) связи

В первую очередь рассмотрим реакции комплексов, затрагивающие одинарную связь P—N. Известно, что АКТФ являются лабильными соединениями и легко претерпевают превращения за счет фосфамидной функции при действии реагентов, молекулы которых содержат подвижный атом водорода или полярную кратную связь [218]. В серии работ последних лет обсуждается возможность вовлечения в подобные реакции и металлических комплексов АКТФ. Установлено, что в них рас-

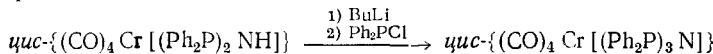
щепляется связь P—N под действием хлористого водорода с образованием фосфохлоридных [41, 59, 62, 113, 117, 135, 136, 219, 220] или аминофосфохлоридных [107, 137] комплексов⁶. В ряде случаев гидрохлорирование сопровождается серьезными скелетными перегруппировками [91]. В целом гидрохлорирование комплексов проходит легко, хотя и требует более жестких условий, чем соответствующие превращения свободных лигандов [136]. Синтезированные комплексы, как правило, труднодоступные другими методами, широко используются для получения разнообразных типов фосфорсодержащих координационных систем (см., например, [113, 137]).

Фосфамидные комплексы так же реагируют с бромистым [69, 72, 107, 113, 117, 136, 219], иодистым [107, 113, 117, 219] и фтористым водородом [117, 146]. Вместо последнего иногда удобно использовать фтористый бензоил [117]. Рассматриваемое дезамидирование позволяет просто решать некоторые координационно-химические задачи, например синтезировать энантиомерные комплексы с хиральным атомом металла [146].

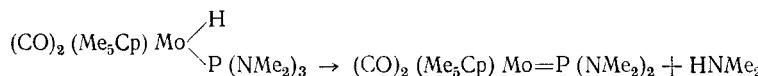
Сообщалось о гидролизе [59, 162] и алкоголизе [24, 59, 77, 199] фосфамидных комплексов. На примере этой реакции установлено влияние природы металла на легкость процесса. Так, показано, что медные комплексы реагируют легче платиновых. В последнем случае положительный эффект достигается только при использовании кислотных катализаторов [199]. Характерной, хотя и не очень широко изученной для комплексов, реакцией является переамидирование [107]. Оно может приводить к диспропорционированию лигандов [221]:



Таким образом металл является фактором, способствующим превращению трианилида фосфористой кислоты в бис(дианилидофосфит)-фениламин и анилин. Укажем на другую возможность внутрисферного фосфорилирования [222]:

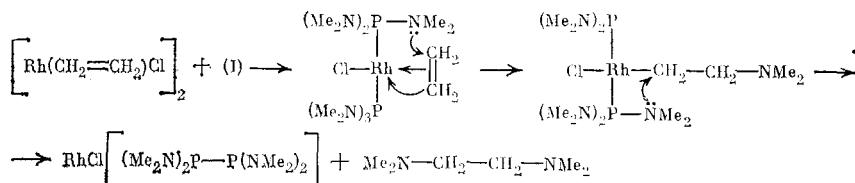


Важно, что этот процесс более эффективен, чем аналогичная реакция без участия металла. Большой интерес представляет случай фосфорилирования, сопровождающегося созданием кратной связи P=M:



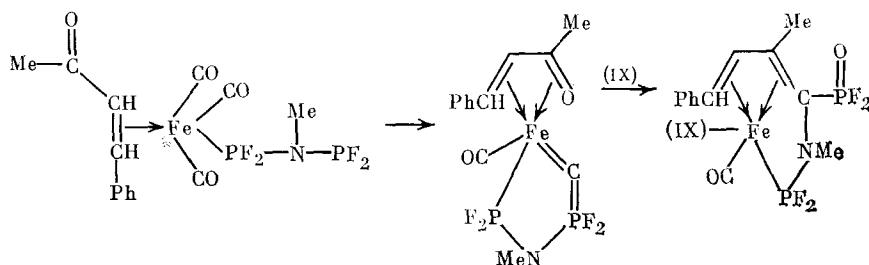
В полученном соединении по этой связи внедряется сера, диазометан, сероуглерод, карбонилы железа с образованием оригинальных трех- и четырехчленных циклических производных [102]. Не менее важным является взаимодействие фосфамидных комплексов с двуокисью углерода, которое сопровождается внедрением реагента по связи P—N [178].

Особого внимания заслуживает не имеющая аналогии в ряду фосфамидов реакция фосфамидных комплексов с этиленом [178]:



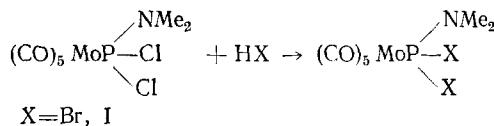
⁶ Об аномальном течении этой реакции см. [137].

Идеино близки к рассмотренной выше реакции превращения совместнокоординированных на атоме железа бензальцацетона, окси углерода и лиганда (IX) [129]:



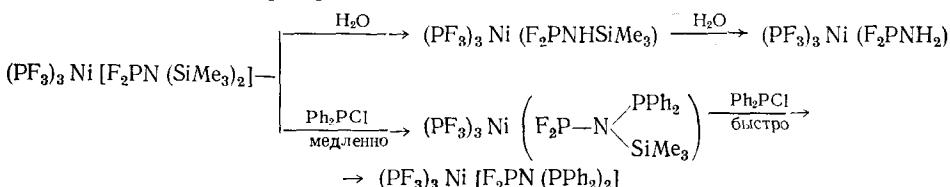
Отдельные мотивы этой схемы также содержатся в статье [223]. На основании проанализированного материала можно сделать вывод, что возможности металлокомплексного синтеза стали распространяться и на получение труднодоступных, в том числе весьма сложных фосфороганических соединений. Сегодня является очень актуальным дальнейшее развитие этого научного направления. Успех дела может быть обеспечен лишь тесным контактом химиков-фосфорогаников и специалистов по металлокомплексным превращениям.

Реакции координированных фосфамидов проявляются не только в деструкции связи Р—N. Очень важно, что этот структурный блок может облегчать замещение других групп, связанных с атомом фосфора. Так, молибденовый комплекс с PCl_3 не обменивает атомы хлора при действии бромистого и иодистого водорода. Эта реакция, однако, хорошо переходит с соответствующим амидохлорфосфитным комплексом [107]:

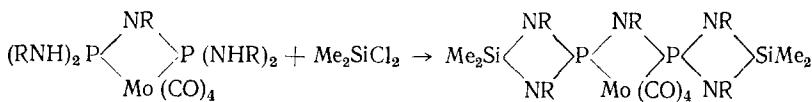


Вероятно, амидогруппа проявляет мезомерную электронодонорную способность по отношению к атому фосфора, что способствует гетеролизу связи Р—Cl⁷. Между тем, неподеленная пара электронов амидогруппы может обеспечивать образование боратных комплексов [77] и продуктов протонирования. Устойчивое аммониевое соединение фиксировано только при работе с комплексом, в котором по геометрическим причинам не обеспечивается эффективное d_{π}, p_{π} -сопряжение в фосфамидном фрагменте [220].

