

УДК 541.63 : 541.49(048.8)

© 1990 г.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МЕХАНИКИ

*Позигун Д. В., Кузьмин В. Е., Камалов Г. Л.*

В статье рассматриваются различные подходы к конформационному анализу металлокомплексов в рамках метода молекулярной механики, анализируются их возможности и ограничения, намечаются границы применения и целесообразности таких вычислений.

Библиогр.— 128 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1867
II. Полный учет деформаций координационного полиэдра	1868
III. Модель «плавающей точки»	1873
IV. Модель «жесткого полиэдра»	1877
V. Особенности моделирования полиядерных комплексов	1879
VI. Упрощенные «механические» и геометрические модели	1882

### I. ВВЕДЕНИЕ

Молекулярная механика представляет собой эмпирический расчетный метод, в котором молекула рассматривается как система взаимодействующих атомов. В такой модели электронные представления присутствуют неявно либо вовсе отсутствуют. Указанный метод известен также как метод атом-атомных потенциальных функций, аддитивная модель межатомных взаимодействий, метод молекулярного силового поля, механическая модель молекулы и т. п. [1]. Мы будем пользоваться термином «метод молекулярной механики» (МММ).

Молекулярная механика — один из наиболее мощных методов, применяющихся в настоящее время для изучения пространственного строения молекул, оценки энергий внутри- и межмолекулярных взаимодействий и связанных с ними свойств. Он широко используется в органической химии для решения различных структурных и конформационных задач, расчета энергии напряжения, термодинамических свойств, частот колебательных спектров, предсказания скоростей химических реакций и их стереохимических особенностей, учета эффектов упаковки в конденсированных средах и т. п. [2]. Однако применение МММ в химии металлокомплексных соединений (особенно переходных металлов) существенно осложнено, в связи с чем в данной области указанный метод используется пока не столь широко.

Основной особенностью МММ в приложении к металлокомплексам является необходимость моделирования координационного узла, поскольку далеко не всегда можно априори установить тип координационного полиэдра для металла заданного атомного (ионного) радиуса с заданным координационным числом. При этом следует учитывать возможность реализации различных степеней окисления металла-комплексобразователя и различных структурных функций лиганда.

Кроме того, как всякий эмпирический метод, МММ требует использования ряда параметров, корректное определение которых весьма затруднено, особенно в случае комплексов металлов, из-за отсутствия достаточного числа необходимых экспериментальных данных. Усложняет задачу конформационного анализа комплексов и проблема выбора начальных приближений для расчета, что особенно важно для полициклических хелатных соединений.

В этой связи при конформационных расчетах металлокомплексов необходимо вводить дополнительные предположения о структуре координационного полиэдра, характере взаимодействия лигандов с металлом и т. п., что обуславливает многообразие модификаций МММ применительно к химии координационных и металлоорганических соединений. Выбор той или иной модели определяется информацией, которой располагает исследователь, и теми задачами, которые он решает.

В настоящем обзоре рассматриваются различные подходы к конформационному анализу металлокомплексов в рамках МММ, анализируются их возможности и ограничения, намечаются границы применения и целесообразности таких вычислений.

В данном обзоре мы сочли возможным не описывать детально МММ, его формализм и математический аппарат, вид потенциальных функций, технику расчета и т. п., а также не рассматривать достоинства и недостатки МММ по сравнению с экспериментальными и другими расчетными методами исследования пространственного строения молекул. Эти вопросы подробно рассмотрены в многочисленных публикациях и ряде фундаментальных монографий (см., например, [2—4]). В настоящем обзоре мы остановимся на возможностях наиболее «полной» или «корректной» (т. е. с минимальным числом упрощений) версии МММ. Будут сопоставлены широко используемые модификации МММ, отличающиеся, в основном, подходом к моделированию координационного полиэдра, и очерчен круг решаемых с их помощью задач. Отдельно будут обсуждены методики конформационного анализа многоцентровых систем (кластерных соединений).

Нам также представлялось целесообразным рассмотреть и ряд простых механических моделей (строго говоря, не относящихся к МММ), которые, с одной стороны, тесно примыкают к этому методу по своей «идеологии», а, с другой, могут быть полезны в некоторых случаях для изучения пространственной структуры комплексных соединений.

Поскольку затрагиваемые здесь вопросы уже были рассмотрены в ряде обзоров и монографий (например, [5—7]), мы будем обсуждать, в основном, результаты, опубликованные в 1985—1988 гг. Исключение составляют ранние работы, содержащие описания используемых в последующих публикациях моделей и подходов, а также необходимые экспериментальные данные.

## II. ПОЛНЫЙ УЧЕТ ДЕФОРМАЦИИ КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИЭДРА

Наиболее широко МММ применяется для изучения структуры координационных соединений: предсказания и воспроизведения геометрии комплексов, сопоставления относительной устойчивости изомеров и структурно подобных соединений. В некоторых областях химии металлокомплексов такого рода исследования приобрели уже достаточно систематический характер. Например, детально изучено пространственное строение хелатных комплексов переходных металлов с азотсодержащими лигандами. В обзорной работе [8] подытожены результаты структурных и конформационных исследований с помощью МММ *трис*-алкандиаминовых комплексов переходных металлов — в основном, это относится к комплексам  $\text{Co(III)}$ , которые, по-видимому, вообще наиболее изучены этим методом, и  $\text{Cr(III)}$  с пяти-, шести- и семичленными хелатными кольцами. В обзоре приводятся данные об относительной устойчивости и геометрии структурных изомеров и конформеров указанных комплексов.

Примером использования МММ для определения относительной энергетической выгодности изомеров комплексных соединений может служить работа [9], в которой исследуются комплексы меди(II) с незамещенными, N-моно- и N,N-диметилзамещенными R- и S-аланинами. Расчет проводился по программе ММ2 [10] с использованием параметризации [11] в приближении плоскоквадратной конфигурации  $\text{Cu(II)}$ . Расчетom выявлена энергетическая близость *цис*- и *транс*-изомеров ком-

плексов  $\text{Cu}(\text{Ala})_2$  и, следовательно, возможность присутствия *цис*-изомеров в равновесной смеси. В комплексах с моно- и диметилзамещенными аланинами различия в энергиях *цис*- и *транс*-изомеров возрастают, причем во втором случае *цис*-изомеры фактически не реализуются. Согласно расчету, более устойчивы комплексы, содержащие лиганды с одинаковой конфигурацией.

Аналогичные вопросы рассмотрены в работе [12] (см. также [11, 13]), в которой изучены *бис*-N,N-диметилизолейцинаты меди(II),  $\text{CuL}_2$ . Проведен подробный конформационный анализ изомеров  $\text{Cu}(\text{S-L})_2$  и  $\text{Cu}(\text{S-L})(\text{R-L})$  с одинаковым *транс*-связыванием аминокислотных лигандов. Характеристикой устойчивости изомера с учетом вкладов возможных конформаций служит величина  $\langle G \rangle$ <sup>1</sup>:

$$\langle G \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N G_i \exp(-G_i/RT)}{\sum_{i=1}^N \exp(-G_i/RT)},$$

где  $G_i$  — энергия  $i$ -го конформера, рассчитанная по МММ. Авторами [12] рассмотрено 16 конформеров, однако преимущественный вклад в величину  $\langle G \rangle$  (72,4% в случае *S,S*-изомера и 97,6% в случае *R,S*-изомера) вносят только три из них. Как показал расчет, *R,S*-изомер ( $\langle G \rangle = -10,87$  кДж/моль) устойчивее *S,S*-изомера ( $\langle G \rangle = -1,45$  кДж/моль), что соответствует экспериментальным данным [16], хотя количественно величина разности энергий диастереомеров и не воспроизводится.

Отметим, что использование величины  $\langle G \rangle$  как характеристики относительной устойчивости комплекса, несомненно, приводит к более корректным результатам, чем использование часто употребляемой (см., например, [9]) для подобных оценок энергии пространственного напряжения наиболее устойчивого конформера.

Метод молекулярной механики может применяться и для изучения сложных бионеорганических систем. В работах [17, 18], например, исследованы возможные структуры двухтяжевых олигонуклеотидов [ $d(\text{Г1} - \text{Г2} - \text{Ц3} - \text{Ц4} - \text{Г5} - \text{Г6} - \text{Ц7} - \text{Ц8}) - d(\text{Г9} - \text{Г10} - \text{Ц11} - \text{Ц12} - \text{Г13} - \text{Г14} - \text{Ц15} - \text{Ц16})$ ] и [ $d(\text{Т1} - \text{Ц2} - \text{Т3} - \text{Ц4} - \text{Г5} - \text{Г6} - \text{Т7} - \text{Ц8} - \text{Т9} - \text{Ц10}) - d(\text{Г11} - \text{А12} - \text{Г13} - \text{А14} - \text{Ц15} - \text{Ц16} - \text{Г17} - \text{А18} - \text{Г19} - \text{А20})$ ]<sup>2</sup> и их комплексов с *цис*-диаминодихлороплатиной(II) (противоопухолевые препараты). Расчеты выполнялись по программе AMBER [19] с использованием различных силовых полей, конкретные параметры которых, как и способы моделирования координационного полиэдра, к сожалению, авторами не указываются. В соответствии с данными [20, 21], рассматривалось присоединение фрагмента *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  к атомам N двух соседних гуанозиновых фрагментов Г5 — Г6. Показано, что платинирование приводит к заметным изменениям структуры нуклеотидов: нарушается систему стэкинг-взаимодействий в цепи азотистых оснований, изменяет конформацию моносахарида, а также систему внутри- и межтяжевых водородных связей в области Г5 — Г6 и сопровождается образованием новой водородной связи  $\text{P}=\text{O} \dots \text{H}-\text{N}$  с участием координированной молекулы  $\text{NH}_3$  и фосфатной группы гуанозина Г5. По мнению авторов [17, 18], наличие этой водородной связи и вызванные ею изменения пространственного строения существенным образом влияют на противоопухолевую активность платинированных олигонуклеотидов, чем и объясняется обнаруженное [22] уменьшение этой активности в ряду лигандов  $\text{NH}_3 > \text{NH}_2\text{R} \gg \text{NHR}_2 \gg \text{NR}_3$ .

В дальнейшем теми же авторами было показано [23], что платинирование ДНК может также приводить к искривлению оси ее спирали.

<sup>1</sup> Авторы [12] называют величину  $\langle G \rangle$  «энергией Гиббса», хотя фактически это не что иное, как энталпийный вклад в стерическую составляющую свободной энергии молекулы. Подробнее об оценке последней с помощью МММ см. [14, 15].