Среди других реакций по азоту отметим десилилирование координационных N-силилфосфамидов [214]:



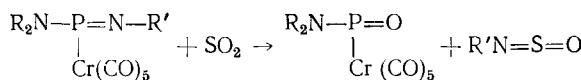
Интересны гетероциклические конденсации [106, 110, 222], например:



⁷ По отношению к атому водорода в амиофосфогидридных комплексах амидогруппа проявляет электроноакцепторные свойства. Эти комплексы легко депротонируются с образованием фосфорцентрированных анионов, которые легко вступают в реакции с электрофилами, образуя разнообразные, в том числе практически недоступные другими путями, вещества [224].

Отдельно должны быть рассмотрены превращения фосфимиидных комплексов, т. е. систем с двойной связью $P=N$. Эти соединения легко гидратируются [202, 225] и присоединяют спирт [202], образуя обычные фосфамидные координационные соединения. Некоторые комплексы металлов VI группы с циклическими фосфимиидами легко циклоолигомеризуются [74].

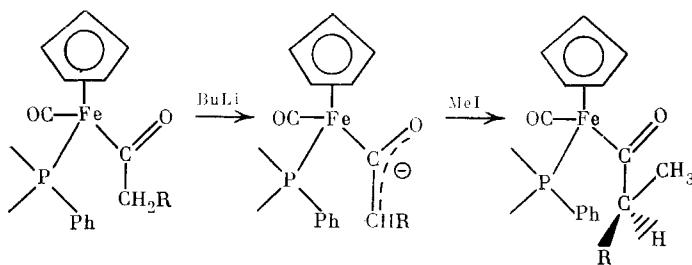
Реакцией, не имеющей себе аналога в химии классических фосфорорганических соединений, является дезимидирование хромовых комплексов амидоимидов фосфористой кислоты [60]:



2. Использование фосфамидных комплексов в тонком органическом синтезе

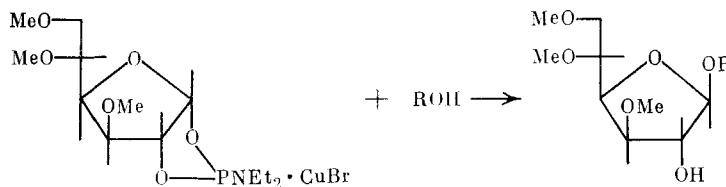
Показано [28], что медно-литиевые комплексы, стабилизированные гексаэтилтриамидом фосфористой кислоты, дают очень хорошие результаты при направленном α -алкилировании α , β -непредельных кетонов. При гидролизе реакционной смеси в этом случае происходит полное разложение комплекса и распад лиганда до водорастворимых веществ, что обеспечивает препаративное воплощение важной реакции.

Интересно алкилирование Fe-ацильных производных, стабилизованных фосфорными лигандами [226]:



Показано, что за счет взаимодействия О-анионного конца амбидентной части бокового радикала с фенильным ядром наблюдается определенная диастереоселективность. Наибольшее проявление этого эффекта отмечено для случая использования фенилфосфамидных лигандов.

Предложено использовать медные комплексы циклоамидофосфитов — производных углеводов в гликозилировании [26], например:

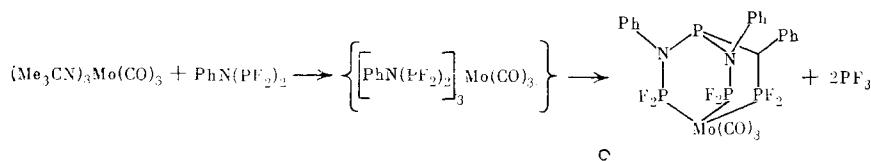


Сами циклоамидофосфиты в этой реакции выступают как фосфорилирующие средства. Таким образом, комплексообразование по фосфору существенно изменяет природу этих производных.

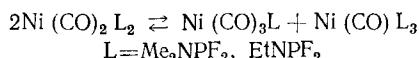
3. Другие реакции

Рассмотрим реакции, затрагивающие атом металла фосфамидных комплексов. Иногда наблюдается диспропорционирование несимметричных лигандов. Диспропорционирование дает особенно хорошие резуль-

таты в том случае, когда возможно образование высокосимметричных каркасных систем, например [227]:

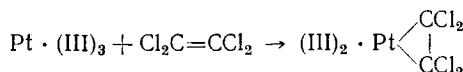


Описан другой тип диспропорционирования. Он сводится к перераспределению лигандов между отдельными молекулами комплекса без изменения их строения. Для иллюстрации проведем пример равновесия, устанавливающегося при 20° за год [191]:

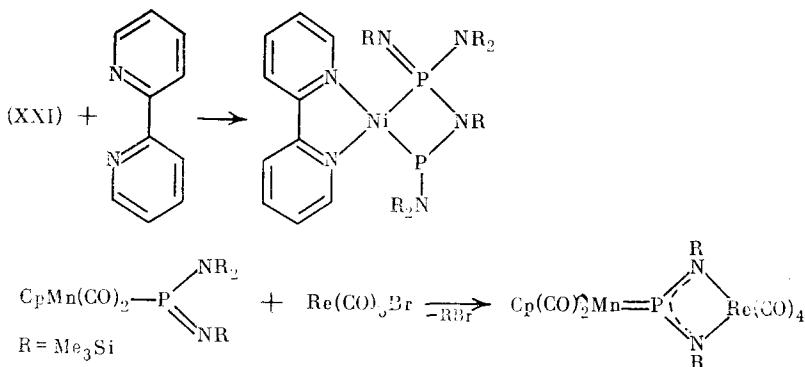


Сообщено также о вытеснении из состава комплексов одних фосфамидных лигандов другими [228] или Р-лигандами иной химической природы [145, 195]. Перелигандирование может сопровождаться глубокими изменениями в структуре координационных соединений, например, миграцией фосфорорганического лиганда от металла в π -связанное бензольное ядро [154].