<sup>2</sup> А — аденозин, Г — гуанозин, Т — тимидин, Ц — цитидин.

В работе [23] с помощью МММ исследованы две такие «искривленные» структуры на примере декануклеотида  $[d(\text{ТЦТЦГ}^*\text{Г}^*\text{ТЦТЦ}) - d(\text{ГАГАЦЦГАГА})]^+$ . Согласно расчету, стабилизация обеих структур обусловлена возникновением еще одной водородной связи между вторым лигандом  $\text{NH}_2$  и атомом О гуанозина Г6.

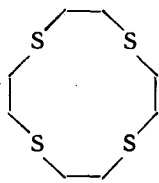
Вывод о существенной роли обеих водородных связей для комплексов ДНК с различными производными диаминодихлороплатины подтверждает и автор [24], исследовавший МММ взаимодействие олигонуклеотидов с *R,R*- и *S,S*-изомерами циклогексан-1,2-диаминоплатины(II).

В работе [25] МММ используется для выяснения причин экспериментально установленного [26, 27] факта присоединения диаминодихлороплатины к последовательности нуклеотидов —А—Г— и отсутствия такого рода аддуктов с нуклеотидами —Г—А—. В качестве модели ДНК использовались тринуклеотиды  $[d(\text{ГТ}^*\text{А}^*) - d(\text{ТЦЦ})]$  и  $[d(\text{ГА}^*\text{Г}^*) - d(\text{ЦТЦ})]$ , расчеты выполнялись с использованием силового поля [28].

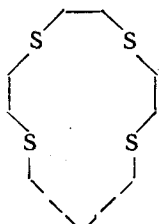
Как показал расчет МММ, образование комплекса со вторым из указанных тринуклеотидов выгоднее на 28,1 кДж/моль. Это объясняется тем, что в случае последовательности —А—Г— комплекс стабилизируется за счет образования водородной связи — $\text{NH}_2 \dots \text{O}$  (гуанозина) (см. выше). В случае же обратной последовательности нуклеотидов такое связывание невозможно и комплекс дестабилизируется за счет отталкивания — $\text{NH}_2 \dots \text{N}$  (аденозина).

Крайне редко пока используется МММ для количественной оценки влияния стерических факторов на реакционную способность металлокомплексов.

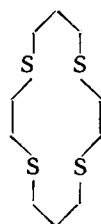
В качестве одного из немногочисленных примеров можно привести работу [29], в которой исследуются комплексы меди(II) с лигандами (I)—(VI):



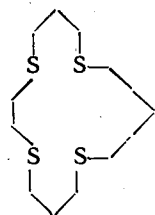
(I)



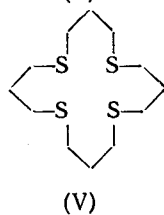
(II)



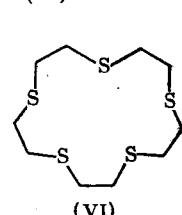
(III)



(IV)



(V)



(VI)

Для расчетов применялась программа Бойда [30], силовое поле аналогично использованному в [6]. Рассчитанные структуры полностью соответствуют найденным с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) [31].

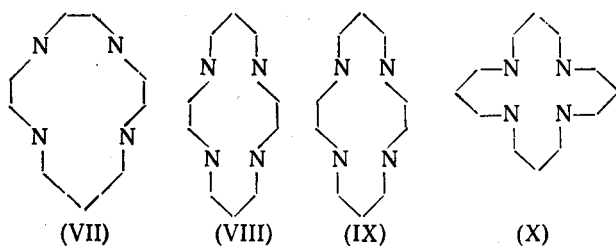
Сделана попытка из экспериментально определенных [32] энтальпии и свободной энергии образования указанных комплексов вычленив найденную расчетным путем энергию внутримолекулярных напряжений в лиганде. Оказалось, что оставшаяся часть свободной энергии, соответствующая гипотетическому комплексу, свободному от внутримолекулярных напряжений ( $\Delta G_{int}$ ), практически одинакова для комплексов (I)—(V) и составляет 35,5 кДж/моль. Одновременно обнаружены линейные

<sup>3</sup> Здесь и ниже звездочками обозначается место присоединения *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>.

зависимости между энергией внутримолекулярных напряжений (ЭВМ), рассчитанной по МММ, и свободной энергией образования (I)—(V), а также между ЭВМ и логарифмом константы скорости диссоциации комплексов (II)—(V) в водном растворе [33].

Авторы [29] делают вывод о преимущественном влиянии на энтальпию образования указанных комплексов и энтальпию активации комплексообразования внутримолекулярных напряжений в лиганде при постоянстве вклада взаимодействий  $\text{Cu—S}$ . Аномальное поведение комплекса (VI), не соответствующее этим зависимостям, объясняется, по мнению авторов, влиянием пятой связи  $\text{Cu—S}$  не только на энтальпийную, но и на энтропийную составляющую свободной энергии образования комплексов.

Теми же авторами с помощью МММ изучена диссоциация в водном растворе комплексов  $[\text{CoLCl}_2]^+$ , где L — N-содержащие макроциклические лиганды (VII)—(X) и их открытоцепные аналоги — 1,8-диамино-3,6-диазооктан (XI) и 1,9-диамино-3,7-диазанонан (XII).



Расчеты выполнялись с использованием силового поля [6] по программе [30].

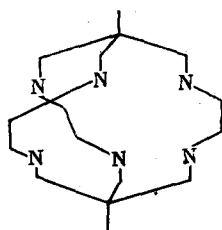
В работе [34] рассматривались два модельных интермедиата, образующиеся при гидролизе комплексов  $[\text{CoLCl}_2]^+$  в результате удаления одного атома хлора из исходной молекулы. При этом считалось, что в первом интермедиате геометрия лигандного окружения атома  $\text{Co}$  не меняется, а во втором — рассчитывалась новая геометрия путем дополнительной оптимизации. Для второй модели интермедиата была рассчитана свободная энергия  $\Delta G_{\text{int}}$  аналогично тому, как это было сделано в работе [29]. Оказалось, что величина  $\Delta G_{\text{int}}$  постоянна для группы открытоцепных лигандов ( $\sim 123$  кДж/моль) и группы тетразамакроциклов ( $\sim 137$  кДж/моль). Объяснения различию этих величин авторы не дают. На наш взгляд, это различие обусловлено энтропийной составляющей макроциклического эффекта [35]. Исходя из оптимизированной структуры интермедиата, авторы [34] также анализируют возможности образования различных продуктов гидролиза изомерных комплексов (XII).

В продолжение этих исследований, в работе [36] предпринята попытка смоделировать с помощью МММ первую гидратную оболочку комплексного катиона  $[\text{CoLCl}_2]^+$ , где L — макроцикл (VIII).

Согласно предлагаемой авторами [36] модели, молекулы воды (от 1 до 14 молекул) случайным образом помещались на расстояниях  $\sim 5$  Å от комплекса и затем прямой оптимизацией находилось их взаимное расположение. При этом использовались потенциальные функции, не содержащие электростатической составляющей.

Расчеты были выполнены для 80 различных начальных положений молекул воды. Как отмечают авторы, для первой гидратной оболочки характерно не случайное (сферическое) распределение молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , а расположение их в плоскости атомов азота за пределами макроцикла за счет взаимодействий  $-\text{O} \dots \text{H} - \text{C}-$ . Реже молекулы воды располагаются вблизи ионов  $\text{Cl}$ .

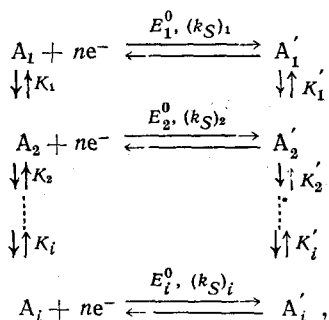
В работе [37] предпринята интересная попытка применить МММ для изучения влияния конформационных эффектов на протекание электрохимических реакций. Исследованы комплексы двух- и трехвалентного кобальта с сепулькратом (XIII) и диэтилентриамином (XIV).



(XIII)

Комплексы кобальта(III) с азотсодержащими лигандами — объекты, достаточно часто исследуемые МММ (см., например, [6, 8]), однако аналогичные комплексы кобальта(II) изучены мало, поэтому самостоятельную ценность представляет предложенное авторами [37] силовое поле, охватывающее как те, так и другие комплексы. Полученные результаты хорошо воспроизводят данные РСА [38, 39].

Показано, что наиболее устойчивые конформеры для комплексов с двух- и трехвалентным кобальтом существенно различны (как для лиганда (XIII), так и для (XIV)), и, следовательно, процесс окисления-восстановления сопровождается конформационными переходами. Таким образом, по мнению авторов [37], указанная электрохимическая реакция должна быть представлена следующей схемой:



где  $A_i, A'_i$  — конформеры комплексов в различных степенях окисления,  $K_i, K'_i$  — константы конформационных равновесий,  $E_i^0$  — стандартный окислительно-восстановительный потенциал,  $(k_S)_i$  — константа скорости переноса электрона.

Авторы сопоставили результаты расчета с данными полярографического эксперимента, однако количественно оценить характер и скорость конформационных переходов им не удалось.

Для трех структурных изомеров комплексов Co(II) и Co(III) с лигандом (XIV) проведено сопоставление расчетных и экспериментальных значений свободных энергий образования. Результаты расчета не совпадают с экспериментальными данными (что не удивительно, поскольку речь идет о гетерогенном электродном процессе), однако в их изменении при переходе от Co(II) к Co(III) наблюдается симбатность.

Аналогичным образом МММ используется [40] для изучения электрохимического окисления-восстановления комплексов кобальта с 1,2-пропандиаминном. Исследованы четыре структурных изомера указанных комплексов, расчетные величины их энтальпий образования удовлетворительно коррелируют с экспериментальными данными. На основе разности энергий соответствующих изомеров Co(III) и Co(II) рассчитан окислительно-восстановительный потенциал этой системы, который оказался равен ~20 мВ, что согласуется с результатами полярографического эксперимента.

В работе [41] с помощью МММ исследованы стерические факторы устойчивости смешанных тиосемикарбазид-карбоксилатных комплексов состава  $CuL_n(TCK)_2$  (ТСК — тиосемикарбазид и его фенилпроизводные, L — анионы моно( $RCOO^-$ ,  $n=2$ ) и дикарбоновых ( $R(COO^-)_2$ ,  $n=1$ )).

кислот и  $\text{Cl}^-$ ). Расчеты были выполнены с использованием комплекса программ CONCOORD [42].

В ряду бис-тиосемикарбазидных комплексов ( $\text{L}=\text{Cl}^-$ ) выявлена большая устойчивость *транс*-изомеров с диэкваториальной ориентацией фенолов. При этом наблюдается хорошая линейная зависимость между величинами конформационной энергии и константами нестойкости указанных комплексов в водных растворах. Показано, что образование разнолигандных тиосемикарбазид-карбоксилатных комплексов  $\text{Cu(II)}$  в основном определяется большей или меньшей пространственной напряженностью этих комплексов в сравнении с соответствующим бис-тиосемикарбазидом  $\text{Cu(II)}$ .

Таким образом, как видно из рассмотренных примеров<sup>4</sup>, МММ может успешно использоваться в химии металлокомплексов для решения различных задач. Он позволяет не только проводить ставшие уже привычными расчеты структуры и относительной устойчивости комплексов, но и исследовать их функционирование, а также количественно оценивать влияние пространственных факторов на их реакционную способность.

Заметим, однако, что рассмотренные выше расчеты были выполнены для соединений с металлами-комплексобразователями, сравнительно хорошо изученными МММ (к ним можно отнести, пожалуй, только  $\text{Co(III)}$  и  $\text{Cu(II)}$ ), а в случае  $\text{Co(II)}$  потребовалась предварительная параметризация, невозможная без достаточного массива труднодоступной экспериментальной информации.

Для того, чтобы проводить такие расчеты для произвольных металлокомплексов, были разработаны различные модификации МММ, основанные на полном или частичном пренебрежении характером (типом, динамикой) координационного полиэдра и на введении дополнительных априорных предположений о специфике взаимодействия металлов с лигандами. При этом применялись, в основном, две модели.

Модель первого типа: форма координационного полиэдра не фиксирована, фиксируются только длины связей металл — лиганд, силовые постоянные валентных углов  $\text{L}—\text{M}—\text{L}$  близки к нулю.

Модель второго типа: координационный полиэдр фиксирован, силовые постоянные углов  $\text{L}—\text{M}—\text{L}$  бесконечно велики.

Такие допущения, разумеется, «загрубляют» модель, однако, в значительном числе случаев использование подобного рода подходов позволяет получить полезную информацию о пространственном строении и свойствах металлокомплексов.

### III. МОДЕЛЬ «ПЛАВАЮЩЕЙ ТОЧКИ»

Примером наиболее последовательного применения модели первого типа является предложенная Дашевским, Барановым и др. [43] модификация МММ, названная авторами методом «плавающей точки» или (по названию используемого математического аппарата) методом «штрафных функций» (рис. 1).

В этом методе атом-комплексобразователь моделируется так называемой «плавающей» точкой [43, 44]. Взаимодействие его с лигандами описывается штрафной функцией вида:

$$U_{\text{штр}} = \sum_i K (l_i - l_0)^2,$$

где  $K$  — эмпирическая константа — вклад штрафной функции в общую целевую функцию (подробнее см. [44]);  $l_i$  — расстояние от донорных атомов лиганда до произвольно заданной «плавающей» точки с координатами  $X, Y, Z$ ;  $l_0$  — заданное значение длины координационной связи. Суммирование ведется по всем возможным связям металл — лиганд и

<sup>4</sup> Напомним, что выше речь шла о наиболее «полной» версии метода, т. е. расчеты выполнялись с учетом как деформаций координационного узла, так и невалентных взаимодействий  $\text{L}—\text{M}$ .

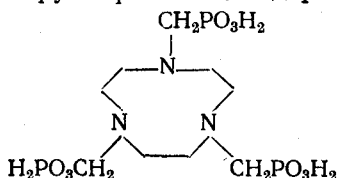
полученная величина  $U_{\text{штр}}$  добавляется к энергии внутримолекулярных взаимодействий, вычисляемой МММ. Затем отыскивается минимум суммарной целевой функции по всем конформационным параметрам лигандов и координатам точки.

Путем повторения такого рода расчетов при варьируемых значениях  $l_0$  определяется зависимость  $\Delta E = f(l_0)$ , каждая точка которой будет отражать энергетические затраты лиганда на перестройку в конформацию, характерную для него в комплексе с катионом  $i$ , удаленным от донорных атомов на расстояние, равное  $l_0$ . Если указанная зависимость имеет глубокий минимум, то его положение определяет оптимальную длину координационной связи, геометрию координационного узла и конформацию хелатных циклов.

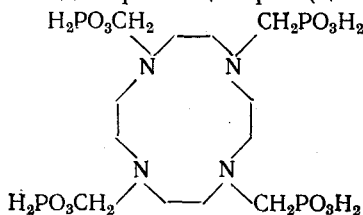
Таким образом, в описанном методе учитываются только такие характеристики, как длины связей металл — донорный атом. При этом не фиксируется тип координационного полиэдра и игнорируются невалентные взаимодействия металла с атомами лиганда, а также характер деформации связей металл — донорные центры. Несомненным достоинством метода штрафных функций является то, что полученные кривые изменения конформационной энергии лиганда от длины гипотетической координационной связи можно в ряде случаев интерпретировать как кривые селективности, используя их для анализа адаптационных возможностей этого лиганда к тому или иному катиону металла [45]. Отметим также, что указанные кривые в известной степени отражают не только результат, но и ход конформационной перестройки лиганда в процессе комплексообразования.

Примером использования метода «плавающей точки» может служить работа [44] (см. также [43, 46—48]), в которой изучались комплексообразующие свойства диоксида тетрафенилметилendifосфина  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . В ней анализировались зависимости конформационной энергии (с учетом «штрафа») комплексов состава  $\text{ML}_3$  от расстояния металл — донорный атом лиганда. Было показано, как изменяется структура координационного узла с изменением  $l_0$ : при  $l_0 = 3 \text{ \AA}$  координационный полиэдр представляет собой почти правильный октаэдр с twist-конформацией хелатных циклов; при  $l_0 = 2,5 \text{ \AA}$  — правильную призму с хелатными циклами в конформации кресла; при  $l_0 = 2 \text{ \AA}$  — искаженный октаэдр с двумя хелатными циклами в конформации ванны, и с третьим в конформации скрученного кресла. Указывается [44], что полученные результаты хорошо воспроизводят экспериментальные данные [49, 50] о строении координационного полиэдра в такого рода комплексах.

Метод штрафных функций чаще всего применяется для исследования комплексообразующей способности макроциклических полидентатных лигандов. Так, в работе [51] (см. также [52]) был проведен теоретический конформационный анализ макроциклов (XV) и (XVI) с экзоциклическими группировками, содержащими донорные центры (циклопентанты).



(XV)



(XVI)

Анализ зависимостей конформационной энергии от  $l_0$  (аналогично описанному выше) показал, что для лиганда (XV) оптимальная длина

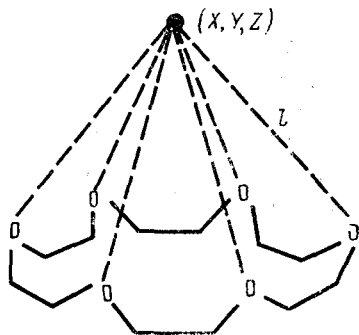


Рис. 1. Модель «плавающей точки»



связи M—L равна 1,95 Å, при этом он находится в гексадентатной конформации «скрученной корзины». Селективность лиганда (XV) в такой конформации существенно больше, чем (XVI) для которого наиболее благоприятные длины координационных связей лежат в широком интервале (1,9—2,2 Å). Максимальная дентатность лиганда (XVI) не реализуется, он проявляет дентатность, равную 5 или 6. Согласно расчету, в некоторых случаях (например, в комплексе с медью(II) [52]) лиганд (XV) также находится в пентадентатной конформации, что свидетельствует о возможности легкой подстройки лигандного контура циклопедантов к координационному полиэдру, характерному для иона металла.

Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными [53, 54] о константах устойчивости комплексов переходных металлов и металлов II группы с лигандами (XV) и (XVI).

Метод штрафных функций был использован [55, 56] также для оценки селективности комплексообразования краун-эфиров. Изучено влияние на адаптационные возможности макроциклических комплексов размера цикла, количества и взаимного расположения донорных атомов. Показано, что как увеличение размера цикла, так и увеличение числа донорных центров повышают селективность макроциклических лигандов. При этом в первом случае длина гипотетической координационной связи, соответствующей оптимальной конформации комплекса, уменьшается, а во втором — увеличивается. Введение в лиганд конформационно жестких фрагментов уменьшает его селективность. Установлено, что анализ кривых селективности, полученных методом штрафных функций, позволяет удовлетворительно прогнозировать относительную устойчивость комплексов краун-эфиров с ионами щелочных металлов.

Сходная с методом штрафных функций модель, названная авторами [57, 58] «шарнирной», использована для исследования строения комплексов переходных металлов состава  $M(CO)_6$ ,  $SrM(CO)_n$  ( $n=3,4$ ),  $(\eta^4-C_5H_5)_2M(CO)_3$ ,  $Sr_2M$ ,  $[C_5(CH_3)_5]_2M$ ,  $Sr_2MX_2$  ( $X=H, Cl, CO$ ),  $Sr_2MNH_3$ . Расчеты проводились по программе [30].

В обсуждаемой модели, как и в методе штрафных функций, силовые постоянные деформации углов у атома металла приняты равными нулю. Таким образом, форма координационного полиэдра не контролируется и связанные с комплексообразователем лиганды могут свободно вращаться вокруг этого центра («шарнира»). Однако в отличие от модели «плавающей точки», в этой модификации МММ длины связей M—L не варьируются, а их значения, взятые из рентгеноструктурных данных, фиксируются путем задания больших значений силовых постоянных (аналог «штрафа»).

Оптимальное расположение лигандов соответствует минимуму энергии невалентных взаимодействий между ними (аналогично модели «точек на сфере» [59]), при этом невалентные взаимодействия с атомом металла не учитываются.

Проведенные на основе «шарнирной» модели расчеты позволили качественно воспроизвести взаимное расположение лигандов в наиболее типичных для металлоорганических соединений структурах (полусэндвич, сэндвич, металловидный сэндвич). Достигнуто удовлетворительное соответствие рассчитанных и экспериментально определенных углов лиганд—металл—лиганд (расхождения 5—10°). Воспроизведены некоторые наблюдаемые в структуре  $\pi$ -комплексов закономерности.