Обратимся к реакциям, которые сопровождаются изменением степени окисления металла. Комплексы могут восстанавливаться химическими и электрохимическими методами [15, 115, 229, 230] и окисляться. Последнее особенно интересно, поскольку может приводить к необычным в структурном отношении результатам, например [225]:



Заканчивая раздел, укажем на превращение комплексов, которые обладают лигандами с С—N-группами в боковых цепях. Эти соединения могут вступать в реакции с простейшими производными металлов, образуя сложные биядерные системы [231]. Еще более интересны реакции комплексов, лиганды которых обладают Р—N-группами. Комплексообразование в этом случае сопровождается серьезной внутрикоординационной перестройкой [194, 232]:



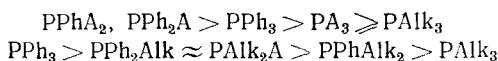
IV. ПОИСК ПУТЕЙ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

1. Катализ

Как лиганды для металлокомплексных катализаторов АКТФ в принципе аналогичны фосфинам. Между тем они в значительно большей степени, чем фосфины и другие производные трехвалентного фосфора, характеризуются разнообразием электронных и стерических парамет-

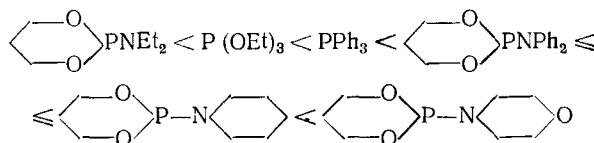
ров, что открывает серьезные перспективы в регулировании активности и селективности катализитических систем. Важным обстоятельством является и доступность многих АКТФ.

Наиболее подробно исследованы процессы гидрирования на комплексах с фосфамидными лигандами. Первые сообщения [233, 234] по этому вопросу посвящены гидрированию стирола в присутствии системы $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2 + n\text{L}$. Установлено, что активность катализаторов существенно увеличивается при переходе от PPh_3 к фенилфосфамидам, молекулы которых содержат остатки пиперидина, пирролидина или морфолина. Использование производных менее основных аминов или аминов с разветвленными радикалами приводит к резкому снижению катализитических свойств. Общие ряды активности суммированы Джеймсом [235]:



A — остаток основного и стерически незатрудненного вторичного амина.

Более тонкое влияние природы лигандов на скорость гидрирования обнаружено в работе [183], посвященной ацетилацетонатным производным $\text{acacRh}(\text{CO})\text{L}$. Активность катализаторов возрастает в ряду:



В ряде случаев интересные результаты получены и с комплексами, обладающими бидентатными фосфамидными лигандами, например с лигандом (XI) [80].

Важная роль в гидрировании на различных фосфамидных комплексах родия принадлежит субстрату и растворителю [234, 236], а также примесям кислорода. Последний окисляет фосфамидные лиганды в моноядерных *транс*-комплексах, что приводит к появлению биядерных комплексов, обладающих сравнительно высокой катализитической активностью [171].

Весьма плодотворным оказалось применение оптически активных фосфамидов для создания родиевых энантиоселективных катализаторов. С этой целью использовались разнообразные монодентатные [237, 238] и бидентатные [239—248] лиганды⁸, последние в целом проявляют наилучшее действие. Исследованы также иммобилизованные на минеральных носителях оптически активные амидофосфитные комплексы, однако, их применение не дает ощутимых преимуществ [253].

Вероятно, энантиоселективность фосфамидных комплексов и конфигурация продуктов асимметрического гидрирования зависят от природы амидогруппы у атома фосфора [240, 245, 254]. Так, при использовании соединений $[\text{Rh}(\text{CO})\text{L}]^{\text{ClO}_4}$ в гидрировании N-ациламинокоричной кислоты переход от $(1R, 2R)$ -бис(дифенилфосфиноамино)циклогексана к $(1R, 2R)$ -бис(дифенилфосфино-N-метиламино)циклогексану приводит к обращению стереохимического результата реакции [254].

Менее известно использование в гидрировании комплексов палладия с АКТФ. Полные амиды фосфористой кислоты проявили себя хорошо в системе $\text{C}_3\text{H}_5\text{PdCl}_2 - \text{NaBH}_4 - \text{O}_2$ при восстановлении нитробензола, алkenов и алкинов [206, 255]. Некоторую катализитическую активность проявили системы, полученные на основе амидофосфитов — производных углеводов [168, 210, 256] и циклофосфорилированного эфедрина [208, 209]. В литературе имеется указание на возможность применения комплексов рутения с лигандом (VII) при гидрировании октена-1 [257].

⁸ В последнее время особое внимание уделяется лигандам, полученным фосфорилированием оптически активных аминоспиртов [249—252].

Комплексы родия (I) с АКТФ показали хорошие результаты в катализе гидроформилирования [172, 258, 259]. На примере гидроформилирования гексена-1 прослежено влияние лиганда на направление процесса. Показано, что повышение π-акцепторной способности амидофосфита, которое наблюдается при введении к атому азота арильных остатков, приводит к повышению выхода альдегида нормального строения. Снижение π-акцепторной способности приводит к получению больших количеств изомерного альдегида. В работе [172] сообщено об использовании в гидроформилировании полимерных комплексов типа $\text{P} - \text{OC}_6\text{H}_4\text{NMePPPh}_2 \cdot \text{RhCl}(\text{CO})$. Имеются указания на возможность энантиоселективного гидроформилирования прохиральных алканов и гидросилирования кетонов при использовании родиевых комплексов с оптически активными лигандами [249]. Описано также карбоксилирование пропилена в присутствии палладиевого катализатора, промотированного полными алкиламидаами фосфористой кислоты. Селективность процесса по изомасляной кислоте достигает 79,5%, что превосходит селективность каталитической системы с использованием PPh_3 [260].

Обратимся к катализу олигомеризации и полимеризации. Ряд комплексов никеля и кобальта, содержащих в своем составе гексаалкилтриамиды фосфористой кислоты [164, 261, 262] и фосфамидные бидентатные лиганда [163], представляет технический интерес для полимеризации и олигомеризации α-олефинов и диенов. Существенно, что никелевые катализаторы этого типа можно использовать в водной среде [263]. Исследована олигомеризация ацетиленов в присутствии системы $\text{Pd}(\text{acac})_2 \cdot \text{AlEt}_3 \cdot \text{L}$ [264]. В случае, когда $\text{L} = \text{Ph}_2\text{PNMe}_2$, образуется в два раза меньше димера и в два раза больше высших олигомеров, чем при $\text{L} = \text{PPh}_3$.

Среди других возможностей катализа с использованием рассматриваемых комплексов укажем на гомологизацию метанола в этанол [89] и на ускорение диффузионных фотографических процессов в приемных слоях полимеров [265].