Описанная модель «плавающей точки» («шарнира») может быть, по видимому, вполне корректно использована для расчетов комплексов с изотропным сферическим катионом металла-комплексообразователя (щелочные и щелочноземельные металлы, см., например, [55, 56]). Применение же ее для комплексов переходных металлов существенно ограничено (как справедливо отмечают авторы [57]) кругом таких соединений, для которых соблюдается принцип равномерного заполнения лигандами координационной сферы. К ним относятся, например, комплексы, в которых атом переходного металла достигает 18-электронного

окружения оболочки инертного газа («квазисферическое» лигандное окружение [60]), и комплексы, в которых имеет место «преждевременное» плотное заполнение координационной сферы лигандами (например, π-комплексы [57]).

Следует отметить, что рассмотрение правомерности допущения об упругости валентных углов (а следовательно, и применимости «шарнирных» моделей) выходит за рамки МММ и должно основываться на данных эксперимента, либо на данных более строгих расчетных методов.

При корректном применении такие модели, пренебрегающие упругостью валентных углов при атоме металла, позволяют, как это показано выше, не только оценивать происходящие при комплексообразовании конформационные изменения в лиганде, но и качественно воспроизводить тип координационного полиэдра, а также (с использованием аппарата «штрафных функций») исследовать динамику процесса и влияние пространственных факторов на селективность комплексообразования.

Отметим, что во всех рассмотренных выше моделях не учитываются невалентные взаимодействия металл — лиганд, учет которых (что, естественно, требует дополнительной параметризации) существенно повышает достоверность результатов, полученных с помощью таких подходов. При неучете невалентных взаимодействий, в частности, может возникнуть такая ситуация, когда «плавающая точка» совпадает с одним из недонирующих атомов лиганда или «накладывается» на одну из связей (что, по понятным причинам, лишено физического смысла).

Попытка учета невалентных взаимодействий типа металл — лиганд предпринята в работе [61], в которой исследуются β-дикетонатные (β-dic) комплексы лантаноидов состава  $\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3\text{L}$  ( $\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Yb}$ ; β-dic — ацетилацетонат, дипивалоилметанат; L — вода, хинуклидин). Авторы [61] рассматривают эти комплексы как модельные для изучения пространственных факторов функционирования лантаноидных сдвигающих реагентов в ЯМР-спектроскопии. При расчетах использовалась модифицированная [61] программа MM2 [10], в которой силовое поле было расширено за счет включения в него силовых постоянных связей и валентных углов, барьеров вращения и параметров ван-дер-ваальсовых взаимодействий с участием атомов Eu и Yb (за исключением силовых постоянных валентных углов при атоме металла). Рассчитанные структуры комплексов хорошо совпадают с найденными методом РСА [62, 63]; показано, что наиболее выгодные конформации соответствуют форме трехлопастного пропеллера.

Авторы [64] предлагают в рамках модели «плавающей точки» учитывать не только несвязанные взаимодействия атома металла (причем без дополнительной параметризации), но и форму координационного полиэдра. С этой целью штрафная функция дополняется:

1) квазиневалентными взаимодействиями «плавающей точки» с атомами лиганда, не являющимися донорными центрами, в соответствии с подходом жестких сфер

$$F_{r_i} = \begin{cases} 0, & r_i > r_0 \\ U_{\max}, & r_i \leq r_0 \end{cases}$$

где  $r_i$  — расстояние от «плавающей точки» до  $i$ -го атома лиганда;  $r_0$  — ван-дер-ваальсов радиус  $i$ -го атома;  $U_{\max}$  — эмпирическая постоянная, «барьер» столкновения атомов;

2) квазиупругими угловыми деформациями

$$U_{\text{деф}} = K_2 \sum_i (\alpha_i - \alpha_0)^2,$$

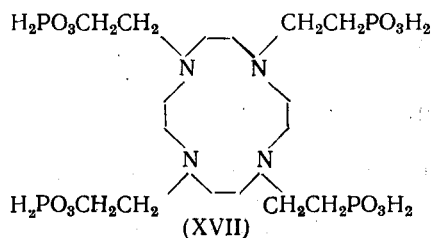
где  $K_2$  — эмпирическая константа (вклад деформации валентных углов в общую целевую функцию);  $\alpha_i$  — углы, образующиеся в системе лиганд — «плавающая точка» — лиганд;  $\alpha_0$  — валентные углы, характерные для донорных атомов лигандов и квазикоординационного полиэдра, отвечающего «плавающей точке».

Для сравнения, в описанном приближении был выполнен [64] расчет 18-краун-6, криптанда [2.2.2] и циклопеданта (XVI), исследован-

ных ранее [43, 51] без указанных уточнений. Показано, что такая корректировка штрафной функции существенно влияет на вид зависимостей энергии молекулы от расстояния металл — лиганд, особенно на крутизну стенок «потенциальной ямы». Некоторые из сгенерированных ранее конформаций указанных лигандов оказались артефактами.

Заметим, однако, что обнаруженные эффекты, по всей вероятности, не связаны с введением в штрафную функцию квазиупругих угловых деформаций; в большей степени они зависят от выбора начального приближения для конформационных расчетов.

В работе [64] исследованы также комплексы с циклопентаном (XVII):



Установлено, что в комплексе лиганд (XVII) (аналогично (XVI)) имеет складчатую конформацию макроцикла, а удлинение экзоциклических групп уменьшает селективность комплексообразования с участием (XVII).

Несомненно, описанные дополнения повышают применимость метода штрафных функций, хотя «подгоночный» характер используемых коэффициентов все же снижает корректность такого подхода.

#### IV. МОДЕЛЬ «ЖЕСТКОГО ПОЛИЭДРА»

В качестве примера использования модели второго типа (см. с. 1874) рассмотрим подход [65—68], в котором атом-комплексообразователь моделируется неким «идеальным» полиэдром. Его конфигурация задается исходя из экспериментальных данных, относящихся либо к самому комплексу, либо к его аналогу, и в ходе расчетов не меняется (длины связей металл — лиганд и валентные углы лиганд — металл — лиганд постоянны), в связи с чем такой подход можно назвать методом «жестких» или «идеальных» полиэдров (название условно, поскольку сами авторы наименования своей модели не дают). Невалентные взаимодействия металла с атомами лиганда, а также барьеры вращения вокруг связей металл — лиганд в этом методе игнорируются.

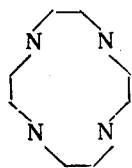
Важной составной частью указанной методики является способ поиска начального приближения для оптимизации геометрии (это особенно актуально для комплексов с полидентатными лигандами, образующими несколько хелатных колец с общими ребрами). Он заключается в переборе всех возможных сочетаний хелатных колец, имеющих различные конформации, с учетом «жесткости» координационного полиэдра. Называя этот процесс «сборкой на шаблоне», авторы [65—68] усматривают в нем некую аналогию темплатного синтеза. Число сочетаний ограничивается пространственными условиями сшивки хелатных колец. Предварительно изучаются конформационные возможности изолированных хелатных циклов, находятся семейства наиболее выгодных конформаций и пути их взаимопревращений (см., например, [66, 69]).

Такой способ выбора начального приближения обладает несомненными достоинствами — он гарантирует отбор начальных приближений, заведомо соответствующих топологии координационного узла, и позволяет контролировать конфигурацию комплекса.

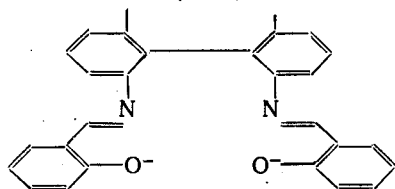
Описанный подход был успешно применен для расчета структуры различных металлокомплексов с использованием специально разработанной программы FORCON [66].

Так, в работе [65] (см. также [66]) проведен расчет структуры комплекса Co(III) с макроциклом (XVIII) состава  $[\text{CoL}(\text{NO}_2)_2]^+$  с *цис*-октаэдрической (по нитрогруппам) координацией кобальта. Было сконструировано 11 начальных приближений. Результатом расчета явились две структуры, одна из которых (менее выгодная) хорошо согласуется с результатами РСА [70].

Авторами [66] исследовано пространственное строение и факторы устойчивости комплекса Co(II) с лигандом (XIX)..



(XVIII)

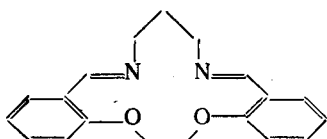


(XIX)

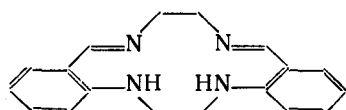
Конформационный анализ салицилальдиминового хелатного кольца показал, что его оптимальная конформация — неплоская, при этом деформация валентных углов минимальна. Вместе с тем, уплощение кольца не требует больших энергетических затрат (9,2 кДж/моль).

Расчет структуры указанного комплекса был выполнен в приближении следующих координационных полиэдров: квадрата, искаженного квадрата («скрученного» по механизму диагонального твиста на  $30^\circ$ ), искаженного тетраэдра («скрученного» на  $67,6^\circ$  квадрата, что соответствует экспериментальным данным [71]) и тетраэдра. Хотя результаты для искаженно-тетраэдрической структуры хорошо совпадают с экспериментом, эта структура не является наиболее выгодной с точки зрения стерических напряжений в лиганде; оптимальна структура искаженного квадрата, скрученного на  $30^\circ$ . Очевидно, реализация в комплексе искаженно-тетраэдрической конфигурации обусловлена особенностями кристаллической упаковки. Авторы указывают, что изменения в энергии напряжения при деформации полиэдра сопоставимы с измеряемыми значениями энтальпии интерконверсии квадрат—тетраэдр ( $\sim 20$  кДж/моль [72]) и пренебрегать вкладом пространственного напряжения лиганда в стабилизацию того или иного полиэдра не следует.