2. Создание лекарственных средств

Опубликованы работы, в которых описываются данные по синтезу комплексов платины и положительным результатам их испытаний в лечении онкологических заболеваний [1, 200]. Начатые исследования в настоящее время переносятся в область сложных биогенных систем [199]. Комpleксы золота на основе азафосфолов предложено применять в хризотерапии [33, 204].

* * *

Таким образом, комплексы АКТФ с металлами составляют обширный класс координационных соединений, внимание к которым все время увеличивается. Важной особенностью рассматриваемых систем является то, что их лиганда очень разнообразны в химическом отношении. Нередко они крайне лабильны или вообще не существуют как индивидуальные вещества, но вполне стабильны в координированном состоянии. Следовательно, единственным источником получения какой-либо информации об этих соединениях фосфора является изучение их металлических производных.

Комплексы с АКТФ вступают в разнообразные реакции в координационной сфере металла. Важная роль в этом принадлежит фосфамидной части молекулы, которая либо изменяется за счет разрыва P—N-связи, либо активирует соседнюю группу, либо влияет на свойства металла. Другими словами, поведение комплекса определяется не просто центральным атомом лиганда, но и базирующейся на нем функциональной группой.

ЛИТЕРАТУРА

1. King R. B., Stetten O. Inorg. Chem., 1974, v. 13, p. 2449.
2. Nöth H., Vetter H.-J. Chem. Ber., 1963, B. 96, S. 1479.
3. Дьяконов А. Н., Завлин П. М. Журн. общ. химии, 1978, т. 48, с. 928.
4. Ewart G., Payne D. S., Porte A. L., Lane A. P. J. Chem. Soc., 1962, p. 3984.
5. Ogilvie F. B., Jenkins J. M., Verkade J. G. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 92, p. 1916.
6. Ainscough E. W., Petersen L. K. Inorg. Chem., 1970, v. 9, p. 2699.
7. Kuchen W., Koch K. Z. Naturforsch., 1970, B. 25b, S. 1109.
8. Clemens D. F., Sisler H. H., Beeg W. S. Inorg. Chem., 1966, v. 5, p. 527.
9. Koop R. W., Bond A. C., Parry R. W. Ibid., 1976, v. 15, p. 3042.
10. Schults C. W., Parry R. W. Ibid., 1976, v. 15, p. 3046.
11. Schmidpeter A., Zochschmidt S. Angew. Chem., 1986, B. 98, S. 271.
12. Thomas M. G., Schults C. W., Parry R. W. Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 994.
13. Niecke E., Kröher R. Angew. Chem., 1976, B. 88, S. 758.
14. Cowley A. H., Kilduff J. E., Wilburn J. C. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 1575.
15. Муратова А. А., Плехов В. П., Зинурова Э. С., Пудовик А. Н. Журн. общ. химии, 1976, т. 46, с. 1729.
16. Кучерук Л. В., Гольдштейн Н. П., Щербакова Э. С., Гурьяннова Е. Н., Курамшин И. Я., Пудовик А. Н. Там же, 1979, т. 49, с. 741.
17. Пудовик А. Н., Курамшин И. Я., Сафиуллина Н. Р., Муратова А. А. Там же, 1977, т. 47, с. 31.
18. Курамшин И. Я., Храмов А. С., Муратова А. А., Башкиров Ш. Ш., Пудовик А. Н. Там же, 1978, т. 48, с. 289.
19. Roesky H. W., Amirsadeh-Asl. D. Z. Naturforsch., 1983, B. 38b, S. 460.
20. Pressl K., Schmidt A. Chem. Ber., 1973, B. 106, S. 2217.
21. Scherer O., Wolmershäuser G., Conrad H. Angew. Chem., 1983, B. 95, S. 427.
22. Арабузов А. Е., Зороастрова В. М. Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1952, с. 789.
23. Powell J., May Ch. J. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 2636.
24. Нифантьев Э. Е., Телешев А. Т., Блохин Ю. И., Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т. Журн. общ. химии, 1985, т. 55, с. 1265.
25. Нифантьев Э. Е., Румянцева С. А., Сиснерос Кс., Коротеев М. П., Луценко А. Н., Кочетков Н. К. Там же, 1983, т. 53, с. 2619.
26. Нифантьев Э. Е., Румянцева С. А., Сиснерос Кс., Коротеев М. П., Кочетков Н. К. Там же, 1984, т. 54, с. 200.
27. Малыхина И. Г., Казанкова М. А., Луценко И. Ф. Там же, 1973, т. 43, с. 12790.
28. Corey E. J., Beames D. J. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 7210.
29. Socol S. M., Jacobson R. A., Verkade J. C. Inorg. Chem., 1984, v. 23, p. 88.
30. Наумов В. А., Вилков Л. В. Молекулярные структуры фосфорорганических соединений. М.: Наука, 1986.
31. Schmidbaur H., Alg A. A. M. Angew. Chem., 1980, B. 92, S. 66.
32. Schmidbaur H., Alg A., Schubert U. Ibid., 1978, B. 90, S. 905.
33. Dash K. C., Schmidbaur H., Schmidpeter A. Inorg. Chim. Acta, 1980, v. 46, p. 167.
34. Schmidbaur H., Wagner F. E., Wohlleben-Hammer A. Chem. Ber., 1979, B. 112, S. 495.
35. Schmidbaur H., Schattere S., Dash K. C., Alg A. A. Z. Naturforsch., 1983, B. 38b, S. 62.
36. Jenkins L. S., Willey G. R. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1979, p. 777.
37. Delgado M. S., Fernandez V. Z. anorg. allg. Chem., 1980, B. 467, S. 225.
38. Кошкина Г. Н., Овчинников И. В., Троицкая А. Д. Журн. общ. химии, 1978, т. 48, с. 531.
39. King R. B. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 1412.
40. Rehder D., Dorn W. L. Trans. Metal. Chem., 1976, v. 1, p. 74.
41. Schädel E., Varenkamp H. Chem. Ber., 1974, B. 107, S. 3850.
42. Rehder D., Rechthold H.-Ch. Z. Naturforsch., 1984, B. 39b, S. 323.
43. Light R. W., Paine R. T. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 2230.
44. Hutchins L. D., Paine R. T., Campana C. P. Ibid., 1980, v. 102, p. 4521.
45. Hutchins L. D., Duesler E. N., Paine R. T. Organometallics, 1984, v. 3, p. 399.
46. Dubois D. A., Duesler E. N., Paine R. T. Ibid., 1983, v. 2, p. 1903.
47. Light R. W., Paine R. T., Maier D. E. Inorg. Chem., 1979, v. 18, p. 2345.
48. Flynn K. M., Murray B. D., Olmstead M. M., Power P. P. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 7460.
49. Danglas W. M., Ruff J. K. Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 1972, v. 2, p. 151.
50. Schenk W. A. J. Organometal. Chem., 1979, v. 179, p. 253.
51. Keiter R. L., Verkade J. C. Inorg. Chem., 1969, v. 8, p. 2115.
52. Ogilvie F. B., Keiter R. L., Walfsberg G., Verkade J. C. Ibid., 1969, v. 8, p. 2346.
53. King R. B., Kormouski T. F. Ibid., 1971, v. 10, p. 1188.
54. Schenk W. A. J. Organometal. Chem., 1980, v. 184, p. 195.
55. Grim S. O., McAllister P. R., Singer R. M. Chem. Commun., 1969, p. 30.
56. Feibig H., Grec D., Riess J. G. Inorg. Chem., 1981, v. 20, p. 4285.
57. King R. B., Zipperer W. C., Ishog M. Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 1361.
58. Rosenthaler G. V., Schmutzler R. Z. anorg. allg. Chem., 1975, B. 416, S. 289.
59. Mercier F., Mathey F. Chem. Commun., 1984, p. 782.
60. Niecke E., Engelmann M., Zorn H., Krels B., Henkel G. Angew. Chem., 1980, B. 92, S. 738.
61. Pohl S. J. Organometal. Chem., 1977, v. 142, p. 185.