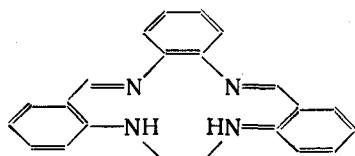
В работе [67] изучены комплексы следующих макроциклических реагентов:



(XX)



(XXI)



(XXII)

Выполнен расчет структур (XX)–(XXII) и выявлены конформации с оптимальной (с точки зрения возможности координации) направленностью неподеленных электронных пар донорных атомов лигандов. Рассмотрены следующие варианты геометрии координационного узла: квадратная, тетраэдрическая и искаженно-тетраэдрическая, бисфеноидальная, октаэдрическая, тригонально-бипирамидальная, тетрагонально-пирамидальная и линейная. Для лиганда (XX) наиболее выгодно образование квадратных и бисфеноидальных комплексов, а образование тетраэдрических и искаженно-тетраэдрических комплексов стерически невозможно. Для комплексов моноанионов тетраазамакроциклов (XXI) и (XXII) оптимальной оказалась «шапочная» (тетрагонально-пирамидаль-

ная) структура координационного узла, а для дианионов — квадратная. Полученные результаты, в основном, соответствуют данным РСА [73, 74]. Исходя из вероятных структур комплексов, авторы [65—68] попытались обосновать некоторые экстракционные свойства реагентов (XX) — (XXII).

В работе [68] рассмотрены комплексы никеля состава  $\text{NiL}_2$  (L — о-оксазобензол (XXIII), о-меркаптоазобензол (XXIV)) с плоскоквадратной конфигурацией координационного полиэдра. Рассчитанные структуры комплексов хорошо воспроизводят экспериментальные данные [75]. Интерпретируются стерические факторы, способствующие реализации шестичленных (для лиганда (XXIII)) и пятичленных (для лиганда (XXIV)) хелатных циклов.

Таким образом, описанный подход «жестких полиэдров» вполне применим для расчета структур различных по строению металлокомплексных соединений. К его несомненным достоинствам следует отнести учет конфигурации координационного узла и соответствующей ей пространственной организации донорных центров лигандов («локуса» макроцикла, согласно терминологии авторов [65, 68]). Оригинальна и методика подбора начальных приближений.

Вместе с тем описанный подход, учитывая геометрию полиэдра, не рассматривает прочих характеристик атома-комплексобразователя. Не учитываются ни искажения координационного полиэдра под действием лигандного окружения, ни особенности конформационного поведения лигандов в поле невалентных взаимодействий с центральным атомом или ионом. Этим, вероятно, и объясняются определенные неточности в результатах, на которые указывают сами авторы.

Кроме того, остается открытым вопрос о выборе того или иного типа координационного полиэдра в отсутствие экспериментальных данных о структуре исследуемого комплекса. Авторы [67] предлагают производить «перебор» различных идеальных полиэдров, сравнивая их стерическую напряженность, однако такой подход также является паллиативом.

## V. ОСОБЕННОСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Специального рассмотрения заслуживают, на наш взгляд, попытки применения МММ для изучения кластерных соединений, так как учет специфики строения полиядерных систем связан с дополнительными трудностями.

Основная проблема, возникающая при использовании МММ для расчетов такого рода комплексов, заключается в том, что указанный метод требует однозначного определения порядка связи атомов в молекуле, поскольку деформации валентных связей и несвязанные взаимодействия описываются в МММ принципиально различными потенциальными функциями. В случае кластеров, даже располагая данными РСА, зачастую невозможно однозначно определить порядок связи металл — металл и металл — лиганд [76]. Чтобы преодолеть эти трудности, в работе [77], например, предлагается рассматривать взаимодействие лигандов не с конкретными атомами металла, а с металлическим каркасом в целом. Вводится понятие «эквипотенциальной поверхности кластера», образующейся при объединении (подробнее см. работу [77]) сфер, описанных вокруг каждого атома металла (радиус сфер соответствует длине связи металл — донорный атом лиганда). Таким образом, кластерный скелет заменяется неким «суператомом».

При расчете энергии пространственного напряжения в рамках МММ вводятся дополнительные члены, учитывающие удаление лиганда от эквипотенциальной поверхности и отклонение оси лиганда (например, связи C—O для карбониллов) от направления, нормального к этой поверхности. Расчет этих вкладов производится по-разному для областей мостикового и терминального связывания лигандов (деление указанной эквипотенциальной поверхности на области основывается на данных РСА).

Такой подход был применен для изучения ряда карбониллов состава  $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_8^{2-}$ ,  $\text{CoFe}(\text{CO})_7$ ,  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}^{2-}$ ,  $\text{CoFe}_3(\text{CO})_9^{2-}$ ,  $\text{CrFe}_3(\text{CO})_{14}^{2-}$ ,  $\text{Mn}_4(\text{CO})_{16}$ . Результаты расчета этих комплексов (по программе [10]) хорошо совпадают с данными РСА [78—82]. Кроме того, при исследовании этих комплексов была обнаружена зависимость длины связи металл—металл от энергии пространственного напряжения. В работах [83, 84] был использован другой, относительно простой подход — «интерактивная молекулярная графика» — к изучению пространственной структуры кластеров. В этой модели рассматриваются зависимости энергии пространственного напряжения молекулы от одной или двух внутренних координат (чаще всего, торсионных углов). При этом геометрия остальной части комплекса фиксируется на основании данных РСА. Энергия внутримолекулярного напряжения включает только несвязанные ван-дер-ваальсовы взаимодействия (параметризация [85]), а вклады атомов металла не учитываются. Несмотря на очевидные недостатки, связанные с пренебрежением рядом существенных факторов, такой подход может в некоторых случаях применяться для оценки стерических напряжений.

Так, в работе [83] с помощью «интерактивной молекулярной графики» исследована пространственная загроможденность комплекса  $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{CR}$  ( $\text{R}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), обусловленная наличием заместителя R (используются данные РСА [86]). При определении стерической загроможденности кластера варьируемым параметром является торсионный угол вокруг связи  $\text{C—R}$ , величина которого в оптимизированной конформации совпала с экспериментальными данными [86] с точностью до  $5^\circ$ . Показано, что стерическая загроможденность кластера существенно возрастает при замене в заместителе R  $sp^2$ -гибридизованного атома углерода на  $sp^3$ -гибридизованный. Аналогично исследовались биядерные комплексы состава  $[\text{CrMoS}(\mu\text{-S})_2]_2$ ,  $[(\text{C}_6(\text{CH}_3)_5)\text{MoS}(\mu\text{-S})]_2$ ,  $[(\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2)\text{MoS}(\mu\text{-S})]_2$  [84]. Сканирование по торсионному углу  $\text{Mo—S—S—Mo}$  выявило устойчивые конформации комплексов, адекватные определенным экспериментально [87]. Показано, что устойчивость анти-изомеров указанных комплексов выше, чем *син*-изомеров.

Рассмотрено также [88] взаимодействие комплексов железа (III) состава  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_9\text{Piv}_6]^+$  (А) и  $\text{Fe}_3\text{O}_2(\text{OH})_2\text{Piv}_{12}$  (Б) (где Piv — пивалоил) с гидропероксидом дибензилового эфира. При расчете энергии пространственного напряжения использовались данные РСА [89, 90], варьируемым параметром являлось расстояние  $\text{Fe}\dots\text{O—OR}$ . Показано, что

Н

меньшая каталитическая активность шестиядерного комплекса (Б) в сравнении с трехъядерным (А) в реакции разложения гидропероксида может быть обусловлена большими стерическими препятствиями, имеющими место при координации последнего с каталитическим центром комплекса.

К недостаткам описанных выше моделей следует отнести, во-первых, пренебрежение взаимодействиями металл—металл, а также несвязанными взаимодействиями металл—лиганд; во-вторых, невозможность проведения такого рода расчетов без данных РСА. Изложенные подходы не позволяют рассчитывать собственно металлический каркас кластера, хотя и учитывают стерические эффекты, связанные с влиянием лигандного окружения.

Заметим, однако, что и такая ограниченная информация может быть в ряде случаев полезна для выяснения причин образования полиядерных комплексов определенной структуры.

Попытка учета указанных выше взаимодействий при расчете полиядерных металлокомплексов (в отсутствие связи металл—металл) предпринята в работах [91, 92], в которых исследуются медные комплексы 1,2-дикарбоновых кислот состава  $\text{Cu}_2\text{L}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (L — анион янтарной, 4-циклогексен-, 3-метил-4-циклогексен- и 4-метил-4-циклогексен-1,2-дикарбоновых кислот, *эндо*-бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой

кислоты). Показано, что комплекс  $\text{Cu}_2\text{L}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  может быть представлен как суперпозиция двух изомерных структур с бидентатно-циклической и бидентатно-мостиковой координацией карбоксилатных групп. С увеличением структурной жесткости лиганда вклад изомера с бидентатно-циклическим типом координации возрастает.

Наиболее корректным способом применения МММ для исследования кластерных соединений является, несомненно, создание силовых полей, включающих, среди прочих параметров, силовые постоянные для связей металл — металл и соответствующие константы для валентных и торсионных углов. Именно такой подход был использован авторами [93, 94].

В работе [93] исследованы комплексы состава  $\text{M}_2(\text{XYCCCH}_3)_4$  и  $\text{M}_2(\text{XYCCCH}_3)_4\text{L}_2$  ( $\text{M}=\text{Rh}, \text{Pd}, \text{Cd}, \text{Cu}$ ;  $\text{X}, \text{Y}=\text{S}, \text{O}$ ;  $\text{L}=\text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{CSOH}, (\text{CH}_3)_2\text{SO}, \text{PPh}_3$ ). Предложено силовое поле, откалиброванное на основе колебательных спектров [95] и включающее параметры для указанных металлов. На основании расчета и экспериментальных данных авторы [93] пришли к выводу, что в указанных комплексах расстояние металл — металл как при наличии связи (Rh-комплекс), так и при ее отсутствии (Pd-, Cu-, Cd-комплексы) обусловлено, в основном, стерическими факторами. Изменение характера пространственного влияния может приводить не только к удлинению, но и к укорочению связей металл — металл.

Однако, на наш взгляд, столь категоричные выводы о преимущественном влиянии пространственного фактора на длины связей металл — металл не являются достаточно обоснованными. При исследовании кластеров совершенно недопустимо полностью пренебрегать, как это делают авторы [93], электронными факторами, и, в первую очередь, орбитальными взаимодействиями атомов металла.