62. Brunner H., Doppelberger J. Bull. Soc. chim. Belg., 1979, v. 84, p. 923.
 63. Atkinson L. K., Smith D. S. Ibid., 1971, v. 23, p. 189.
 64. Weinmaier J. H., Tauts H., Schmidpeter A., Pohl S. Ibid., 1980, v. 185, p. 53.
 65. Roesky H. W., Zamanhan H., Sheldrick W. B., Cowley A. H., Mehretra S. K. Inorg. Chem., 1981, v. 20, p. 2910.
 66. Roesky H. W., Amirzadeh-Ast D., Glegg W., Naltemeyer M., Sheldrick G. M. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1983, p. 855.
 67. Sheldrick W. S., Roesky H. W., Amirzadeh-Ast D. Phosph. and Sulfur., 1983, v. 14, p. 161.
 68. Heiners J. H., Verkade J. G. J. Coord. Chem., 1977, v. 7, p. 131.
 69. Diomert K. Kuchen W., Kutter J. Z. Naturforsch., 1982, B, 37b, S. 841.
 70. Brown G., Finholt J. E., King R. B., Bibber J. W. Inorg. Chem., 1962, v. 21, p. 3790.
 71. Du Breez A. L., Marais J. L., Haines R. J., Fidcock A., Safari M. J. Organometal. Chem., 1977, v. 141, p. C 10.
 72. Diemert K., Kuchen W., Kutter J. Ibid., 1982, v. 238, p. 113.
 73. Leiss W., Feldt Ch. Ibid., 1977, v. 127, p. C5.
 74. Schmidpeter A., Tauts H., Sogert J., Huttner G. Angew. Chem., 1981, B, 93, S. 420.
 75. Kroshesky R. D., Vercade J. G., Pipal J. F. Phosph. and Sulfur., 1979, v. 6, p. 377.
 76. Ainscough E. W., Brodie A. M., Wong S. T. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, p. 915.
 77. Maisch H. Z. Naturforsch., 1979, B, 34b, S. 784.
 78. Нифантьев Э. Е., Блохин Ю. И., Телешев А. Т., Чикишев Ю. Г., Розынов Б. В., Бахбере Г. А. Журн. общ. химии, 1965, т. 55, с. 1274.
 79. Frauendorfer E., Brunner H. J. Organometal. Chem., 1982, v. 240, p. 371.
 80. Lednor P. W., Beck W., Fick H. C., Zippel H. Chem. Ber., 1978, B, 111, S. 615.
 81. Lednor P. W., Beck W., Fick H. G. J. Organometal. Chem., 1976, v. 113, p. C19.
 82. Graves G. E., Houk L. W. Inorg. Chem., 1976, v. 15, p. 7.
 83. Johnson T. R., Nixon J. F. J. Chem. Soc., A, 1969, p. 2518.
 84. Payne D. S., Walker A. P. J. Chem. Soc., C, 1966, p. 498.
 85. Payne D. S., Mokuolu J. A., Speakman J. C. Chem. Communns, 1965, p. 599.
 86. Fischer E. O., Kellere W., Limmer-Gasser B., Schubert V. J. Organometal. Chem., 1980, v. 199, p. C24.
 87. Gallicano K. D., Paddock N. L., Rettig S. J., Trotter J. Canad. J. Chem., 1982, v. 60, p. 2415.
 88. Gallicano K. D., Paddock N. L., Rettig S. J., Trotter J. Ibid., 1984, v. 62, p. 1869.
 89. Lindner E., Rauleider H., Hiller W. Z. Naturforsch., 1983, B, 38b, S. 417.
 90. Lindner E., Raulider H., Wagner P. Ibid., 1984, B, 39b, S. 1224.
 91. King R. B., Shimura M., Bron G. Inorg. Chem., 1984, v. 23, p. 1398.
 92. King R. B., Gimeno J. Chem. Communns, 1977, p. 142.
 93. King R. B., Coel S. Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 1979, v. 9, p. 139.
 94. Chang M., Newton M. G., King R. B. Inorg. Chim. Acta, 1978, v. 30, p. L 341.
 95. King R. B., Chang M. Inorg. Chem., 1979, v. 18, p. 364.
 96. Brunner H., Doppelberger J. Chem. Ber., 1978, B, 111, S. 678.
 97. King R. B., Gimeno J. Inorg. Chem., 1978, v. 17, p. 2396.
 98. Weber L., Wewers D. Chem. Ber., 1984, B, 117, S. 1103.
 99. Weber L., Wewers D. Ibid., 1984, B, 117, S. 3331.
 100. Fischer H., Weber L. Ibid., 1984, B, 117, S. 3340.
 101. Fick H.-G., Beck W. J. Organometal. Chem., 1983, v. 252, p. 83.
 102. Gross E., Jörg K., Fiederling K., Gettlein A., Matisch W., Boese R. Angew. Chem., 1984, B, 96, S. 705.
 103. Huberthal M., Ehrenreich W., Guldner K., Jellen W. Z. Naturforsch., 1983, B, 38b, S. 1383.
 104. Huberg-Pfalzgraf L. C. Inorg. Chim. Acta, 1984, v. 88, p. 89.
 105. Kraihanzel C. S., Bartish C. M. J. Organometal. Chem., 1972, v. 43, p. 343.
 106. Johannsen G., Stelzer O., Unger E. Chem. Ber., 1975, B, 108, S. 1259.
 107. Maisch H. Z. Naturforsch., 1982, B, 37b, S. 61.
 108. Gray G. M. Inorg. Chim. Acta, 1984, v. 81, p. 157.
 109. Nöth H., Reith H., Thorn V. J. Organometal. Chem., 1978, v. 159, p. 165.
 110. Gray G. M., Kraihanzel C. S. Ibid., 1978, v. 146, p. 23.
 111. Gray G. M., Kraihanzel C. S. Ibid., 1980, v. 187, p. 51.
 112. Barlow C. G., Jefferson R., Nixon J. F. J. Chem. Soc., A, 1968, p. 2692.
 113. Marinetti A., Mathey F. Organometallics, 1982, v. 1, p. 1488.
 114. Mildrath D. S., Verkade J. G., Clark R. J. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1976, v. 12, p. 921.
 115. King R. B., Korenowski T. F. J. Organometal. Chem., 1969, v. 17, p. 95.
 116. Mayz A., Ehrl W., Varenkamp H. Chem. Ber., 1974, v. 107, S. 3860.
 117. Höfler M., Schnitzler M. Ibid., 1972, B, 105, S. 1133.
 118. Höfler M., Kemp W. Ibid., 1979, B, 112, S. 1934.
 119. Baccolini G., Basetto L., Contassa L. Phosph. and Sulfur., 1984, v. 19, p. 319.
 120. Scherer O. J., Anselmann R., Sheldrick W. J. Organometal. Chem., 1984, v. 26 p. C26.
 121. Fischer E. O., Best G. Ibid., 1978, v. 157, p. C33.
 122. Scherer O. J., Kezth J., Anselman R., Sheldrick W. S. Angew. Chem., 1983, B, 95, S. 1003.
 123. Brunner H., Steger W. Z. Naturforsch., 1976, B, 31b, S. 1493.
 124. Brunner H., Rambold W. Angew. Chem., 1973, B, 85, S. 1118.