В работе [94] аналогичный подход был использован для изучения связей высокого порядка в комплексах  $\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_8^{4-}$ ,  $\text{Mo}_2(\text{CH}_3)_8^{4-}$ ,  $\text{W}_2(\text{CH}_3)_8^{4-}$ ,  $\text{Re}_2(\text{CH}_3)_8^{4-}$ . На основании экспериментальных данных [96, 97] удалось вычислить длины и силовые постоянные связей четвертого порядка металл — металл, а также параметры несвязанных ван-дер-ваальсовых взаимодействий для указанных атомов. Рассмотрена зависимость энергии пространственного напряжения комплексов от величины торсионного угла связи металл — металл. При этом стабилизация невыгодной заслоненной конформации объясняется вкладом  $\delta$ -связывания, составляющего для связи Cr—Cr 46 кДж/моль [94]. На примере комплексов  $\text{W}_2(\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_4$  и  $\text{W}_2(\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_4(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  сопоставлены [94] свойства тройных и четверных связей W—W и показано, что хотя структуры этих комплексов схожи, однако 3-кратная связь существенно более подвижна по сравнению с 4-кратной. Для комплекса  $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_4$  изучено [94] вращение вокруг тройной связи Re—Re. Утверждается, что в этом случае (в отсутствие  $\delta$ -связывания) реализация заслоненной конформации обусловлена стерическими факторами.

Однако не со всеми выводами работы [94] можно согласиться, поскольку и здесь явно недооценивается роль орбитальных взаимодействий. В частности, вряд ли можно считать корректной попытку оценить (тем более количественно) с помощью МММ эффект  $\delta$ -связи.

## VI. УПРОЩЕННЫЕ «МЕХАНИЧЕСКИЕ» И ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Наряду с МММ для исследования пространственного строения комплексных соединений могут быть полезны и более простые подходы, основанные на «механических» представлениях и геометрических моделях.

Одним из таких подходов является известный метод конусных углов ( $\theta$ ) Толмана (рис. 2) (см., например, [98, 99]), который продолжает совершенствоваться и находит широкое применение для количественных оценок пространственных факторов в металлокомплексах.

Так, в работе [100] предлагается универсальная формула для расчета конических углов лигандов типа  $\text{AB}_n$  (A — атом, координированный с металлом, B — атом, связанный с A).

Аналогичные формулы выведены [101] для сложных лигандов типа  $AB_3'$ , где  $B'$  — группа атомов. На основе имеющихся стандартизованных данных [99, 102] для фосфорсодержащих лигандов  $PB_3'$  рассчитаны эффективные ковалентные и ван-дер-ваальсовы радиусы групп  $B'$  и конические углы лигандов  $AB_3'$ . В работах [101, 103] приводятся значения конических углов для 610 лигандов типа  $AB_3'$  ( $A=N, P, As, Sb, Bi, C, Si, Ge, Sn, Pb$ ;  $B'$  — алкил, циклоалкил, арил, алкиларил, ариалалкил). Показано, что величины конусных углов для элементов IV и V групп одинаковы для соседних элементов  $A$  и уменьшаются в группе с ростом порядкового номера. Отмечается, что конические углы мало зависят от природы металла.

Следует отметить интересную попытку распространить указанную систему описания пространственных свойств заместителей (лигандов) в неорганических соединениях, основанную на конических углах  $\theta$  и производных от них «степенях экранирования»  $\Lambda = \sin^2(\theta/4)$ , на органические [104] и элементоорганические [105] соединения. Авторами [104, 105] выведены несложные формулы, связывающие эти параметры с ковалентным радиусом центрального атома, приведены их значения для различных элементов (H, B, C, Si, N, P, O, S, галогены, переходные металлы). Таким образом, предлагается [104, 105] универсальная шкала стерических постоянных для координационной, органической и элементоорганической химии. Ее несомненными достоинствами являются единство подхода, четкий геометрический смысл параметров, способность в ряде случаев корректно описывать экспериментальные данные.

Вряд ли, однако, можно согласиться с мнением авторов о предпочтительности такой системы констант по сравнению с известными эмпирическими шкалами типа  $E_s$ , поскольку и те и другие могут быть использованы лишь в тех случаях, когда заместитель непосредственно связан с реакционным центром (см., например, [14, 15, 106]).

Авторы [107] (см. также [108, 109]) предлагают использовать для количественной оценки степени пространственного экранирования атома металла в соединениях типа  $MR_n$  ( $R=PPh_3, CPh_3, \eta^1-Cp, \eta^5-Cp, CH_3, C_2H_5, CF_3, C(CH_3)_3$  и т. п.) не конусный, а телесный угол, заполняемый заместителем  $R$ . При этом атомы лигандов задаются жесткими сферами с ван-дер-ваальсовыми радиусами. Для оценки стерического напряжения комплекса используется сумма телесных углов всех заместителей (лигандов), превышение которой ( $4\pi$  — величина полного телесного угла) свидетельствует о напряженности структуры. Описанный параметр хорошо коррелирует с данными по термической устойчивости указанных соединений.

Для большей корректности оценки «невалентных взаимодействий» в работе [110] предлагается рассматривать эти взаимодействия на таком расстоянии от атома-комплексообразователя, где осуществляются межлигандные контакты. В качестве стерической характеристики лиганда используется площадь  $S$ , экранируемая им на поверхности сферы с радиусом  $r$ , равным длине связи металл — лиганд. Суммарное лигандное окружение металла оценивается выражением:  $\sum_i S_i / 4\pi r_i^2 \leq 1$ . Близость

этого параметра к единичному значению, по мнению автора [110], свидетельствует о напряженности молекулы (см. также [107—109]). В работе [110] приводятся вычисленные для ряда лигандов значения  $S$ .

Тот же автор, используя, в рамках описанного подхода, параметры  $S$  проанализировал строение металлоценов  $MCp_n$  ( $M=Be, Fe, Cr, V, Ti, Sc, Nd, Sm, Th, Zr, Hf, U$ ;  $n=2,4$ ) и выявил факторы, определяющие предпочтительность  $\eta^1$ - или  $\eta^5$ -координации цикlopентадиенила [111]. В работе [112] такой подход используется для оценки относительной

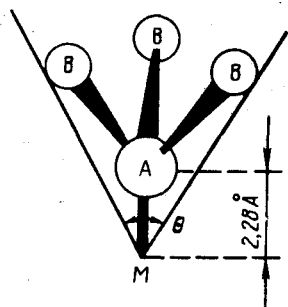


Рис. 2. Модель конусного угла Толмана



устойчивости различных изомеров комплекса  $\text{Ca}(\text{BH}_3)_2 \cdot 2(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)$ .

Сумма телесных углов лигандов (SAS), нормированная на  $4\pi$ , использована для количественной оценки стерических факторов устойчивости комплексных соединений урана общей формулы  $\text{U}(\text{Cr})\text{X}_3\text{L}_n$  ( $\text{X} = \text{CNS}$ ;  $n=1$ ,  $\text{L} = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ;  $n=2$ ,  $\text{L} = \text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ ; тетрагидрофуран,  $\text{P}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3\text{O}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ;  $n=1$ ,  $\text{L} = \text{Ph}_2(\text{O})\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{—P}(\text{O})\text{Ph}_2$ ;  $n=2$ ,  $\text{L} = (\text{CH}_3)_3\text{CCON}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{POPh}_3$ ) [113]. Авторами была выделена область оптимального экранирования ( $\text{SAS} = 0,81$ ) атома металла (упаковки лигандов в координационной сфере). При уменьшении или увеличении экранирования комплексы становятся нестабильными.

Для изучения лантаноидных комплексов состава  $\text{LnCr}_3(\text{NCR})_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Pr}$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) в параметр SAS вводится дополнительный член, учитывающий радиус атома металла [114]. Показано, что размер центрального атома существенно влияет на стабильность комплекса, а наиболее устойчивыми являются соединения La. Выявлена наиболее выгодная конфигурация лигандного окружения, соответствующая оптимальному значению  $\text{SAS} = 0,72$ .

Авторами [115, 116] предпринята попытка использовать подобные представления не только для количественной оценки стерического эффекта, но и для предсказания геометрии комплексов. Предлагается модель, основанная на принципе наиболее плотной упаковки лигандов (представляемых в виде твердых конусов с вершиной в центре атома металла) в координационной сфере. Математический аппарат этого подхода — векторный аналог модели SAS (подробнее см. [115]). С использованием конусной модели рассчитаны структуры более чем 50 соединений типа  $\text{MA}_4$ ,  $\text{MA}_3\text{B}$ ,  $\text{MA}_2\text{B}_2$ ,  $\text{MAB}_2\text{C}$ ,  $\text{MABCD}$  ( $\text{M}$  — актиноиды, лантаноиды, металлы IVБ группы). Полученные данные хорошо согласуются с результатами РСА. В [116] на примере реакций образования и диссоциации комплексов (см. выше) показана применимость конусной модели для изучения влияния стерических факторов на возможное направление этого процесса. Более 160 лантаноидных комплексов исследовано с помощью конусной модели в [117].

Наиболее полно, однако, положения конусной модели развиты в концепции «координационного места», описанной в серии работ [118—122]. Согласно этой модели, с помощью телесного (либо конического) угла могут описываться не только лиганды, но и конические «места», которые они способны занимать. На основе определения в координационной сфере атома металла «координационных мест» первого, второго и т. д. порядков (путем размещения толмановских конусов в «дырах» плотной упаковки координационных мест предыдущего порядка) строятся «диаграммы уровней». В [118] рассматривается вырождение «уровней» при наличии молекулярной симметрии и их изменение при деформации типичных координационных полиэдров.

Авторы [119] вводят понятие «молекулярной предструктуры», рассчитываемой на основе диаграмм уровней в приближении сферических (галоген) и дисковых ( $\text{Cr}$ ) лигандов. Для оценки соответствия лиганда координационному месту вводятся функции заполнения.

$$F = \sum_i^m K_i (S_i - \theta_i)^2, \quad F' = \sum_i^m K_i (S_i - \theta_i)^2 / \theta_i^2,$$

где  $m$  — число лигандов,  $K_i$  — коэффициент жесткости,  $S_i$  — конический угол «места»,  $\theta_i$  — конический угол лиганда ( $K=1$ ,  $S \geq \theta$ ,  $K=5$ ,  $S < \theta$ ).

С помощью предложенной модели авторам [118—122] удалось объяснить протекание реакций диспропорционирования, перераспределения лигандов между анионом и катионом в комплексных солях, термолиза, рацемизации и ряда других реакций, присущих актиноидным комплексам.

Заметим, однако, что все описанные выше модели пригодны только для моноядерных координационных соединений. В работе [109] для би-

ядерных комплексов предложен подход, аналогичный подходу [110, 113], основанный на построении проекций лигандов на цилиндрическую поверхность единичного радиуса, ось которой совпадает со связью М—М.