125. Huttner G., Müller H.-D. *Ibid.*, 1975, B. 87, S. 5967.
126. Dubois D. A., Duesler E. N., Paine R. T. *Organometallics*, 1984, v. 3, p. 1913.
127. King R. B. *Inorg. Chem.*, 1963, v. 2, p. 936.
128. King R. B., Saderani N. D. *Chem. Commun.*, 1984, p. 955.
129. Newton M. G., King R. B., Chang M., Gimeno J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, v. 101, p. 2627.
130. King R. B., Gimeno J. *Inorg. Chem.*, 1978, v. 17, p. 2390.
131. Чернега А. Н., Антипин М. Ю., Струков Ю. Г., Балицкий Ю. В., Голубов Ю. Г., Болдескул И. Е. *Журн. общ. химии*, 1984, т. 54, с. 271.
132. Cowleg A. H., Kemp R. A., Wilburn J. C. *Inorg. Chem.*, 1981, v. 20, p. 4289.
133. Montemagno R. G., Santer D. T., Fleming St., Bennett D. W., Thomas M. G., Parry R. W. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 2231.
134. Cowley A. H., Kemp R. A., Ebsworth E. A. V., Rankin D. W. H., Walkinshaw M. D. *J. Organometal. Chem.*, 1984, v. 265, p. C 19.
135. Ehrl W., Vahrenkamp H. *Ibid.*, 1973, v. 63, p. 389.
136. Douglas W. M., Ruff J. K. *J. Chem. Soc. A*, 1971, p. 3558.
137. Müller M., Vahrenkamp H. *Chem. Ber.*, 1983, B. 116, S. 2322.
138. Chang M., King R. B., Newton M. G. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 998.
139. Al-Ohaly H.-R., Head R. A., Nixon J. F. *J. Organometal. Chem.*, 1978, v. 156, p. C 43.
140. Leeuw G. D., Field J. S., Haines R. J., McCulloch B., Meintjes E., Nonberg C., Moodley K., Oliver G. M., Sampson C. N., Steen N. D. *J. Organometal. Chem.*, 1982, v. 228, p. C 66.
141. Leeuw G. D., Field J. S., Haines R. J., McCulloch B., Meintjes E., Nonberg C., Olivier G. M., Ramdial P., Sampson C. N., Sigwarth B., Steen M. D. *Ibid.*, 1984, v. 275, p. 99.
142. Ehrenreich W., Morbernd M., Süss-Fink G. *Ibid.*, 1983, v. 248, p. 171.
143. Brunner H., Weber H. *Organometallics*, 1984, v. 3, p. 163.
144. Nissan R. A., Connelly M. S., Mirabelli M. G., Whittle R. R., Allcock H. A. *Chem. Commun.*, 1983, p. 882.
145. Brunner H., Vogt H. *Chem. Ber.*, 1981, B. 114, S. 2186.
146. Brunner H., Mushohiol M., Dove M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1982, p. 1527.
147. Brunner H., Vogt H. *J. Organometal. Chem.*, 1980, v. 191, p. 181.
148. Brunner H., Vogt H. *Angew. Chem.*, 1981, B. 93, S. 409.
149. Brunner H., Nelson G. O. *J. Organometal. Chem.*, 1979, v. 173, p. 389.
150. Head R. A., Nixon J. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1978, p. 895.
151. Head R. A., Nixon J. F. *Ibid.*, 1978, p. 901.
152. Brunner H., Gastinger R. G. *J. Organometal. Chem.*, 1978, v. 145, p. 365.
153. Werner H., Werner R. *Chem. Ber.*, 1982, B. 115, S. 3766.
154. Werner H., Werner R. *Ibid.*, 1984, B. 117, S. 142.
155. Head R. A., Nixon J. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1978, p. 885.
156. Hatohins L. D., Light R. W., Paine R. T. *Inorg. Chem.*, 1982, v. 21, p. 266.
157. Marko L., Marko B. *Inorg. Chim. Acta*, 1975, v. 14, p. L39.
158. Honrath U., Vahrenkamp H. *Z. Naturforsch.*, 1984, B. 39b, S. 555.
159. Honrath U., Vahrenkamp H. *Ibid.*, 1984, B. 39b, S. 559.
160. Brunner H., Doppelberger J., Mollenberg T. *J. Organometal. Chem.*, 1979, v. 139, p. 223.
161. Chang M., Newton M. G., King R. B., Lotz T. J. *Inorg. Chim. Acta*, 1978, v. 28, p. L 153.
162. King R. B., Gimeno J., Lotz T. J. *Inorg. Chem.*, 1978, v. 17, p. 2401.
163. Христов М. А. Авт. свид. Болгария 29188 (1980); РЖХим., 1983, 14II162.
164. Walter H. Пат. ФРГ 1263767 (1968); РЖХим., 1969, 22H117.
165. Delgado M. S., Macazaga M. J., Masagner J. R. Z. *Naturforsch.*, 1984, B. 39b, S. 142.
166. Gallay J., Motlauzon D., Poilblanc R. *J. Organometal. Chem.*, 1972, v. 38, p. 179.
167. Bonnett M. A., Turney T. W. *Austral. J. Chem.*, 1973, v. 26, p. 2321.
168. Нифантьев Э. Е., Телешев А. Т., Коротеев М. П., Ермишикина С. А., Аббасов Э. М. *Коорд. химия*, 1981, т. 7, с. 311.
169. Телешев А. Т., Гришина Г. М., Нифантьев Э. Е. *Журн. общ. химии*, 1982, т. 52, с. 533.
170. Гришина Г. М., Телешев А. Т., Нифантьев Э. Е. Там же, 1982, т. 52, с. 1307.
171. Nifant'ev E. E., Teleshov A. T., Grishina G. M., Borisenco A. A. *Phosph. and Sulfur*, 1985, v. 24, p. 333.
172. Grimblot J., Bonnelle J. P., Mortreux A., Petit F. *Inorg. Chim. Acta*, 1979, v. 34, p. 29.
173. Burckett J. C., Sinclair J., Nixon J. F. *J. Organometal. Chem.*, 1984, v. 262, p. 379.
174. Ellermann J., Szucsanyi G. *Ibid.*, 1984, v. 263, p. 297.
175. Liehr G., Szucsanyi G., Ellerman J. *Ibid.*, 1984, v. 263, p. 95.
176. Haines R. J., Laing M., Meintjes E., Sommerville P. *Ibid.*, 1981, v. 215, p. C 17.
177. Haines R. J., Meintjes E., Laing M. *Inorg. Chim. Acta*, 1979, v. 36, p. L 403.
178. Aresta M., DeFazio M., Bruno P. *Inorg. Chem.*, 1982, v. 21, p. 441.
179. Maisonnat A., Kalck P., Poilblanc R. *J. Organometal. Chem.*, 1974, v. 74, p. C 36.
180. Maisonnat A., Kalck A., Poilblanc R. *Inorg. Chem.*, 1974, v. 13, с. 661.
181. Bonnett M. A., Turney T. W. *Austral. J. Chem.*, 1973, v. 26, p. 2335.
182. Burckett J. C., Hitchcock P. B., Nixon J. F. *J. Organometal. Chem.*, 1983, v. 249, p. 243.
183. Телешев А. Т., Гришина Г. М., Борисенко Л. А., Невский Н. Н., Нифантьев Э. Е. *Журн. общ. химии*, 1984, т. 54, с. 1710.