Авторы [123] предлагают обобщенный подход, пригодный для полиядерных комплексов, содержащих металлоцепь или металлоцикл. По определенным правилам производится построение замкнутой непрерывной поверхности, охватывающей атомы металлов. Затем определяется общая площадь ( $S$ ) этой поверхности, а также ее часть ( $S_0$ ), экранированная лигандами. Характеристикой степени экранирования металлоостова является отношение  $K = S/S_0$ . В рамках этой модели исследованы полиядерные комплексы Ti, V, Hg, Ge, Pt, Fe, Mn, Cr. Показано, что подбором соответствующих лигандов можно добиться стабилизации необходимой структуры остова. Высказано предположение, что описанный подход можно использовать для изучения кластеров с двух- и трехмерной структурой.

В работе [124] для оценки пространственных факторов устойчивости комплексов успешно применялась модель «фронтального стерического эффекта». Согласно этой модели [125], стерический эффект заместителя пропорционален площади, которую он занимает на сферической поверхности, отделяющей его от реакционного центра. Вводится расчетная шкала стерических постоянных:  $R_s = 30 \lg \left( 1 - \sum_i r_i^2 / 4L_i^2 \right)$ ,

где  $r_i$  — атомный радиус  $i$ -го атома в сложном заместителе,  $L_i$  — расстояние от атома  $i$  до реакционного центра.

Такая модель была использована для изучения комплексов состава  $(R_2PSS)_2M$  ( $M = Ni, Cu$ ;  $R$  — различные циклические и ациклические заместители) [124]. Сопоставление результатов расчета с константами устойчивости этих комплексов [126] показало, что в рамках отдельных реакционных серий их устойчивость контролируется стерическими факторами заместителей (наблюдается хорошая корреляция с параметром  $R_s$ ).

В работе [127] предпринята попытка на основе молекулярно-механических представлений создать так называемую обобщенную модель координационной связи. Согласно этой модели, длина связи металл — донорный центр определяется балансом энергии собственно координационной связи (описывается потенциалом Морзе) и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями в лигандном окружении. На основе такого подхода авторам удалось объяснить наблюдаемые различия между «длинными» и «короткими» связями  $Ln - H_2O$  в комплексах  $Ln(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ , а также изменение длин этих связей в ряду  $La - Lu$ .

Оригинальная механическая модель использована в [128] для изучения элементарных актов реакций синтеза-распада бис-аренхромовых соединений. Молекулы  $(\eta^6-C_6R_6)_2Cr$  ( $R = H, CH_3$ ) аппроксимировали трехчастичной системой, в которой бензольные кольца представлены тороидами вращения. Взаимодействия металл — лиганд описывались потенциалами Морзе, невалентные взаимодействия — функциями типа Ленарда — Джонса. По всей вероятности, такой подход может быть применен для качественного анализа устойчивости и структуры данных систем.

Как видно из рассмотренных примеров, упрощенные механические модели комплексов могут быть использованы только в тех случаях, когда пространственное напряжение молекул определяется, главным образом, невалентными взаимодействиями между лигандами. По всей вероятности, такие подходы не могут корректно использоваться, если на функционирование комплексов существенное влияние оказывает также структура и конформационные особенности лигандов, моделируемых, как правило, в таких подходах жесткими конусами или сферами. Описанные механические модели можно использовать только при соблюдении принципа равномерного заполнения лигандами координационной сферы.

# Силловые поля для расчета металлокомплексов

Металл	Атомы лигандов	Учет вкладов различных взаимодействий в конформационную энергию				Ссылки
		Вал	Угл	Торс	Нв	
Co	H, C, N, O, S, B, P, Cl	+	+	+	+	[6]
	H, C, N	+	+	—	—	[37]
Cu	H, C, N, O, S, B, P, Cl, F	+	+	+	+	[6]
	H, C, O	+	—	—	+	[93]
Ni	H, C, N, O, S, B, P, Cl, F	+	+	—	+	[6]
Cd	H, C, O, S, P	+	+	+	+	[93]
Rh	H, C, O, S, P	+	+	+	+	[93]
Pd	H, C, O, S, P	+	+	+	+	[93]
Cr	C	+	—	—	—	[94]
Mo	C	+	—	—	—	[94]
W	C	+	—	—	—	[94]
Re	H, C, P, Cl	+	—	—	+	[94]
Eu	H, C, N, O	+	+	+	+	[61]
Yb	H, C, N, O	+	+	+	+	[61]

Принятые обозначения: Вал — деформации связей, Угл — деформации валентных углов, Торс — торсионные напряжения, Нв — несвязанные взаимодействия;  
 «+» — параметры имеются, «—» — параметры отсутствуют.

Таким образом, анализ литературы по применению МММ для изучения пространственных факторов, регулирующих строение и свойства комплексов переходных металлов, показал, что подобного рода расчеты позволяют получить большой объем полезной информации. Метод молекулярной механики в настоящее время доступен для изучения широкого круга соединений с различными металлами (в таблице представлены сведения об известных силовых полях). Важно подчеркнуть, что при корректном использовании метода достигается хорошее согласие с экспериментальными результатами, а в ряде случаев открывается возможность прогнозировать свойства комплексов.

## ЛИТЕРАТУРА

- Дашевский В. Г. Конформационный анализ органических молекул. М.: Химия, 1982. 272 с.
- Уоршел А.//Полуэмпирические методы расчета электронной структуры. М.: Мир, 1980. Т. 1. С. 172.
- Дашевский В. Г. Конформационный анализ макромолекул. М.: Наука, 1987. 288 с.
- Буркерт У., Эллинджер Н. Молекулярная механика. М.: Мир, 1986. 364 с.
- Rassmussen K.//Lecture notes in chemistry. В.: Springer-Verlag, 1985. V. 37. P. 1.
- Brubaker G. R., Johnson D. W.//Coord. Chem. Rev. 1984. V. 53. N 1. P. 1.
- Хокинс К. Абсолютная конфигурация комплексов металлов. М.: Мир, 1974. 430 с.
- Saito Y.//J. Mol. Struct. 1985. V. 126. P. 461.
- Тимофеева Т. В., Курганов А. А., Даванков В. А., Стручков Ю. Т.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 11. С. 2484.
- Allinger N. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. N 25. P. 8127.
- Raos N., Niketić S. R., Simeon V.//J. Inogr. Biochem. 1982. V. 16. N 1. P. 1.
- Raos N., Simeon V.//Croat. chem. acta. 1984. V. 57. N 5. P. 1217.
- Raos N., Simeon V.//Ibid. 1983. V. 56. N 1. P. 79.
- Кузьмин В. Е., Позигун Д. В., Лозицкая Р. Н., Камалов Г. Л.//Теор. и эксперим. химия. 1986. Т. 22. № 3. С. 366.
- Кузьмин В. Е., Камалов Г. Л., Лозицкая Р. Н. и др. Рукопись деп. в ВИНТИ. 05.03.84. № 1408-84 Деп.
- Davankov V. A., Rogozhin S. V., Kurganov A. A., Zhucova L. Ya.//J. Inogr. and Nucl. Chem. 1975. V. 37. N 1. P. 369.
- Kozelka J., Petsko G. A., Lippard S. J., Quigley G. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. N 13. P. 4079.
- Kozelka J., Petsko G. A., Lippard S. J., Quigley G. J.//Rev. Port. Chem. 1985. V. 27. N 1—2. P. 378.
- Weiner P. K., Kollman P. A.//J. Comput. Chem. 1981. V. 2. N 3. P. 287.
- DenHartog J. H. J., Altona C. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. N 5. P. 1528.
- VanHemelryck B., Guittet E., Chottard G. et al.//Ibid. 1984. V. 106. N 10. P. 3037.
- Clear M. J., Hoesehele J. D.//Bioinogr. Chem. 1973. V. 2. N 1. P. 187.
- Kozelka J., Petsko G. A., Quigley G. J., Lippard S. J.//Inogr. Chem. 1986. V. 25. N 8. P. 1075.
- Hambley T. W.//Inogr. chim. acta. 1987. V. 137. N 1. P. 15.
- Hambley T. W.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1988. N 3. P. 221.

26. Fichtinger-Schepman A. M. J., VanderVeer J. L., DenHartog J. H. J. et al.//Biochemistry. 1985. V. 24. N 3. P. 707.
27. VanderVeer J. L., VandenElot H., DenHartog J. H. J.//Inogr. Chem. 1986. V. 25. N 12. P. 4567.
28. Weiner S. J., Kollman P. A. et al.//J. Comput. Chem. 1986. V. 7. N 1. 230.
29. Brubaker G. R., Johnson D. W.//Inogr. Chem. 1984. V. 23. N 11. P. 1591.
30. Boyd R. H.//J. Chem. Phys. 1968. V. 49. N 19. P. 2574.
31. Pett V. B., Diaddario L. L., Dockal E. R. et al.//Inogr. Chem. 1983. V. 22. P. 3661.
32. Hillary C. J., Them T. F., Tarscott R. E.//Ibid. 1980. V. 19. N 1. P. 102.
33. Diaddario L. L., Zimmer L. L. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. N 13. P. 3511.
34. Johnson D. W., Brubaker G. R.//Inogr. chim. acta. 1986. V. 119. N 2. P. 131.
35. Яцимирский К. Б.//Теор. и эксперим. химия. 1980. Т. 16. № 1. С. 34.
36. Brubaker G. B., Chen-Xi Shi., Johnson D. W.//Inogr. chim. acta. 1987. V. 134. P. 15.
37. Bond A. M., Hambley T. W., Snow M. R.//Inogr. Chem. 1985. V. 24. N 12. P. 1920.
38. Creaser I. I., Geue R. J. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. N 22. P. 6016.
39. Sancillo F. D., Druding L. F., Lukaszewski D. M.//Inogr. Chem. 1976. V. 15. P. 1626.
40. Bond A. M., Hambley T. W., Mann D. R., Snow M. R.//Ibid. 1987. V. 26. P. 2257.
41. Позигун Д. В., Кокшарова Т. В., Кузьмин В. Е. и др.//Докл. АН УССР. Сер. Б. 1988. № 6. С. 61.
42. Позигун Д. В., Кузьмин В. Е.//Журн. структур. химии. 1988. Т. 29. № 1. С. 171.
43. Дашевский В. Г., Баранов А. П., Медведь Т. Я., Кабачник М. И.//Докл. АН СССР. 1983. Т. 270. № 2. С. 355.
44. Баранов А. П., Дашевский В. Г., Медведь Т. Я., Кабачник М. И.//Там же. 1985. Т. 281. № 3. С. 607.
45. Дашевский В. Г., Баранов А. П., Кабачник М. И.//Успехи химии. 1982. Т. 51. С. 2117.
46. Дашевский В. Г., Баранов А. П., Медведь Т. Я., Кабачник М. И.//Теор. и эксперим. химия. 1977. Т. 13. № 3. С. 340.
47. Баранов А. П., Дашевский В. Г., Медведь Т. Я., Кабачник М. И.//Там же. 1977. Т. 13. № 4. С. 488.
48. Дашевский В. Г., Баранов А. П., Медведь Т. Я., Кабачник М. И.//Там же. 1979. Т. 15. № 3. С. 255.
49. Hewertson W., Kilbourn B. T., Mais R. H. B.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1970. V. 15. N 3. P. 952.
50. Калинин А. Е., Андрианов В. Г., Стручков Ю. Т.//Журн. структур. химии. 1976. Т. 17. № 1. С. 153.
51. Кабачник М. И., Дашевский В. Г., Медведь Т. Я., Баранов А. П.//Теор. и эксперим. химия. 1985. Т. 21. № 6. С. 660.
52. Кабачник М. И., Антипин М. Ю., Щербаков Б. К. и др.//Координац. химия. 1988. Т. 14. № 4. С. 536.
53. Поликарпов Б. М., Щербаков Б. К., Бельский Ф. И. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 7. С. 1669.
54. Кабачник М. И., Медведь Т. Я., Бельский Ф. И., Писарева С. А.//Там же. 1984. № 4. С. 844.
55. Тригуб Л. П. Дис. ... канд. хим. наук. Одесса, 1986. 130 с.
56. Кузьмин В. Е.//Межмолекулярное взаимодействие и конформации молекул. Пути: НЦБИ АН СССР, 1987. С. 75.
57. Словохотов Ю. Л., Тимофеева Т. В., Стручков Ю. Т.//Журн. структур. химии. 1987. Т. 28. № 4. С. 3.
58. Тимофеева Т. В., Словохотов Ю. Л., Стручков Ю. Т.//Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 5. С. 1173.
59. Киперт Д. Неорганическая стереохимия. М.: Мир, 1985. 280 с.
60. Slovochotov Yu. L., Struchkov Yu. T.//J. Organometal. Chem. 1984. V. 277. P. 143.
61. Brecknell D. J., Raber D. J., Ferguson D. M.//J. Mol. Struct. 1985. V. 124. P. 343.
62. Watkins E. D., Cunningham J. A., Phillips T.//Inogr. Chem. 1969. V. 8. N 1. P. 29.
63. Bye E.//Acta chem. scand. A. 1974. V. 28. N 7. P. 731.
64. Кабачник М. И., Баранов А. П., Медведь Т. Я.//Теор. и эксперим. химия. 1986. Т. 22. № 6. С. 655.
65. Плетнев И. В., Золотов Ю. А., Грибов Л. А.//Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. № 5. С. 1144.
66. Плетнев И. В., Золотов Ю. А., Грибов Л. А., Райхштат М. М.//Координац. химия. 1985. Т. 12. № 2. С. 216.
67. Плетнев И. В., Золотов Ю. А., Грибов Л. А.//Там же. 1986. Т. 12. № 2. С. 185.
68. Саввин С. Б., Грибов Л. А., Райхштат М. М.//Там же. 1986. Т. 12. № 8. С. 1044.
69. Плетнев И. В.//Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. 1987. Т. 28. № 4. С. 399.
70. Iitaka Y., Shina S., Kimura E.//Inorg. Chem. 1974. V. 13. N 12. P. 2886.
71. Pignolet L. H., Taylor R. P., DewHorrocks W.//J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. N 20. P. 5457.
72. O'Connor M. J., Ernst R. E., Holm R. H.//Ibid. 1968. V. 90. N 17. P. 4561.
73. Armstrong L. G., Lindsay L. F., et al.//Inogr. Chem. 1977. V. 16. N 7. P. 1665.
74. Maslen E. N., Engelhardt L. M., White A. H.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. N 16. P. 1799.
75. Алдошин С. М., Алексеенко В. А., Атовмян Л. О. и др.//Координац. химия. 1975. Т. 1. № 8. С. 1075.
76. Губин С. П. Химия кластеров: основы классификации и строение. М.: Химия, 1987.
77. Lauher J. W.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. N 7. P. 1521.
78. Cotton F. A., Troup J. M.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. N 8. P. 800.

79. Sumner G. G., Klug H. P., Alexander L. E.//Acta Crystallogr. 1964. V. 17. N 6. P. 732.
80. Chin H. B., Smith M. B. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. N 16. P. 5285.
81. Cotton F. A., Troup J. M.//Ibid. 1974. V. 96. N 13. P. 4155.
82. Churchill M. R., Hollander F. J., Huychinson J. P.//Inorg. Chem. 1977. V. 16. P. 2697.
83. Newsam J. M., Bradley J. S.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. N 12. P. 759.
84. Newsam J. M., Halbert T. R.//Inorg. Chem. 1985. V. 24. N 4. P. 492.
85. DelRe G., Gavuzzo E., Giglio E. et al.//Acta Crystallogr. B. 1977. V. 33. P. 3289.
86. Bradley J. S., Ansell G. B., Hill E. W.//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 7417.
87. Rakowski M., DuBois D. L., VanderVeer M. G., Halianger R. C.//Inorg. Chem. 1981. V. 20. N 9. P. 3064.
88. Позигун Д. В., Кузьмин В. Е., Камалов Г. Л.//IX Всесоюз. совещ. «Физические и математические методы в координационной химии»: Тез. докл. Новосибирск, 1987. Т. 2. С. 275.
89. Blake A. B., Fraser L. R.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975. N 3. P. 193.
90. Гэрбэлэу Н. В., Бацанов А. С. и др.//Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 2. С. 364.
91. Позигун Д. В., Кузьмин В. Е., Камалов Г. Л.//VII Всесоюз. симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул: Тез. докл. Пушкино, 1986. С. 144.
92. Позигун Д. В., Кузьмин В. Е., Камалов Г. Л.//Координац. химия. 1990. Т. 16. С. 380.
93. Boeyns J. C. A., Cotton F. A., Han S.//Inorg. Chem. 1985. V. 24. N 12. P. 1750.
94. Boeyns J. C. A.//Ibid. 1985. V. 24. N 24. P. 4149.
95. Miskowski V. M., Schaefer W. P., Sadeghi B. et al.//Ibid. 1984. V. 23. N 8. P. 1154.
96. Sattelberger A. P., Fackler J. P.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. N 4. P. 1258.
97. Sharp P. R., Astruc D., Schrock R. R.//J. Organometal. Chem. 1979. V. 182. P. 477.
98. Tolman C. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. N 10. P. 2596.
99. Tolman C. A., Reuter D. W., Seidel W. C.//J. Organometal. Chem. 1976. V. 117. P. 30.
100. Имянитов Н. С.//Координац. химия. 1985. Т. 11. № 8. С. 1041.
101. Имянитов Н. С.//Там же. 1985. Т. 11. № 9. С. 1171.
102. Tolman C. A., Seidel W. G., Gosser L. W.//J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 53.
103. Имянитов Н. С.//Координац. химия. 1986. Т. 12. № 2. С. 161.
104. Имянитов Н. С.//Журн. орган. химии. 1987. Т. 23. № 5. С. 916.
105. Имянитов Н. С., Шмелев Г. И.//Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. № 10. С. 2161.
106. Gallo R.//Progress in physical organic chemistry. N. Y.: Wiley, 1983. V. 14. P. 115.
107. Домрачев Г. А., Захаров Л. Н., Шевелев Ю. А.//Успехи химии. 1985. Т. 54. С. 1260.
108. Захаров Л. Н., Домрачев Г. А., Стручков Ю. Т.//Журн. структур. химии. 1983. Т. 24. № 3. С. 75.
109. Titova S. N., Bychkov V. T. et al.//Inorg. chim. acta. 1981. V. 50. N 1. P. 71.
110. Лобковский Э. Б.//Журн. структур. химии. 1983. Т. 24. № 2. С. 66.
111. Lobkovsky E. B.//J. Organometal. Chem. 1984. V. 277. N 1. P. 53.
112. Лобковский Э. Б., Чехлов А. Н., Левичева М. Д., Титов Л. В.//Координац. химия. 1988. Т. 14. № 4. С. 543.
113. Bagnall K. W., Xing-Fu Li.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982. N 7. P. 1365.
114. Xing-Fu Li, Eggers S., Korf U. et al.//Inorg. chim. acta. 1985. V. 100. N 1. P. 183.
115. Xing-Fu Li, Ying-Ting Xu, Xi-Zhang Feng.//Ibid. 1986. V. 116. N 1. P. 75.
116. Xing-Fu Li, Xi-Zhang Feng, Ying-Ting Xu et al.//Ibid. 1986. V. 116. N 1. P. 85.
117. Xi-Zhang Feng, Ao-Ling Guo et al.//Polyhedron. 1987. V. 6. N 5. P. 1041.
118. Xing-Fu Li, Tian-Gi Shen et al.//Inorg. chim. acta. 1987. V. 129. N 2. P. 227.
119. Xing-Fu Li, Tian-Gi Shen, Ao-Ling Guo et al.//Ibid. 1987. V. 129. N 2. P. 235.
120. Xing-Fu Li, Peng-Nian Sun et al.//Ibid. 1987. N 2. V. 129. P. 245.
121. Xing-Fu Li, Ao-Ling Guo.//Ibid. 1987. V. 131. N 1. P. 129.
122. Xing-Fu Li, Ao-Ling Guo.//Ibid. 1987. V. 134. N 1. P. 143.
123. Захаров Л. Н., Домрачев Г. А., Сафьянов Ю. Н.//Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 1. С. 108.
124. Овчинников В. В., Галкин В. И. и др.//Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. № 2. С. 357.
125. Галкин В. И., Черкасов Р. А.//Реакцион. способн. орган. соед. 1981. Т. 18. № 1(65). С. 111.
126. Овчинников В. В., Гарифзянов А. Р., Торопова В. Ф., Черкасов Р. А.//Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. № 6. С. 1323.
127. Xi-Zhang Feng, Ying-Ting Xu, Peng-Nian Sun.//Can. J. Chem. 1988. V. 66. N 1. P. 109.
128. Домрачев Г. А., Захаров Л. Н., Шевелев Ю. А., Разуваев Г. А.//Журн. структур. химии. 1986. Т. 27. № 2. С. 14.

Физико-химический институт им. А. В. Богатского АН УССР, Одесса