184. Нифантьев Э. Е., Телегин А. Т., Шукен Т. А. Там же, 1986, т. 56, с. 298.
185. *Irure-Perez J., Bosch R. A.* Afinidad, 1982, v. 39, p. 224.
186. *Field J. S., Haines R. J., Meintjes E., Sigwart B., Van Rooyen P. N. J.* Organometal. Chem., 1984, v. 268, p. C43.
187. *Haines R., Meintjes E., Laing M., Somerville P.* Ibid, 1981, v. 216, p. C19.
188. *Ellermann J., Geibel K., Mader L., Moll M.* Chem. Ber., 1981, B. 114, S. 2322.
189. *Hitchcock P. B., Morton S., Nixon J. F.* Chem. Communis, 1984, p. 603.
190. *Bodner G. M., May M. P., McKinney L. E.* Inorg. Chem., 1980, v. 19, p. 1951.
191. *Nixon J. F., Murray M., Schmitzler R. Z.* Naturforsch, 1970, B, 25b, S. 110.
192. *Riess J. G., Van Wazer J. R. J.* Organometal. Chem., 1967, v. 8, p. 347.
193. *Autzen H., Wannagat U. Z. anorg. allg. Chem.* 1976, B, 420, S. 139.
194. *Scherer O. J., Walter R., Scheldick W. S.* Angew. Chem., 1985, B. 97, S. 525.
195. *Scherer O. J., Konrad R., Kruger C., Trag H.* Chem. Ber., 1982, B, 115, S. 414.
196. *Scherer O. J., Blank K., Rijst H.* Angew. Chem., 1982, B, 94, S. 309.
197. *Jenkins J. M., Verkade J. G.* Inorg. Chem., 1967, v. 6, p. 2250.
198. *Hitchcock P. B., Jacobson B., Pidcock A. J.* Chem. Soc.: Dalton Trans., 1977, p. 2038.
199. *Нифантьев Э. Е., Чечесова Е. В., Желез Б. М.* Докл. АН СССР, 1986, т. 287, с. 874.
200. *Okrutskiy A., Verkade J. G.* Phosph. and Sulfur. 1979, v. 7, p. 235.
201. *Троицкая А. Д., Книрек К. С., Коновалчук Р. А., Гуревич П. А., Мартынова М. Г., Буссенко Т. Е., Сытников Б. В.* Журн. обще. химии, 1982, т. 52, с. 2801.
202. *Scherer O. J., Kukla N., Jungmann H. Z.* Naturforsch, 1978, B, 33b, S. 1321.
203. *Schmidpeter A., Schmidpeter A., Blank K., Rijst H.* Angew. Chem., 1980, B, 92, S. 655.
204. *Kraakamp J. G., van Koten G., Vrieze K., Grove D. M., Schmidpeter A.* Inorg. Chim. Acta, 1984, v. 85, p. L 33.
205. *Burkett S. T., Laurent J. C., Hosseini H. E., Sinclair J., Nixon J. E.* Ibid, 1980, V. 44, p. L 17.
206. *Телегин А. Т., Кузнецова Г. Б., Рождественская И. Д., Нифантьев Э. Е.* Журн. общ. химии, 1979, т. 49, с. 752.
207. *Телегин А. Т., Рождественская И. Д., Нифантьев Э. Е.* Журн. аналит. химии, 1979, т. 34, с. 348.
208. *Нифантьев Э. Е., Расадкина Е. Н., Рождественская И. Д.* Коорд. химия, 1979, т. 5, с. 1846.
209. *Павлов Б. А., Расадкина Е. Н., Карпецкая Е. И., Чиликова Г. В.* Карагодова Л. А., Аббасов Э. М., Телегин А. Т., Коротеев М. П., Нифантьев Э. Е. Журн. общ. химии, 1982, т. 52, с. 936.
210. *Kulin N., Winter M. J.* Organometal. Chem., 1983, v. 243, p. C47.
211. *Kulin N., Winter M. J.* Ibid, 1982, v. 229, p. C33.
212. *Kruck Th., Jung H., Höfler M., Blume H.* Chem. Ber., 1974, B. 107, S. 2145.
213. *Kruck Th., Jung H., Höfler M., Blume H.* Chem. Ber., 1974, B. 107, S. 2145.
214. *Kruck Th., Müeler G., Schmidgen G.* Ibid, 1974, B. 107, S. 2421.
215. *Kruck Th., Müeler G., Schmidgen G.* Z. anorg. allg. Chem., 1975, B, 412, S. 239.
216. *Kruck Th., Jung H., Höfler M., Blume H.* Chem. Ber., 1974, B. 107, S. 2156.
217. *Trampisch H., Beck W. Z.* Naturforsch, 1983, B, 38b, S. 365.
218. *Нифантьев Э. Е.* Химия фосфорорганических соединений. М.: Изд-во МГУ, 1971.
219. *Höfler M., Marre W.* Angew. Chem., 1971, B. 83, S. 174.
220. *Febvay J., Casabianca F.* Riess J. G. J. Amer. Chem. Soc., 1984, v. 106, p. 7985.
221. *Chen H.-J., Allured V. S., Norman A. D.* Inorg. Chem. Acta, 1982, v. 65, p. L 69.
222. *Ellerman J., Wend W. J.* Organometal. Chem., 1985, v. 281, p. C29.
223. *Newton M. G., King R. B., Chang M., Gimeno J. J.* Amer. Chem. Soc., v. 100, p. 326.
224. *Marinetti A., Mathey F.* Phosph. and Sulfur, 1984, v. 19, p. 311.
225. *Scherer O. J., Konrad R., Gugolz E., Ziegler M. I.* Chem. Ber., 1983, B, 116, S. 2676.
226. *Bald G., Bandy J. A., Davies S., Prant K.* Chem. Communis, 1983, p. 1202.
227. *Brown G. M., Fluitert J. E., King R. B., Lee T. W.* J. Amer. Chem. Soc. 1981, v. 103, p. 5249.
228. *King R. B., Lee T. W.* J. Organometal. Chem., 1980, v. 190, p. C17.
229. *Montauzon D., Poilblanc R.* Ibid, 1975, v. 93, p. 397.
230. *Chabotard A., ElMurr N., King R. B.* Ibid, 1980, v. 188, p. C13.
231. *Kraihanzel C. S., Sinn E., Gray G. M. J.* Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 960.
232. *Scherer O. J., Franke E., Kaub J.* Angew. Chem., 1986, B, 98, S. 83.
233. *Stern R., Chevallier J., Sajus L.* Compt. rend. C, 1967, v. 264, p. 1740.
234. *Chevallier Y., Stern R., Sajus L.* Tetrahedron Letters, 1969, p. 1197.
235. *Дмитриев Б. В. kh.* Томогенное природование. М.: Мир, 1976, c. 268.
236. *Hussien A. S., Takeuchi Y. J.* Org. Chem., 1970, v. 35, p. 643.
237. *Pracejus G., Pracejus H.* Tetrahedron Letters, 1977, v. 3497.
238. *Fiorini M., Marcati F., Giongo G. M.* Mol. Catal., 1978, v. 4, p. 125.
239. *Fiorini M., Marcati F., Giongo G. M.* Ibid, 1978, v. 5, p. 385.
240. *Onuma K.-i., Ito T., Nakamura A.* Chem. Letters, 1979, p. 905.
241. *Miyano S., Naivo M., Hashimoto H.* Ibid, 1980, p. 729.
242. *Osakada K., Ibariya T., Saburi M., Yoshikawa S.* Ibid, 1981, p. 1691.
243. *Fiorini M., Giongo G. M., Marcati F., Marconi W. J.* Mol. Catal. 1976, v. 1, p. 451.
244. *Fiorini M., Giongo G. M.* Ibid, 1979, v. 5, p. 303.
245. *Fiorini M., Giongo G. M.* Ibid, 1980, v. 7, p. 411.
246. *Irure P. J., Bosch R. H.* Afinidad, 1982, v. 39, p. 490.
247. *Onuma K.-i., Ito T., Nakamura A.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1980, v. 53, p. 2012.
248. *Miyano S., Naivo M., Mori A., Hashimoto H.* Ibid, 1984, v. 57, p. 2171.

249. *Petit M., Mortreux A., Petit F.* Nouv. J. Chim., 1983, v. 7, p. 593.
 250. *Cesarotti E., Chiesa A.* J. Organometal. Chem., 1983, v. 251, p. 79.
 251. Павлов В. А., Клабуновский Е. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 2015.
 252. Павлов В. А., Спицына Н. И., Волобоев А. А., Горшкова Л. С., Сребряков Э. П., Клабуновский Е. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, с. 729.
 253. *Mazzei M., Morconi W., Ricci M.* J. Mol. Catal., 1980, v. 9, p. 381.
 254. *Onuma K.-i. Ito T., Nakamura A.* Tetrahedron Letters, 1979, p. 3163.
 255. Рождественская И. Д., Телешев А. Т., Кучаров А. В., Слинкин А. А., Нифантьев Э. Е. Коорд. химия, 1977, т. 3, с. 1226.
 256. *Nifan'tyev E. E., Teleshov A. T., Pavlov V. A., Klabunovsky E. I.* Phosph. and Sulfur, 1981, v. 12, p. 27.
 257. *Head R. A., Nixon R. A.* J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1978, p. 913.
 258. *Grimblot J., Bonnelle J. P., Vaccher C., Mortreux A., Petit F.* J. Mol. Catal., 1980, v. 9, p. 357.
 259. *Vaccher C., Mortreux A., Petit F.* Ibid., 1981, v. 12, p. 329.
 260. *Resa F. A., Haase A. T.* Пат. США 4469886 (1984); РЖХим, 1985, 10Н67.
 261. Алиев В. С., Мустафаева И. Ф., Соидатова Б. А., Исмаилов Т. А., Абдуллаева Р. М., Насиров Ф. А., Гаджиев Р. К. Азерб. хим. журн., 1977, № 4, с. 7.
 262. *Beger J., Duschek C., Fullbier H., Gaube W.* J. prakt. Chem., 1974, R. 316, S. 43.
 263. *Beger J., Duschek C., Fullbier H., Gaube W.* Ibid., 1974, B. 316, S. 26.
 264. Селимов Ф. А., Рутман О. Г., Джемилев У. М. Журн. орг. химии, 1983, т. 19, с. 1853.
 265. Дьяконов А. Н., Завлин П. М. В сб.: Химия и практическое применение кремний- и фосфорорганических соединений. Л.: Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, 1977. с. 34.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина