

УДК 541.49; 541.63

© 1990 г.

## ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

*Курбанов А. А., Пономарева Т. М., Даванков В. А.*

В настоящем обзоре систематизированы сведения, появившиеся за последние 15 лет в области энантиоселективности образования и превращений кинетически инертных и кинетически лабильных комплексов. Основное внимание уделено хиральной дискриминации лигандов, обменивающихся во внутренней или внешней координационных сферах комплексов. Наличие энантиоселективных явлений отмечено и в превращениях координационных соединений, происходящих без обмена лигандов, в частности, в фотохимических процессах. Показано многообразие форм проявления энантиоселективности и описаны методы ее изучения.

Библиография — 223 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	258
II. Энантиоселективные явления, сопровождающие обмен лигандов во внутренней координационной сфере кинетически инертных комплексов	258
III. Энантиоселективные явления, сопровождающие обмен лигандов во внутренней координационной сфере кинетически лабильных комплексов	263
IV. Энантиоселективные эффекты в кинетически инертных и кинетически лабильных координационных соединениях, сопровождающие внешнесферный обмен лигандов	268
V. Энантиоселективные эффекты в превращениях координационных соединений, происходящих без обмена лигандов	273

### I. ВВЕДЕНИЕ

Энантиоселективные эффекты можно встретить в самых разных областях химии и биохимии: это и энантиоселективное действие ферментов на рацемические субстраты, энантиоселективная полимеризация хиральных мономеров, фотохимические процессы с участием циркулярно-поляризованного света и т. д. Разнообразие областей, где изучаются превращения энантиомеров привело к тому, что до настоящего времени единой стереохимической терминологии относительно селективных и специфических процессов так и не сложилось. Предлагаемый литературный обзор содержит материал, отбор которого проведен в соответствии с тем определением энантиоселективности, которое было дано нами в первом нашем обзоре [2], посвященном этому вопросу: энантиоселективными являются процессы, в которые из двух энантиомеров, присутствующих в системе, преимущественно вовлекается один. Естественно, что подобная дискриминация может осуществляться только при взаимодействии с каким-либо хиральным реагентом (дискриминатором, селектором), поэтому, в общем случае, энантиоселективность — есть различие во взаимодействии двух энантиомеров с какой-либо третьей хиральной структурой [1, 2].

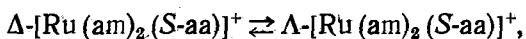
### II. ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЯВЛЕНИЯ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕ ОБМЕН ЛИГАНДОВ ВО ВНУТРЕННЕЙ КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЕ КИНЕТИЧЕСКИ ИНЕРТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Энантиоселективные процессы, сопровождающие обмен лигандов во внутренней координационной сфере кинетически инертных комплексов, были обнаружены в координационной химии одними из первых. Наи-

более интенсивные исследования этих процессов приходится на конец 1960-х — начало 1970-х годов. Энантиоселективность в кинетически инертных системах может иметь как кинетическую, так и термодинамическую природу, и во многих случаях разделение вкладов этих эффектов представляет нелегкую задачу. Полагают, что установление равновесия между возможными изомерами инертного комплекса катализируется добавлением активированного угля, и этот прием часто используют для достижения «термодинамической» энантиоселективности.

Татехата [3] изучил образование комплексов  $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{S-aa})]^{2+}$  ( $\text{phen}$  — фенантролин,  $\text{aa}$  — аминокислота) исходя из рацемического  $\Delta, \Lambda$ -*цис*- $[\text{Co}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]^+$  и S-аминокислот (изучены Ala, Leu, Ile, Val, Phe). Образующиеся диастереомерные комплексы были разделены хроматографией на сефадексе. Определено соотношение их  $\Delta$ - и  $\Lambda$ -изомеров. В изученных системах преимущественно образуется  $\Lambda$ -изомер, причем энантиоселективность значительно возрастает с увеличением разветвления  $\alpha$ -алкильного заместителя аминокислоты. Изучив спектры ПМР комплексов, Татехата [3] установил, что аминокислота в  $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{S-aa})]^{2+}$  характеризуется экваториальным расположением  $\alpha$ -алкильного заместителя. Возникновение энантиоселективности объяснено, как результат различной интенсивности несвязанных взаимодействий  $\alpha$ -алкильного радикала аминокислоты с ароматическими лигандами в  $\Delta$ - и  $\Lambda$ -структурах.

Багг и Вильямс в серии работ [4—11] изучили аналогичные реакции для рацемических комплексов рутения  $\Delta, \Lambda$ - $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]$  или  $\Delta, \Lambda$ - $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ , где  $\text{bipy}$  — бипиридил, и поскольку реакция проводилась с избытком S-аминокислоты, то никакой энантиоселективности обнаружено не было. Однако позже авторы определили константы равновесия изомеризации типа:



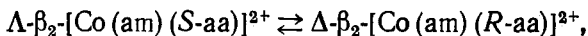
где  $\text{am}$  —  $\text{bipy}$  или  $\text{phen}$ . Константы оказались отличными от единицы. Для S-Phe, S-Tyr, S-His и S-Pro более стабилен  $\Lambda$ -диастереомер [5]. На первый взгляд эти данные не имеют отношения к энантиоселективности. Но из них следует, что если бы авторы использовали недостаток S-аминокислоты, то при достижении термодинамического равновесия с S-Trp, S-Phe, S-Tyr, S-His и S-Pro в реакцию преимущественно вовлекался бы  $\Lambda$ -изомер исходного рацемического комплекса. Для S-Glu, S-Ala, S-Ser наблюдалась бы обратная картина.

В серии работ японских авторов [12—17] были изучены энантиоселективность и энантиоспецифичность процессов образования тетраминных комплексов кобальта. Координация хиральных тетраминов протекает стереоспецифично и образуется, в основном, *цис*- $\beta$ -изомер, причем его абсолютная конфигурация однозначно (энантиоспецифичность 100%) определяется оптической конфигурацией тетрамина. Для изученных тетраминов: 3(S),8(S)-Me<sub>2</sub>-trien, 5(R)-Me-trien, 2(S),10(S)-Me<sub>2</sub>-trien, 3(S),9(S)-Me<sub>2</sub>-trien, 1(R),2(R)-baetchxn, где *trien* — 1,4,7-триазагептан, *baetchxn* — N,N'-*бис*-( $\beta$ -аминоэтил)диаминоциклогексан, оптическая конфигурация комплекса кобальта была найдена как  $\Lambda$  [13, 14]. Когда этот комплекс координирует на оставшиеся два свободных координационных места молекулу аминокислоты с образованием  $[\text{Co}(\text{am})(\text{aa})]^{2+}$ , то координация опять протекает стереоспецифично с образованием преимущественно  $\Lambda$ - $\beta_2$ -структуры.

В том случае, если аминокислота имеет N-алкильный заместитель (а наиболее широко был изучен N-Me-Ala), то в комплексе у такого аминокислотного фрагмента будет два асимметрических центра: атом углерода, конфигурация которого определена конфигурацией аминокислоты, и атом азота, который становится асимметрическим при координации. Для большинства изученных систем координация атома азота (R)-аминокислоты протекает неэнантиоспецифично и соответствующие диастереомеры находятся в равновесии (которое быстро устанавливается даже при pH 7) в равных количествах. Только в случае 3(S),8(S)-Me<sub>2</sub>-trien

и N-Me-Ala соотношение диастереомеров с R и S конфигурациями атомов N составляет 3:1. Наротив, у комплексов с (S)-аминокислотами координация атома N осуществляется со 100%-ной энантиоспецифичностью и образуется только (R)-диастереомер. Было также показано, что соотношение между диастереомерами (по атому N) не зависит от pH среды, поскольку равновесие достигается и в нейтральном растворе [16].

В то же время, в щелочном растворе происходит рацемизация углеродного асимметрического центра аминокислотного фрагмента, что приводит к установлению равновесия:



где R и S обозначают конфигурацию атома C аминокислоты. Авторы [17] определили соотношение соответствующих диастереомеров в равновесном растворе. Эти результаты, точно так же, как и приведенные выше данные для комплексов Ru, характеризуют уже не только энантиоспецифичность процесса образования комплексов, но и энантиоселективность реакции:



Энантиоселективность этой реакции зависит как от типа амина, так и от строения аминокислоты. Особенно большое влияние оказывает введение N-алкильного заместителя, а также способность  $\alpha$ -алкильного заместителя аминокислоты к образованию водородных связей с атомами азота тетрамина. Причину возникновения энантиоселективности авторы видят в различии у диастереомеров несвязанных взаимодействий как межлигандной, так и внутрелигандной природы. Были выполнены конформационные расчеты для определения наиболее устойчивых конформаций некоторых комплексов [15]. Согласно этим расчетам,  $\{\text{Co}[2(\text{S}), 10(\text{S})\text{-Me}_2\text{-tet}]_2(\text{R-Ala})\}^{2+}$ , где tet — 1,4,7,10-тетраазадекан, не отличается по энергии от  $\{\text{Co}[2(\text{S}), 10(\text{S})\text{-Me}_2\text{-tet}](\text{S-Ala})\}^{2+}$ , а  $[\text{Co}(\text{S}, \text{S-pyht})(\text{S-Ala})]^{2+}$ , где pyht — 1,7-бис-(2-пирролидил)-2,6-дизагептан, на 3,15 кДж/моль стабильнее, чем  $[\text{Co}(\text{S}, \text{S-pyht})(\text{R-Ala})]^{2+}$ . Последняя величина довольно близка к различию в энергиях диастереомеров (3,95 кДж/моль), найденному экспериментально. В то же время, для первой системы экспериментально была найдена величина 1,72 кДж/моль в пользу диастереомера с S-Ala.

Позже авторы [16] провели более подробный конформационный анализ для комплексов  $[\text{Co(am)}(\text{R-или S-N-Me-Ala})]^{2+}$ , с учетом вклада от асимметрического атома азота, и получили значения конформационной энергии, достаточно хорошо согласующиеся с экспериментальными величинами. Это указывает на правильность выбранной модели, из которой следует, что основной вклад в возникновение энантиоселективности у этой системы вносят искажения торсионных и валентных углов вследствие несвязанных межлигандных взаимодействий. Изученная японскими авторами [12–17] система показывает не очень большое различие в энергиях конформационного напряжения двух сравниваемых диастереомеров.

Аналогично Брубакер и Масира [18] при минимизации энергии несвязанных взаимодействий в комплексах кобальта с N,N'-бис-(2-циколил)-1,2-(S)-пропилендиамином и энантиомерами аланина, нашли, что различие в энергиях конформационного напряжения двух диастереомеров составляет 2,5–3,5 кДж/моль и в равновесном растворе удастся обнаружить обе диастереомерные формы комплекса.

Поиск высокоселективных систем является одним из направлений исследований в области стереохимии координационных соединений. Большого успеха в этом направлении добилась группа японских исследователей во главе с Фудзии [19–26]. Авторы изучили разнوليгандные комплексы кобальта с основаниями Шиффа и аминокислотами типа  $[\text{Co}(\text{ШО})(\text{aa})]$ , где ШО — бис-(салицилиденимино)этилен ( $\text{sal}_2\text{en}$ ) и его метильное производное ( $\text{Me-sal}_2\text{en}$ ) или бис-(2-оксинафтилиденимино)этилен ( $\text{bsal}_2\text{en}$ ). Эти ШО координируются стереоспецифично с ато-

мом Со, образуя исключительно *цис*- $\beta_2$ -структуру [19]. Дальнейшее взаимодействие комплексов  $[\text{Co}(\text{sal}_2\text{en})]^+$  или  $[\text{Co}(\text{Me-sal}_2\text{en})]^+$  с S-аминокислотой (реакция проводится до достижения термодинамического равновесия) приводит к образованию двух диастереомеров в неравных соотношениях: оно колеблется от 1,5 для S-Ala до 17 для S-Trp в пользу  $(-)$ <sub>435</sub>-диастереомера [20]. Справедливо полагая, что если в реакцию вводить рацемическую аминокислоту и оптически активный комплекс, то можно достигнуть разделения рацемата, Фуджини и сотр. [21, 22] применили в этой реакции энантиоспецифически координирующий лиганд (1S,2S)-N,N'-1,2-циклогексан-бис-(салицилиденимин) ( $\text{sal}_2\text{chxn}$ ), который образует комплексы исключительно  $\Lambda$ - $\beta_2$ -структуры. При этом ими была достигнута следующая степень энантиомерного обогащения оставшейся в избытке аминокислоты: Ala 6–8% (R), Leu 6–8% (R), Met 6–8% (R), Ser 10–12% (R), Thr 27–30% (R), Asp 16–18% (R), Glu 6–8% (R), Phe 39–31% (R), Trp 41–43% (R), Pro 48–50% (S). Полученные результаты достаточно хорошо согласуются с данными по определению термодинамической энантиоселективности у этих же комплексов в растворе диметилформамид: вода (1:4) [23], где более устойчивой оказалась структура, содержащая S-энантиомер аминокислоты (изучены Ala, Val, Leu, Phe, Trp). Таким образом,  $\Lambda$ -комплекс предпочтительно включал S-аминокислоту. Исключение составлял только пролин, R-энантиомер которого оказывался более активным.

В связи с этим система  $[\text{Co}(\text{Me-sal}_2\text{en})(\text{S-Pro})]$  была изучена более подробно [24]. Было найдено, что если исходить из S-пролина и  $[\text{Co}(\text{Me-sal}_2\text{en})]^+$ , то сначала образуется менее стабильный диастереомер, имеющий отрицательное вращение при 435 нм, но в дальнейшем он постепенно переходит в  $(+)$ <sub>435</sub>-диастереомер. Константа скорости изомеризации  $k$  равна  $7,95 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  [24], и, согласно спектрам ПМР, в конечном растворе присутствует только один изомер. Аналогичная трансформация была найдена впоследствии также для  $[\text{Co}(\text{Me-sal}_2\text{en}) \cdot (\text{S-Hyp})]$  и  $[\text{Co}(\text{Me-sal}_2\text{en})(\text{S-}a\text{-Hyp})]$ . Величина кинетической энантиоселективности, определенная по соотношению диастереомеров  $(-)$ <sub>435</sub>/ $(+)$ <sub>435</sub> в начальный момент времени, была у этих комплексов ниже (56% для S-Hyp и 23% для S-*a*-Hyp), чем для пролина (87%) [25]. Однако и здесь точно также, как и в случае пролина, наблюдается постепенный переход в более устойчивый  $(+)$ <sub>435</sub>-диастереомер.

В дальнейшем авторам [26] удалось найти систему, где кинетическая энантиоселективность наблюдается и у других аминокислот, в частности у валина и изолейцина. Таким свойством обладали комплексы  $[\text{Co}(\text{bsal}_2\text{en})]^+$ . Отмечено сильное влияние растворителя на соотношение диастереомерных структур в растворе.

Очень большое воздействие на величину энантиоселективности оказывает N-алкильный заместитель в аминокислотном фрагменте комплекса. Так, если комплекс  $[\text{Co}(\text{Me-sal}_2\text{en})]^+$  вводить в реакцию не с S-аланином (соотношение  $\Lambda/\Delta \approx 2$ ), а с его N-метильным производным, то содержание  $\Lambda$ -изомера составляет в равновесной смеси уже 93%, а для N-бензильного производного — 100% [19]. Соответственно, если использовать  $\Lambda$ -*цис*- $\beta_2$ - $[\text{Co}(\text{S,S-sal}_2\text{chxn})]^+$ , то рацемический N-бензилаланин реагирует почти на 100% энантиоселективно, оставляя не прореагировавшим R-энантиомер. Из соотношения образующихся комплексов для системы  $[\text{Co}(\text{Me-sal}_2\text{en})(\text{R- или S-N-Bzl-Ala})]$  была установлена следующая относительная стабильность диастереомерных комплексов (приводится конфигурация комплекса, конфигурация атома N в молекуле аминокислоты, конфигурация аминокислоты):  $\Lambda(\text{S,S})=19,5$ ;  $\Delta(\text{R,S})=11,3$ ;  $\Delta(\text{S,S})=8,2$ ;  $\Lambda(\text{R,S})=0$  кДж/моль. Это соответствует следующему соотношению  $\Lambda(\text{R,S})/\Delta(\text{S,S})$  диастереомеров при равновесии 96,5:3,5 [11]. Для сравнения укажем, что в случае приведенной выше системы  $\{\text{Co}[3(\text{S}),8(\text{S})\text{-Me}_2\text{-trien}](\text{N-Me-Ala})\}^{2+}$  в равновесии находятся три комплекса  $\Lambda(\text{R,S})$ ;  $\Delta(\text{S,S})$ ;  $\Delta(\text{R,S})$  в соотношении

60:20:20, что соответствует значительно меньшей селективности системы.

Высокая энантиоселективность образования комплексов на основе квадридентатных ШО, была подтверждена также Окавой [27]. Им были синтезированы комплексы кобальта с ШО, полученными из 1,2-диаминопропана или *транс*-1,2-диаминоциклогексана и 1(*S*)-ментилокси-3-бензолацетона. Если в реакцию вводится ШО, полученное из рацемического диамина, то образуется исключительно  $\Lambda$ -*цис*- $\beta_1$ -структура комплекса, содержащая только *R*-пропилидендиаминовый или *S*-циклогександиаминовый фрагменты.

Столь же высокая энантиоселективность обнаружена у комплексов кобальта с триметилен-*бис*-(пирролидин-2-карбоновой кислотой) [28]. Этот лиганд координируется энантио- и стереоспецифично, давая  $\Lambda$ -несимметричную структуру. Дальнейшее взаимодействие этого комплекса с *R,S*-пролином или *R,S*-пипеколиновой кислотой приводит к образованию гетеролигандного комплекса, содержащего только *R*-энантиомеры аминокислот.

Большинство из представленных выше работ имели предметом своего исследования октаэдрические комплексы трехвалентного кобальта, которые были и остаются излюбленным объектом в стереохимических исследованиях. В то же время другие кинетически инертные комплексы, и особенно другие координационные полиэдры, в плане энантиоселективности остаются почти не изученными. Несомненно, чрезвычайно интересной в этом плане оказалась работа Пайпа и Стефана [29, 30] по изучению плоскоквадратных комплексов платины. Комплексы такой стереохимии считались неблагоприятными объектами для изучения энантиоселективности. Поскольку лиганды в этих структурах расположены существенно дальше друг от друга, чем в октаэдрических комплексах, то возникновение межлигандных взаимодействий — основы энантиоселективности — представлялось маловероятным. Однако данная работа опровергла эти предсказания: комплексы платины, содержавшие хиральный дифосфиновый лиганд, метильную группу и атом хлора, в реакции с рацемическим моноамином или монофосфином давали диастереомеры в соотношении, нередко отличающемся от 1:1, что свидетельствовало об энантиоселективном протекании реакции.

Равным образом для реакции  $\text{транс-}\{\text{Pt}(\text{Cl}_2)(\text{SR}_2)[(\text{R}, \text{S})\text{-Val-OMe}]\}$  с *R*- или *S*-фенилэтиламином японские исследователи [31] нашли довольно заметные различия в константах равновесия, которые указывают на предпочтительность замещения фенилэтиламином аминокислотного лиганда, принадлежащего к противоположному конфигурационному ряду, чем сам амин.

Следует отметить также работы по изучению энантиоселективности в реакциях металлоорганических соединений. Хотя исследования по получению диастереомерных металлоорганических соединений были начаты очень давно (см. например, [32] и ссылки там), вопрос о соотношении концентраций образующихся диастереомеров или соотношений скоростей их образования, как правило, не ставился. В работах [33–35] показано, что  $[\text{Fe}(\text{CO})_5(1\text{-}5\eta\text{-}2\text{-MeOC}_6\text{H}_5)]^+$  реагирует с оптически активными фосфинами [33, 34] или фенилэтиламином [35] с проявлением как кинетической, так и термодинамической энантиоселективности. Пирсон и Юон [36] сообщили, что реакция диенильных комплексов железа типа  $(\eta^4\text{-COD})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{OEt})_3)_2$  с оптически активными енолятами, стабилизированными сульфоксимином, протекает энантиоселективно (обогащение до 50%) и может быть использована для получения металлоорганического производного в оптически активной форме. Ими было отмечено сильное влияние природы катиона енолята на величину энантиоселективности (*Li* проявляет значительно меньшую энантиоселективность, чем *K*) [36]. В работе [37] представлена система, где энантиоселективность близка к 100%: реакция рацемического  $[\text{Mn}(\text{CO})_5(\eta^5\text{-}1\text{-N-Me}_2\text{-}2\text{-CHO-C}_6\text{H}_5)]$  с оптически активными дипептидами в присутствии ионов  $\text{Cu}^{2+}$  протекает таким образом, что

ШО образует только (—)<sub>435</sub>-энантиомер комплекса, а (+)<sub>435</sub>-изомер остается не прореагировавшим и может быть выделен из реакционной смеси экстракцией. Последующее исследование этой реакции показало, что энантиоселективность в значительной мере зависит от структуры дипептида [47]. Так для Gly-(S)-Ala соотношение диастереомерных комплексов составляет 41 : 1, но для (S)-Ala-Gly или (S)-Val-Gly оно близко к статистическому.

Совершенно неожиданно было обнаружено, что металлоорганические соединения могут являться субстратами для энзиматических реакций [39]. И, хотя энантиоселективность гидролиза (2-этоксикарбонил-бутadiен-1,3) железотрикарбонил эстеразой свиньи печени была не столь высока (оптическая чистота выделенной кислоты около 85%), дальнейшая однократная кристаллизация комплекса позволяет получить продукт с оптической чистотой >98%.

### III. ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЯВЛЕНИЯ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕ ОБМЕН ЛИГАНДОВ ВО ВНУТРЕННЕЙ КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЕ КИНЕТИЧЕСКИ ЛАБИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ

В отличие от кинетически инертных комплексов октаэдрической структуры, кинетически лабильные комплексы первоначально не привлекли большого внимания исследователей. Можно указать две основные причины, приведшие к подобному положению. Во-первых, большинство кинетически лабильных комплексов имеют плоскоквадратную или тетраэдрическую структуру координационного полиэдра, которые считались неблагоприятными для проявления энантиоселективных эффектов. Во-вторых, в отличие от кинетически инертных комплексов, где каждый диастереомер может быть выделен и охарактеризован в индивидуальном состоянии, у кинетически лабильных комплексов исследователь вынужден работать с равновесной смесью всех возможных форм, получение индивидуальных характеристик которых возможно лишь расчетным путем. Это, естественно, усложняет процесс исследования.

Возросший интерес к этому классу координационных соединений связан с развитием метода лиганднообменной хроматографии [1], который базируется на использовании энантиоселективных эффектов в лабильных системах. Уже в первых работах, выполненных Даванковым и сотр. [2], в связи с моделированием процессов лиганднообменной хроматографии, были обнаружены значительные энантиоселективные эффекты у плоскоквадратных комплексов меди(2+) с бидентатными N-алкил- $\alpha$ -аминокислотными лигандами [2]. В дальнейшем эти исследования были широко развиты в работах других ученых.

Ритсма [40] изучил бис-комплексы двухвалентных Co, Ni, Cu и Zn с N-(o-гидроксibenзил)аланином. Из приводимых им данных видно, что присоединение к металлу второго лиганда (хиральной аминокислоты) происходит энантиоселективно. В случае Co и Ni более предпочтительным оказалось образование структур, содержащих лиганды одинаковой оптической конфигурации. Ионы Co и Ni образуют комплексы октаэдрической структуры, чем автор и объясняет возникновение энантиоселективности. Напротив, у комплексов Cu (плоскоквадратная конфигурация) или Zn (тетраэдрическая конфигурация) энантиоселективность отсутствует: различие в константах устойчивости диастереомеров 0,3 логарифм. ед. отражает лишь статистическую предпочтительность мезо-структуры в сравнении с равнопарной.

В дальнейшем Ритсма [41] изучил еще ряд тридентатных аминокислотных лигандов: гистидин,  $\alpha$ -N-метилгистидин,  $\alpha$ -N,N-диметилгистидин,  $\alpha$ -N-бензилгистидин, аспарагиновая кислота, глутаминовая кислота и их комплексы с ионами Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II). Здесь энантиоселективность обнаружена уже не только для октаэдрических комплексов Co(II) и Ni(II), но и для некоторых комплексов Cu(II) и Zn(II). Более того, как показали подробные исследования комплексов меди [40], энантиоселективность в значительной степени зависит от того, протонирована ли аминокгруппа гистидина или нет: протонирова-

ние смещает энантиоселективность в сторону предпочтительного образования равнопарной структуры.

Эти результаты были в дальнейшем подтверждены Петтитом с сотр. [42]. При потенциометрическом изучении устойчивости комплексов  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$  и  $\text{VO(II)}$  с гистидином у непротонированных комплексов обнаружена энантиоселективность только для  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  и  $\text{Zn}$ , но в монопротонированных комплексах она наблюдалась также и для  $\text{Cu}$ .

Исследование гистидинов было расширено Петтитом [43] и на имидазолзамещенные производные. В тройных комплексах  $\text{M(N}^{\text{im}}\text{-замещенный гистидин)}$  ( $R$ - или  $S$ -гистидин) более предпочтительным было образование комплексов  $\text{M(R)}(S')$  для  $\text{Ni}$  и  $\text{Zn}$ . Для  $\text{Cu}$  в непротонированном комплексе энантиоселективность отсутствовала, а в монопротонированном более предпочтительным было образование структуры  $\text{M(R)}(R')$ .

Однако при изучении тройных комплексов, содержащих гистидин (или его  $\text{N}$ -замещенное производное) и бидентатные аминокислотные лиганды, были получены результаты, отличные от представленных выше: селективность здесь наблюдалась, как правило, в непротонированных комплексах, а в протонированных она отсутствовала [44–46]. Кроме того, заместители в имидазольном кольце оказывали значительно меньшее влияние на величину энантиоселективности, чем заместители у  $\alpha$ -аминогруппы. Еще более неожиданным результатом явилось то, что у аналогичных комплексов  $\text{Ni(II)}$  энантиоселективность отсутствовала [45]. Не была она обнаружена и в разнолигандных комплексах меди с гистидином, когда вторым аминокислотным лигандом являлись треонин, серин, пролин или метионин [46].

С целью выяснения механизма возникновения энантиоселективности Петтит с сотр. [45, 47, 48] предпринял потенциометрическое изучение тройных комплексов бидентатных аминокислот. В большинстве изученных систем энантиоселективность была незначительна или отсутствовала, но для системы  $\text{Cu}$ —пролин—триптофан  $\text{Cu(R)}(R')$ -структура оказалась устойчивее  $\text{Cu(R)}(R')$ -комплекса на 0,26 логарифм. ед. [45].

Для комплексов  $\text{Cu}$  с серином и треонином константы устойчивости диастереомерных структур отличаются очень мало, но зато отчетливо обнаруживается разница в энтальпии образования этих структур, определенная калориметрически [47]. Предпочтительной была  $\text{Cu(R)}(R')$ -структура. Однако ее энтальпийное преимущество полностью компенсируется энтропийным вкладом, так что свободные энергии образования мезо- и равнопарной структур становятся одинаковыми. Аналогичное соотношение энтальпийного и энтропийного вкладов в образование мезо- и равнопарной структур комплексов было обнаружено также в системе  $\text{Cu}$ — $\text{N}$ -бензилпролин [49]. Но полной компенсации вкладов в этой системе не наблюдалось и, вследствие превалирования энтропийного вклада, более предпочтительным было образование мезо-структуры. В то же время, у комплекса  $\text{Ni(II)}$  с метионином образованию мезо-структуры благоприятствуют и энтальпийный и энтропийный вклады, она оказывается на 2,72 кДж/моль стабильнее равнопарной структуры [48].

С совершенствованием техники расчета констант устойчивости комплексов и методов исследования равновесных систем, исследователи вновь и вновь обращаются к изучению комплексов меди(II) с бифункциональными  $\alpha$ -аминокислотными лигандами, пытаясь обнаружить энантиоселективность в этой простейшей системе. Так, Олин и сотр. [50–52] вновь изучили образование комплексов с оптически активными и рацемическими лигандами для следующих  $\alpha$ -аминокислот: валина [50], пролина, серина, треонина, тирозина [51], аспарагиновой кислоты [52]. В большинстве систем, в согласии с данными более ранних исследований [2], никакой энантиоселективности обнаружено не было,

но для комплексов валина и тирозина удалось обнаружить небольшую энантиоселективность. В случае валина более предпочтительна равнопарная структура ( $\lg \beta_2^{RR}=14,698$ ,  $\lg \beta_2^{SS}=14,699$ ,  $\lg \beta_2^{RS}=14,690$ ), а в случае тирозина — мезо-структура ( $\lg \beta_2^{RR}=14,355$ ,  $\lg \beta_2^{RS}=14,360$ ). Однако наблюдаемые различия здесь скорее всего укладываются в пределы ошибок при определении констант.

Значительно более надежно энантиоселективность была зарегистрирована при изучении гетеролигандных комплексов пролина с рядом других бидентатных аминокислотных лигандов [53], где более предпочтительным оказывается образование  $\text{Cu}(S)(S')$ -структуры. Как отмечалось выше [45], энантиоселективность такого же знака была обнаружена и у гетеролигандного комплекса меди(II) с пролином и триптофаном, что позволяет говорить о типичности этого явления в комплексах пролина. С этой точки зрения, и это отмечают сами авторы [53], вызывает удивление тот факт, что в гомолигандном бис-комплексе пролина с  $\text{Cu(II)}$  энантиоселективность отсутствует.

Японские исследователи [54–56] пытались обнаружить энантиоселективность в комплексах меди, содержащих аминокислоты с функциональными группами, несущими различные электрические заряды или образующими между собой водородную связь. Предполагалось, что в одной из диастереомерных структур комплекса взаимодействия между функциональными группами будут осуществляться легче, чем в другой. Были изучены системы медь(II) — (аспарагиновая кислота или глутаминовая кислота) — (лизин, орнитин или аспарагин) [54], медь(II) — (гистидин) — (аспарагин, гомосерин, глутамин, цитрулин, серин, треонин, аланин, валин) [55, 56], но никакой энантиоселективности обнаружено не было. Наблюдавшееся же разделение энантиомеров аминокислот при кристаллизации тройных комплексов [57–59], вероятно, связано с энантиоселективностью процесса кристаллизации диастереомерных солей, что известно еще со времен Пастера.

Следует отметить, что в работах других авторов [60, 61] в системе тройных комплексов, содержащих гистидин и аминокислотный лиганд, энантиоселективность все же была обнаружена. Для диаминокарбоновых лигандов более предпочтительным было образование комплексов, содержащих лиганды одного конфигурационного ряда [60], а для комплекса  $\text{Zn}(\text{гистидин})(\text{треонин})$  более устойчивой была форма  $\text{Zn}(S\text{-His})(R\text{-Thr})$  [61].

Ангеличи и сотр. [62] изучили энантиоселективность в комплексах  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Zn(II)}$  с  $\beta$ -(2-пиридил)- $\alpha$ -аланином и  $\beta$ -(6-метил-2-пиридил)- $\alpha$ -аланином, рассматривая их как аналоги гистидинового лиганда. Они обнаружили, что для  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  и  $\text{Zn(II)}$  более предпочтительным является образование мезо-структур (различие в константах устойчивости диастереомеров достигает почти 1 логарифм. ед.), а для  $\text{Cu}$ , как и в случае гистидина, энантиоселективность отсутствует. Авторы также показали, что введение метильного заместителя в пиридиновый фрагмент молекулы лиганда снижает различие в устойчивости диастереомерных форм комплексов. Этот эффект они объясняют уменьшением координационной способности 6-метилзамещенного пиридина в сравнении с незамещенным лигандом.

Не было обнаружено заметной селективности и в образовании разнолигандных комплексов меди(II) с N-карбоксиметил- $\beta$ -(2-пиридил)-S- $\alpha$ -аланином и валином. В то же время в тройных комплексах никеля с пиридильным лигандом для целого ряда аминокислот наблюдались заметные различия в устойчивости диастереомеров (соотношение  $\lg K_2^{RS} - \lg K_2^{SS}$  для Ala составляет 0,25; для Ser — 0,21; для Val — 0,56; для Phe — 0,26) [63]. Различное поведение комплексов меди и никеля было объяснено различной структурой координационного полиэдра у этих металлов — плоский квадрат у  $\text{Cu(II)}$  и октаэдр у  $\text{Ni(II)}$ .

Энантиоселективное образование комплексов часто влияет на ход процессов, происходящих в координационных соединениях. Китагава

и сотр. [64] описали никелевые комплексы с 1,2-бис-[2(S)-2-аминометил-1-пирролидинил]этаном и его N-метильным аналогом, обладающие способностью энантиоселективно катализировать гидролиз метиловых эфиров  $\alpha$ -аминокислот. Одновременно эти комплексы обладали способностью энантиоселективно координировать аминокислотные лиганды, причем в случае незамещенного лиганда более прочно связывались R-энантиомеры аланина и валина, а в случае N-метильного производного — S-энантиомеры этих же аминокислот, а также пролина [64, 65]. Авторы [64, 65] отмечают, что наблюдается прямая корреляция между энантиоселективностью координации аминокислотных лигандов и энантиоселективностью гидролиза их метиловых эфиров. Близкий механизм проявления энантиоселективности наблюдался и для медного комплекса 2-[гексадецил-N,N-(2-гидроксипропил)аминометил]пиридина [66]. Мицеллы, образованные этим комплексом, использовались в качестве катализатора гидролиза *n*-нитрофениловых эфиров аминокислот. Как утверждают авторы, благодаря использованию мицелл им удалось достичь более чем 10-кратного различия в скоростях гидролиза энантиомеров.

В ряде работ [1, 67—86, 90—95] изучение энантиоселективных эффектов проводилось непосредственно в связи с применением метода лигандообменной хроматографии: авторы пытались установить связь между величиной энантиоселективности образования модельных комплексов в растворе и порядком выхода энантиомеров при лигандообменной хроматографии соответствующих рацематов на хиральном сорбенте. Первые такие исследования были проведены Даванковым и сотр. [1] на примере медных комплексов N-бензилпролина, которые моделировали координационные соединения, образующиеся в фазе сорбента, полученного на основе хлорметилированной полистирольной матрицы и пролина. В дальнейшем Кургановым и соавт. [67—73] было изучено большое число гомо- и гетеролигандных координационных соединений меди с лигандами  $\alpha$ -аминокислотного [67—70], 1,2-диаминового [71, 72] и 1,3-дикарбонильного типов [73], и показано наличие энантиоселективности в ряде систем. В том числе впервые она была обнаружена у комплексов, содержавших лиганды диаминового типа.

Большое внимание в работах Курганова и соавт. [67—83] было уделено механизму возникновения энантиоселективности. С этой целью были подробно изучены спектры циркулярного дихроизма рассматриваемых координационных систем [67, 73—80], установлена молекулярная структура ряда модельных комплексов [81, 82], проведен конформационный анализ системы комплексов меди с аланином и его N-метильными производными [83]. Из конформационных расчетов [83] следует, что в равновесном растворе, по мере введения метильных заместителей к атому азота в молекуле лиганда, увеличивается доля комплексов, имеющих *транс*-строение хелатного узла, и уменьшается доля *цис*-структур, так что для N,N-диметилаланина последние могут не приниматься во внимание. Одновременно возрастает различие в конформационной энергии соответствующих диастереомерных форм комплексов в пользу структуры, содержащей лиганды одного конфигурационного ряда. Эти результаты хорошо согласуются с данными кристаллографических исследований, где для незамещенных лигандов (аминокислоты или диамины) были обнаружены как *транс*-, так и *цис*-структуры, но для N-алкильных производных все изученные структуры принадлежали к *транс*-ряду [81, 82]. В то же время расчетные данные должны быть дополнены данными об энтропийной составляющей свободной энергии, ведь, как отмечалось выше, энтальпия (одной из составных частей которой является конформационная энергия) и энтропия часто дают противоположные вклады в суммарный энантиоселективный эффект.

Подобные расчеты были выполнены Симеоном и сотр. [84—86] для широкого набора конформеров комплексов меди(II) с N,N-диметилвалином или N,N-диметиллейцином (рассматривалось лишь *транс*-строение хелатного узла). По их данным каждое хелатное кольцо (напри-

мер, N,N-диметилвалин) имеет шесть локальных минимумов конформационной энергии, один из которых значительно ( $\approx 10$  кДж/моль) отстоит от всех остальных (эта конформация близка к той, которая использовалась и в расчетах комплексов N,N-диметилаланина [83]). Если хелатные кольца рассматривать как независимые, то медный бис-комплекс такого лиганда может существовать в виде 21 конформера, из которых лишь три показывают заметную энантиоселективность, причем все три содержат отмеченную выше минимальную по энергии конформацию, по крайней мере, для одного из хелатных колец. Максимальная энантиоселективность наблюдается для конформеров, у которых оба кольца находятся в этой выгодной конформации. Однако, если для комплекса, содержащего *R,S*-лиганды, 98% конформеров принадлежат именно к этому типу, то у комплексов с *R,R*-лигандами такой конформацией обладают только 70% комплексов, так как конформационный набор у них существенно шире, чем у комплексов с *R,S*-лигандами. Это несколько снижает энантиоселективность предпочтительного образования мезо-структуры.

Детальный анализ строения комплексов и равновесий, реализующихся в растворах, позволил в дальнейшем Даванкову и сотр. [87] сформулировать ряд общих закономерностей возникновения энантиоселективности в комплексах плоскоквадратной структуры с бидентатными органическими лигандами. В то же время было показано отсутствие однозначной корреляции между энантиоселективностью комплексообразования в растворе и энантиоселективностью разделения энантиомеров лигандообменной хроматографией в родственных системах. Причина этого, как оказалось, заключается в том, что активную роль в определении энантиоселективности хроматографического разделения играют взаимодействия комплексов с ахиральной стационарной хроматографической фазой [88]. Это следует уже из такого наглядного примера, как обращение знака энантиоселективности хроматографической системы, содержащей одни и те же хиральный разделяющий реагент и разделяемые энантиомеры, при простом изменении природы ахиральной стационарной фазы [88]. Более того, оказалось, что хроматографическое разделение энантиомеров возможно лишь в том случае, если энантиоселективность образования комплексов с хиральным селектором в растворе и на поверхности стационарной фазы различны по величине (или, еще лучше, по знаку) [89].

В более ранних работах [90–95] предполагалось, что между энантиоселективностью образования модельных комплексов в растворе и энантиоселективностью хроматографической системы должна существовать корреляция. Так, Тсушида и сотр. [90] сравнивали энантиоселективность комплексообразования в системе Cu(II)—(N-бензил-S-лейцин)—(аланин, валин или лейцин) с разделением энантиомеров этих аминокислот на хиральном сорбенте, полученном при реакции S-лейцина с хлорметилированным сополимером стирола и дивинилбензола. Французские исследователи [91–95] рассматривали системы комплексов, которые моделировали сорбенты, полученные при реакции S-пролина с хлорметилполистиролом [91, 92], или полиакриламидом [93, 94] и S-фенилаланина с сульфохлсрированным полистиролом [95]. В ряде случаев было получено качественное согласие между порядком выхода энантиомеров из хроматографической колонки и энантиоселективностью образования комплексов в модельных системах. Там же, где оно отсутствовало, авторы подозревали неадекватность используемых моделей. На самом деле модель и не может быть адекватной, если она не передает важные адсорбционные взаимодействия диастереомерных комплексов с ахиральной поверхностью или матрицей сорбента [88, 89].

Существенно меньше, чем для аминокислотных лигандов, изучена энантиоселективность в лабильных комплексах с лигандами других типов. Петтит и Сваш [96] изучили энантиоселективность комплексообразования  $[VO]^{2+}$  с винной кислотой ( $\text{tartH}_2$ ). Они обнаружили в этой системе довольно большое число полиядерных структур, из которых

только для  $[\text{VO}]_2(\text{tart})_2(\text{OH})_4$  обнаружено заметное различие в константах стабильности комплексов с рацемическим и оптически активным лигандами. Более стабильной оказывается структура, содержащая два лиганда противоположной оптической конфигурации.

Такое же соотношение стабильностей диастереомерных структур комплексов найдено для координационных соединений  $\text{Cu}(\text{II})$  с винной кислотой [97]. Здесь комплекс  $\text{Cu}(l\text{-tart})(d\text{-tart})$  примерно в два раза устойчивее комплекса  $\text{Cu}(l\text{-tart})_2$ . В то же время для гидроксокомплексов, присутствующих в системе, энантиоселективность незначительна, а для полиядерных структур состава  $\text{Cu}_2(\text{tart})_2$  более стабильны равнопарные структуры, причем различие в константах стабильности настолько велико ( $4,10^8$  и  $0,2,10^8$ ), что в равновесном растворе рацемического лиганда комплексы состава  $\text{Cu}_2(l\text{-tart})(d\text{-tart})$  практически отсутствуют (менее 1%).

Французские исследователи [98] обнаружили энантиоселективность при образовании гетеролигандных комплексов меди(II) с  $\text{N,N}'$ -диметилтартрамидом и миндальной кислотой: здесь более прочным оказался комплекс, содержащий амид  $d$ -винной кислоты и  $l$ -миндальную кислоту ( $\lg \beta_{111} = 17,78$ ). Константа устойчивости комплекса, содержащего амид  $d$ -винной кислоты и  $d$ -миндальную кислоту, была на 0,72 логарифм. ед. ниже.

Причины возникновения энантиоселективности в описанных системах, изобилующих большим числом разнообразных полиядерных форм, были рассмотрены Тапскоттом [99]. Им же дан обзор [100] работ по комплексам винной кислоты, в котором содержится раздел, посвященный энантиоселективности, и обсуждена термодинамика реакции диспропорционирования комплексов  $(\text{VO})_2(l\text{-tart})_2(\text{OH})_4$  и  $(\text{VO})_2(d\text{-tart})_2 \cdot (\text{OH})_4$  до  $(\text{VO})_2(l\text{-tart})(d\text{-tart})(\text{OH})_4$  [101]. Энтальпия этой реакции равна 1,46 ккал/моль, что свидетельствует о большей прочности мезо-структуры, содержание которой в равновесном растворе составляет не менее 96%, по сравнению с равнопарной.

Изучена энантиоселективность образования комплексов гадолиния и диспрозия с аналогом винной кислоты —  $\alpha$ -оксиянтарной кислотой [102]. Константа устойчивости комплекса с оптически активным лигандом меньше, чем константа устойчивости комплекса с рацемической оксиянтарной кислотой. Энантиоселективность наблюдается здесь при образовании как *бис*-, так и *трис*-комплексов.

В противоположность  $\alpha$ -оксиянтарной кислоте, *O*-фосфосерин не показал заметной энантиоселективности при комплексообразовании с  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$  или  $\text{Cu}(\text{II})$ , но для  $\text{Zn}(\text{II})$  равнопарная структура оказалась устойчивее мезо-структуры (на 0,28 логарифм. ед.) [103]. Обнаружена [104] энантиоселективность при координации гистидина с комплексом триаква-трибензо[ $b,f,j$ ][1.5.9]триазациклодецилникелем(II). Соответствующие константы образования тройных комплексов для *S*-His и *R*-His равны 7,26 и 7,42. Используя это различие в устойчивости гетеролигандных комплексов, авторы смогли разделить на оптические изомеры исходный голигандный комплекс и использовать его в дальнейшем для разделения рацематов ряда других аминокислот. Однако в последнем случае успешное разделение достигается только при использовании двух-трех перекристаллизаций гетеролигандных комплексов и, поэтому, вопрос о наличии у них энантиоселективности нельзя считать окончательно решенным.

#### IV. ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КИНЕТИЧЕСКИ ИНЕРТНЫХ И КИНЕТИЧЕСКИ ЛАБИЛЬНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕ ВНЕШНЕСФЕРНЫЙ ОБМЕН ЛИГАНДОВ

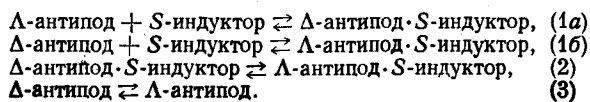
Энантиоселективные эффекты внешнесферного комплексообразования широко известны в химии координационных соединений под названием эффекта Пфейфера (ЭП) [105–107], который впервые наблюдал

это явление: изменение угла вращения (+)- $\alpha$ -бромкамфор- $\pi$ -сульфокислоты при добавлении к ее раствору рацемического комплекса  $Zn(phen)$ , [108]. С развитием хирооптических методов для изучения ЭП вместо измерения оптического вращения стала применяться спектроскопия циркулярного дихроизма.

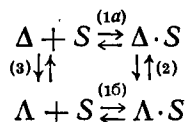
Первое объяснение ЭП было дано Двайером [109], который полагал, что при помещении рацемического соединения в оптически активную среду нарушается равновесие между энантиомерными формами в пользу одной из них. Одновременно он отмечал, что вклад в ЭП дают также ассоциаты (внешнесферные координационные соединения), включающие энантиомеры комплекса и оптически активный компонент раствора. Образующиеся ассоциаты уже не энантиомерны, а диастереомерны и, следовательно, они могут обладать неравной устойчивостью и присутствовать в растворе не в равных количествах. Более того, их молярные хирооптические свойства также уже могут не совпадать по абсолютной величине.

Еще одна причина возникновения ЭП была открыта Мезоном [110], который показал, что под влиянием хиральной среды оптически активными могут стать электронные переходы не только для рацемических комплексов (т. е. хиральных по своей природе), но и для ахиральных соединений. Этот эффект был обнаружен им на примере комплекса  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  в растворе винной кислоты. В последующем была показана широкая распространенность этого явления [111–114].

Обобщая результаты различных авторов Шиппер [107, 115] предложил рассматривать два основных механизма возникновения ЭП: ассоциативный и неассоциативный (индукционный). Последний, по существу, аналогичен механизму хиральной индукции Мезона. Ассоциативный механизм, по мнению Шиппера, включает три типа равновесий:



Первое из этих равновесий отражает образование диастереомерных ассоциатов, а второе и третье — смещение равновесия между ассоциатами или энантиомерами. Все эти равновесия осуществляются одновременно:



Этим процессам отвечают следующие константы равновесия:

$$\begin{aligned} K^{1a} &= \frac{[(\Delta \cdot S)]}{[(\Delta)][(S)]}, & K^{1b} &= \frac{[(\Lambda \cdot S)]}{[(\Lambda)][(S)]}, \\ K^2 &= \frac{[(\Delta \cdot S)]}{[(\Lambda \cdot S)]}, & K^3 &= \frac{[\Delta]}{[\Lambda]}. \end{aligned}$$

В случае кинетически лабильных комплексов равновесия устанавливаются быстро и наблюдаемый ЭП есть суммарный результат всех этих процессов. Для кинетически инертных комплексов положение осложняется медленностью установления равновесия и наличием дополнительных кинетических энантиоселективных эффектов. По достижении равновесия для всех типов координационных соединений будет соблюдаться соотношение  $K^{1b}/K^{1a} = K^3/K^2$ . Таким образом, ЭП можно охарактеризовать или различием констант устойчивости образующихся диастереомерных аддуктов или отличием константы эписмеризации образующегося аддукта от единицы (константы рацемизации энантиомеров). В последнем случае, следуя Двайеру [109], говорят о сдвиге хирального равновесия между энантиомерами в оптически активной среде.

Обычно за появлением ЭП следят по изменению хирооптических свойств системы, т. е. по изменению угла вращения или эллиптичности раствора хирального индуктора в присутствии координационного соединения. В общем случае, в соответствии с приведенной выше схемой, хирооптическое свойство равновесного раствора может быть представлено следующим образом [116]:

$$\alpha = \alpha_S [S] + \alpha_\Delta ([\Delta] - [\Lambda]) + \alpha_{\Delta \cdot S} [\Delta \cdot S] + \alpha_{\Lambda \cdot S} [\Lambda \cdot S], \quad (4)$$

где  $\alpha_S$ ,  $\alpha_\Delta$ ,  $\alpha_{\Delta \cdot S}$  и  $\alpha_{\Lambda \cdot S}$  — молярные характеристики хирооптических свойств индуктора, комплекса и аддуктов соответственно.

Анализируя уравнение (4) Огино и Кумагаи [116] пришли к выводу, что ЭП может наблюдаться даже в том случае, когда не происходит перераспределения концентраций энантиомеров (т. е.  $K^{1a} = K^{1b}$ ) или хирооптические свойства диастереомерных ассоциатов окажутся энантиомерными ( $\alpha_{\Delta \cdot S} = -\alpha_{\Lambda \cdot S}$ ). Обычно же все эти величины отличны друг от друга и наблюдаемый ЭП представляет собой изменение хирооптических свойств раствора как за счет изменения концентраций уже существовавших в растворе оптически активных компонентов, так и за счет появления новых.

Мэзон с сотр. [117] исследовал ЭП в системе рацемических комплексов  $M_3[Cr(ox)_3]$  (ox — оксалат) в оптически активных эфирах  $\alpha$ -оксикислот и нашел, что комплекс «антирацемизируется» до 70% в зависимости от типа M и конфигурации эфира. Эффект полностью уничтожается добавлением в раствор эквивалента краун-эфира. Аналогичным образом интерпретировали появление ЭП японские авторы [118, 119] для комплексов  $[Co(ox)_2(phen)]^-$  [118] или  $[Cr(ox)_3]^{3-}$  и  $[Co(phen)_3]^{3+}$  [119] в растворах хинина, хинидина, цинхонидина или их производных. Эти же авторы изучили появление ЭП в случае комплексов  $[Cr(ox)_2(phen)]^-$  и  $[Cr(ox)_2(dipy)]^-$  в присутствии N(1)-метильных и 9-ацетильных производных тех же алкалоидов [120]. Они показали, что величина сдвига хирального равновесия в первую очередь зависит от конфигурации атомов C(8) и C(9) алкалоида и для ацетильных производных она выше, чем для незамещенных алкалоидов. Наибольшая величина сдвига среди изученных комплексов достигалась у  $[Co(ox)_2(phen)]^-$  в присутствии 9-ацетоксихинидина (28,3% обогащения  $\Lambda$ -изомером), 9-ацетоксихинина (22,4% обогащения  $\Delta$ -изомером) и N(1)-метил-9-ацетоксихинина (23,8% обогащения  $\Delta$ -изомером). Были определены также константы скоростей рацемизации  $\Delta$ - и  $\Lambda$ -изомеров  $[Co(ox)_2(phen)]^-$  в присутствии этих же алкалоидов и показано, что накапливающийся изомер обладает в данной системе меньшей скоростью рацемизации. Эти же авторы [121] показали возможность использования в качестве хирального индуктора координационных соединений и подробно рассмотрели ЭП для  $[Co(ox)_3]^{3-}$  в присутствии оптически активных комплексов  $cis-[M(диамин)_2(X)(Y)]$ , где M = Cr или Co, диамин = этилендиамин (en) или диэтиленetriамин (tr), X, Y =  $Cl^-$ ,  $NH_3$ ,  $NO_2^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$ , асас. Для того, чтобы подтвердить возможность сдвига равновесия между  $\Delta$  и  $\Lambda$  энантиомерами  $[Co(ox)_3]^{3-}$ , авторы определили скорость их рацемизации в присутствии энантиомеров  $[Co(en)_2(NO_2)_2]Br$ . Поскольку скорость рацемизации у  $\Delta - \Delta$ -системы оказалась несколько ниже, чем у  $\Delta - \Lambda$ -системы, то авторы предположили, что в растворе  $\Delta, \Lambda - [Co(ox)_3]^{3-}$  при добавлении  $\Delta - [Co(en)_2(NO_2)_2]Br$  будет накапливаться  $\Delta - [Co(ox)_3]^{3+}$ . Однако очевидно, что эти выводы не вполне корректны: во-первых, в условиях, когда происходит рацемизация оксалатного комплекса, будет рацемизоваться и хиральный индуктор. Кроме того, во многих случаях установление равновесия в системе наступает быстрее, чем происходит рацемизация  $[Co(ox)_3]^{3-}$  даже в присутствии оптически активного  $[M(диамин)_2(X)(Y)]$ , что указывает на то, что не рацемизация является скоростьюопределяющей стадией для ЭП.

Целая серия работ японских исследователей [122–133] посвящена изучению влияния различных факторов (ионная сила раствора, наличие органического растворителя, тип оптически активного индуктора) на ве-

личину ЭП. В работах [125, 126, 134—138] представлены данные о строении образующихся в растворе ассоциатов. Согласно этим данным, к образованию аддуктов могут приводить различные взаимодействия [131]: ионные, гидрофобные, ван-дер-ваальсовы. Даже наличие одинаковых зарядов у комплекса и индуктора не исключает возможность их ассоциации.

В большинстве случаев образование ассоциатов происходит за счет водородных связей. Этот вывод подтвержден результатами изучения строения ассоциатов как косвенными методами [125—127, 139], так и прямыми данными рентгеноструктурного анализа [140—143].

Боснич и Ваттс [144] вычислили термодинамические параметры смещения хирального равновесия для комплекса  $\text{Ni(phen)}_3$  в среде (—)-2,3-бутандиола:  $\Delta H = -119$  кал/моль и  $\Delta S = -0,28$  кал/(К·моль). Они определили также константы скорости рацемизации (+)- и (—)- $\text{Ni(phen)}_3$  в этом растворителе и обнаружили различие в скоростях рацемизации энантиомеров, хорошо согласующееся с величиной сдвига хирального равновесия в системе (+)- $\text{Ni(phen)}_3$ —(—)-2,3-бутандиол.

Ранее Майером [145] приводились не столь хорошо согласующиеся данные для системы (+)- $\text{Ni(phen)}_3$ —*L*-Glu: время полурацемизации комплекса в этой системе составляет 14 ч, а равновесие по ЭП достигается всего за 25 мин. Чтобы устранить это противоречие Майер [145] предложил новый механизм возникновения ЭП — механизм асимметрической модуляции. Гиллард и сотр. [146] предлагают также учитывать возможность гидратации фенантролинового или дипиридинового лигандов (комплексы именно этих лигандов наиболее широко используются для изучения ЭП), приводящую к появлению новых асимметрических центров.

Эти работы показывают, что в ряде случаев ЭП может включать специфические процессы, присущие отдельным конкретным системам, но как общие закономерности механизма возникновения ЭП эти процессы рассматривать не следует, тем более, что все противоречия, отмеченные выше, легко устраняются при учете энантиоселективности ассоциации.

Именно с этих позиций в работе [147] объясняется возникновение ЭП у дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) с  $[\text{Zn(phen)}_3]^{2+}$ , а в [148] — изменение пероксидазной активности фермента в присутствии хелатов  $\text{Fe}^{3+}$ . В дальнейшем было показано [149], что энантиоселективная ассоциация ДНК имеет место и с комплексом  $[\text{Ru(phen)}_3]^{2+}$ , причем правая спираль ДНК включает преимущественно  $\Delta$ -изомер комплекса. Ямагиши [150] подтвердил эти наблюдения на примере других *трис*-хелатных комплексов переходных металлов.

Интересно отметить, что если вместо  $[\text{Ru(phen)}_3]^{2+}$  использовать комплекс  $[\text{Ru(phen)}_2\text{Cl}_2]$  и таким образом от внешнесферного комплексобразования перейти к внутрисферному (замещаются ионы  $\text{Cl}$ ), то в спираль ДНК преимущественно будет включаться  $\Delta$ -структура  $[\text{Ru(phen)}_2\text{Cl}_2]$  [151], причем на 11 пар нуклеиновых оснований приходится один фрагмент  $[\text{Ru(phen)}_2]^{2+}$ . Таким образом, энантиоселективность внутри- и внешнесферной координации у этих весьма близких систем оказалась прямо противоположной. Бартоном опубликован обзор [152] работ по изучению энантиоселективной координации ДНК с комплексами переходных металлов, а механизм взаимодействия ДНК с комплексами рутения, подробно обсужден в [153].

Хеммес и Ли [154] изучили ЭП для комплекса  $[\text{Zn(phen)}_3]^{2+}$  с аденозинмонофосфатом и родственными соединениями. Они обнаружили довольно значительную оптическую активность, наводимую в этой системе, и связали ее с образованием ассоциатов следующего состава: 1 молекула  $[\text{Zn(phen)}_3]$  на 2 молекулы аденозинмонофосфата. Прочность таких ассоциатов обеспечивается, в основном, электростатическими взаимодействиями.

Достаточно подробно процессы ассоциации изучены и для кинетически инертных комплексов [136, 155—167]. В ряде систем надежно обна-

существует термодинамическая энантиоселективность. Для некоторых комплексов константы образования ассоциатов не определялись, но то, что они различны, четко установлено косвенными методами [168, 169]. В других случаях различия констант укладываются в пределы ошибок измерений или отсутствуют вовсе [170, 171] и, следовательно, здесь ЭП связан только с различием в хирооптических свойствах диастереомерных ассоциатов.

На протяжении длительного времени предпринимаются попытки установить корреляцию между абсолютной конфигурацией хирального соединения и знаком наблюдающегося для него ЭП [106, 121, 172–176]. На этом пути были достигнуты определенные успехи, но, как отмечается в работе [177], необходимо прежде всего точное отнесение перехода в спектре циркулярного дихроизма, по которому будет проводиться корреляция, а это не всегда возможно. Кроме того, возникновение ЭП обуславливается целым рядом процессов, относительные веса которых могут значительно меняться от системы к системе. Тем более вызывает сомнение высказанное Киршнером и Ахмедом [176] предположение, что наблюдаемый ЭП отражает спектральные характеристики того из энантиомеров комплекса, которым обогащается раствор.

Бриттайн и сотр. [178–187] изучили индуцированную оптическую активность *трис*-комплексов Eu(III) и Tb(III) с пиридин-2,6-дикарбоновой кислотой или 4,4,4-трифтор-1-(2-тиенил)бутандиолом-1,3 в присутствии аминокислот [178, 179], оптически активных комплексов хрома [180], аминоспиртов [181, 182], аскорбиновой кислоты [183], гидроксифенильных производных аминокислот [184], N-замещенных аминокислот [185, 186], сахаров [187]. Таким образом, изучение ЭП было распространено и на комплексы лантаноидов. Полученные в [178–187] результаты имеют большое значение для определения оптической чистоты органических соединений методом хирального сдвигающего реагента. Ведь в этом случае также происходит образование внешнесферного (а может быть и внутрисферного) комплекса и, поскольку в реакции участвуют оптически активный комплекс лантаноида и рацемический (или энантиомерно обогащенный) органический лиганд, то реакция может протекать энантиоселективно. Поэтому интенсивность сигналов от двух диастереомерных ассоциатов может зависеть, помимо других факторов, от энантиоселективности этого процесса. Хотя метод ЯМР очень широко используется для определения оптической чистоты (см., например, [188, 189] и последующие работы [190–194]), использование его для изучения энантиоселективности комплексообразования еще не нашло широкого применения (см. [195] и ссылки в ней).

Совершенно особый случай был описан в 1978 г. Гарвей и Полом [196]. Авторы обнаружили ЭП у гетерополианионов  $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$  и  $\alpha-[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$  в присутствии *l*-бруцина. В дальнейшем еще одна подобная система —  $[MnMo_9O_{32}]^{6-}$  — была обнаружена японскими исследователями [197]. Поскольку строение гетерополианиона исключает возможность его рацемизации, то ЭП возникает здесь только за счет различия в константах ассоциации и различий в хирооптических свойствах аддуктов (равновесия (2) и (3) в приведенной выше схеме не осуществляются).

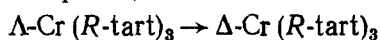
В заключение, укажем на работу [198], в которой изучалось образование аксиального аддукта между комплексом меди(II) с трифторацетил-*d*-камфорой и фенилэтиламином. Константа образования аддукта с *d*-амином примерно в 2,5 раза выше, чем с *l*-амином. Формально эта система может быть отнесена и к комплексам с внутрисферным лигандным обменом, поскольку в аддукте возникает прямая связь амина с атомом металла, и к внешнесферным комплексам, поскольку аксиальные лиганды связаны с атомом меди намного слабее, чем лиганды основной координационной сферы.

## V. ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ПРЕВРАЩЕНИЯХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ПРОИСХОДЯЩИХ БЕЗ ОБМЕНА ЛИГАНДОВ

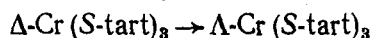
Типичным примером потенциально энантиоселективной реакции, протекающей без участия хирального химического соединения, является воздействие на комплексы циркулярно-поляризованного света (аналогичные реакции известны для рацемических органических соединений [199]). Суть явления заключается в том, что энантиомеры в различной степени поглощают световую энергию при облучении их право- и левоциркулярно-поляризованным светом [200, 201]. Это может приводить к неодинаковой глубине протекания фотодеструкции или других фотохимических процессов, и, следовательно, к накоплению в растворе того из энантиомеров, который меньше поглощает световую энергию. Естественно, что для наблюдения этого эффекта необходимо, чтобы рацемизация комплекса без облучения протекала очень медленно или отсутствовала. Экспериментально энантиоселективный фотолиз был показан на примере комплексов Cr(III) с ацетилацетоном или его производными [201—206], щавелевой кислотой [207, 208], фенантролином [209], у которых собственная константа скорости рацемизации имеет величину порядка  $10^{-6} \text{ с}^{-1}$ . Во всех случаях наблюдаемое энантиомерное обогащение не превышало 5%, что указывает на небольшую величину энантиоселективности подобных процессов.

Примерно такая же степень энантиомерного обогащения наблюдалась и в системах, где использовался не циркулярно-, а линейно-поляризованный свет, но облучение проводилось в оптически активной среде [209]. Различие в поглощении света в этом случае обусловлено образованием диастереомерных ассоциатов. Енеда и сотр. [210] изучили более подробно эти процессы на примере комплексов  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{ox})_2(\text{phen})]^-$ ,  $[\text{Cr}(\text{ox})(\text{phen})_2]^+$  и  $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$  в присутствии *d*-цинхонина или *l*-цинхонидина. Они установили, что раствор при облучении обогащается тем же энантиомером комплекса, который накапливается вследствие темнового ЭП.

Менее определенные результаты были получены Норденом [211] при облучении циркулярно-поляризованным светом раствора Cr(III) в присутствии рацемической винной кислоты. В таком растворе может образовываться большое число изомерных форм комплексов и не ясно, в сторону каких изомеров смещается равновесие при облучении. Сам автор полагает, что появление оптической активности в растворе связано, главным образом, с изомеризацией



и



Спорным оказался вопрос и о наличии энантиоселективности в реакциях переноса электрона между комплексами. Сообщалось [212], что если рацемический комплекс  $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{2+}$  окислять действием  $\Lambda\text{-(+)}_D\text{-}[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$ , то образуется 92%  $\Delta\text{-(—)}_D\text{-}[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$  и 8%  $\Lambda\text{-(+)}_D\text{-}[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ . Однако Кане-Магуире с сотр. [213], проверив эти результаты, не смогла обнаружить заметной оптической активности у возникающего  $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ . Затем она провела изучение еще 13 различных систем, в которых происходит перенос электронов и в которых можно было бы ожидать проявления энантиоселективности, но ее усилия оказались безуспешными. На основании этих результатов она сделала вывод, что энантиоселективность во внешнесферных окислительно-восстановительных процессах отсутствует.

Газелович и Таубе [214], рассмотрев результаты более ранних исследований [213], пришли к выводу, что в них не соблюдалось требуемое соотношение скоростей реакций окисления и рацемизации, что и не позволяло обнаружить энантиоселективность. Выбрав в качестве объекта исследования реакцию между  $\Delta, \Lambda[\text{Co}(\text{edta})]^-$  и  $\Delta\text{-}[\text{Os}(\text{bipy})_3]^{3+}$ ,

они доказали, что данная реакция приводит к образованию [Co(edta)]<sup>-</sup>, обогащенному Δ-изомером на 3%. Аналогично, при использовании Λ-[Os(bipy)]<sup>3+</sup> был получен такой же избыток Λ-[Co(edta)]<sup>-</sup>. В дальнейшем эта и ряд других реакций электронного переноса были детально изучены Лаппином и сотр. [215–219]. Они подтвердили наличие энантиоселективности в этих процессах и отметили важную роль конформации лигандов [215] и структуры комплекса [219] в проявлении энантиоселективности. Они также показали наличие корреляции между энантиоселективностью образования внешнесферных ассоциатов окислителя с восстановителем и энантиоселективностью реакции электронного переноса [216, 217]. Важная роль растворителя в этих процессах была изучена Газеловичем и др. [220].

Бриттайн [221], изучив перенос энергии (по спектрам эмиссии) между ионами тербия и европия, обнаружил, что комплексы тербия с рацемической аспарагиновой кислотой переносят свою энергию к иону европия более эффективно, чем комплексы с оптически активной аспарагиновой кислотой. Примечательно, что все попытки обнаружить какое-либо различие в свойствах комплексов тербия с R- или S- и R,S-аспарагиновыми кислотами другими методами (потенциометрическое титрование, спектрофотометрия) не увенчались успехом.

Доказано наличие энантиоселективности в процессах электрохимического восстановления/окисления комплексов, когда этот процесс проводится с использованием оптически активного электролита. Так, восстановление Co(asac)<sub>3</sub> в присутствии триметил-(—)-ментиламмония приводит к появлению оптической активности у невосстановленного комплекса [222, 223]. Энантиоселективность этого процесса невелика, но авторы надеются увеличить ее за счет подбора подходящего фонового электролита.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Даванков В. А., Рогожин С. В.//Докл. АН СССР. 1970. Т. 192. № 6. С. 1288.
2. Даванков В. А., Курганов А. А., Рогожин С. В.//Успехи химии. 1974. Т. 48. № 9. С. 1610.
3. Tatechata A.//Inorg. Chem. 1982. V. 21. N 6. P. 2496.
4. Vagg R., Williams P.//Inorg. Chem. 1981. V. 51. N 1. P. 61.
5. Vagg R., Williams P.//Inorg. chim. acta. 1981. V. 52. N 1. P. 69.
6. Vagg R., Williams P.//Ibid. 1982. V. 58. N 1. P. 101.
7. Goodwin T., Williams P., Vagg R.//Ibid. 1982. V. 63. N 2. P. 133.
8. Vagg R., Williams P.//Inorg. Chem. 1983. V. 22. N 2. P. 355.
9. Stephens F., Vagg R., Williams P.//Inorg. chim. acta. 1983. V. 72. N 2. P. 253.
10. Goodwin T., Williams P., Vagg R.//Ibid. 1984. V. 83. N 1. P. 1.
11. Mulqi P., Williams P., Stephens F., Vagg R.//Ibid. 1984. V. 88. N 2. P. 165.
12. Yoshikawa S., Saburi M., Yamaguchi M.//Pure Appl. Chem. 1978. V. 50. N 9–10. P. 915.
13. Saburi M., Homma M., Yoshikawa S.//Inorg. Chem. 1973. V. 12. N 6. P. 1250.
14. Saburi M., Yoshikawa S.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1974. V. 47. N 5. P. 1184.
15. Saburi M., Yoshikawa S.//Inorg. Chem. 1980. V. 19. N 7. P. 2010.
16. Yamaguchi M., Yano S., Saburi M., Yoshikawa S.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1980. V. 53. N 3. P. 691.
17. Yamaguchi M., Masui Y., Saburi M., Yoshikawa S.//Inorg. Chem. 1982. V. 21. N 12. P. 4138.
18. Brubaker Y., Massura J.//J. Coord. Chem. 1974. V. 3. P. 251.
19. Fujii Y., Matsufuru M., Saito A., Tsuchiya S.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1981. V. 54. N 7. P. 2029.
20. Fujii Y., Isago T., Sano M., Yanagibashi N., Hirasawa S., Takehashi S.//Ibid. 1976. V. 49. N 12. P. 3509.
21. Fujii Y., Sano M.//Chem. Lett. 1976. P. 745.
22. Fujii Y., Sano M., Nakano Y.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1977. V. 50. N 10. P. 2609.
23. Fujii Y., Sonobe H., Ebina F., Takanishi S.//Nippon Kagaku Kaishi. 1988. P. 621.
24. Fujii Y., Isago T., Sano M.//Chem. Lett. 1975. P. 1299.
25. Fujii Y., Shiono K., Eruka K., Isago T.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1980. V. 53. N 12. P. 3537.
26. Fujii Y., Kuwana Y., Takahashi S. et al.//Ibid. 1982. V. 55. N 8. P. 2400.
27. Nakamura M., Okawa H., Inazu T., Kida S.//Ibid. 1982. V. 55. N 8. P. 2400.
28. Okabayashi M., Okamoto K., Hidaka J.//Ibid. 1980. V. 53. N 8. P. 2257.
29. Payne N., Stephan D.//J. Organometal. Chem. 1981. V. 221. N 2. P. 223.
30. Payne N., Stephan D.//Ibid. 1982. V. 228. N 2. P. 203.
31. Shinoda S., Nishikimi T., Uchino S. et al.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984. N 12. P. 2689.

32. Brunner H.//Ann. N. Y. Akad. Sci. 1975. P. 213.
33. Ewans D., Kane-Maguire L., Wild S.//J. Organometal. Chem. 1982. V. 232. N. 1, P. C9.
34. Ewans D., Kane-Maguire L.//Ibid. 1982. V. 236. N 1. P. C15.
35. Atton J., Kane-Maguire L., Williams B., Stephenson G.//Ibid. 1982. V. 232. N 1. P. C5.
36. Pearson A. J., Yoon J.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. P. 1467.
37. Цыряпкин В. А., Зельцер И., Лойм Н. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 4. С. 872.
38. Tsiryapkin V., Loim N., Nedospasova L., Kursanov D.//J. Organometal. Chem. 1979. V. 182. N 3. P. 441.
39. Alcock N. V., Crout D. H. G., Henderson C. M., Thomas S. E.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1988. P. 746.
40. Ritsma J.//Rec. trav. chim. Pays-Bas. 1975. V. 94. N 9—10. P. 210.
41. Ritsma J.//J. Inorg. and Nucl. Chem. 1976. V. 38. N 4. P. 907.
42. Pettit L., Swash J.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976. N 7. P. 588.
43. Brookes G., Pettit L.//Ibid. 1976. N 13. P. 1224.
44. Brookes G., Pettit L.//Proc. Intern. Conf. on Coord. Chem. 1974; C. A. 1976. V. 85. 40250t.
45. Brookes G., Pettit L.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974. N 20. P. 813.
46. Brookes G., Pettit L.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977. N 19. P. 1918.
47. Pettit L., Swash J.//Ibid. 1976. N 23. P. 2416.
48. Swash J., Pettit L.//Inorg. chim. acta. 1976. V. 19. N 1. P. 19.
49. Kurganov A. A., Zhuchkova L. Ya., Davankov V. A.//J. Inorg. and Nucl. Chem. 1978. V. 40. N 5. P. 1981.
50. Al-Oni N., Olin A.//Chem. scr. 1983. V. 22. N 3. P. 105.
51. Al-Oni N., Olin A.//Ibid. 1984. V. 23. N 4. P. 161.
52. Kiang Y., Olin A.//Acta chem. scand. A. 1984. V. 38. N 3. P. 247.
53. Al-Oni N., Olin A.//Chem. scr. 1984. V. 23. N 4. P. 165.
54. Sakurai T., Yamauchi O., Nakahara A.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1978. V. 51. N 1. P. 3203.
55. Yamauchi O., Sakurai T., Nakahara A.//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. N 15. P. 4164.
56. Yamauchi O., Takaba T., Sakurai T.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1980. V. 53. N 1. P. 106.
57. Sakurai T., Yamauchi O., Nakahara A.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976. N 14. P. 553.
58. Sakurai T., Yamauchi O., Nakahara A.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1976. V. 49. N 1. P. 169.
59. Yamauchi O., Sakurai T., Nakahara A.//Ibid. 1977. V. 50. N 7. P. 1776.
60. Brookes G., Pettit L.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975. N 10. P. 385.
61. Regeley A.//Inorg. chim. acta. 1981. V. 56. N 5—6. P. L75.
62. Rechani P., Nakon R., Angelici R.//Bioinorg. Chem. 1976. V. 5. N 4. P. 329.
63. Bedell S., Rechani P., Angelici R., Nakon R.//Inorg. Chem. 1977. V. 16. N 4. P. 972.
64. Kitagawa S., Murakami T., Hatano M.//Ibid. 1976. V. 15. N 6. P. 1378.
65. Kitagawa S., Murakami T., Hatano M.//Chem. Lett. 1974. N 12. P. 1535.
66. Fornasier R., Scrimin P., Tonellato U., Zanta N.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1988. P. 716.
67. Alexandrov G. G., Struchkov Yu. T., Kurganov A. A. et al.//J. Inorg. and Nucl. Chem. 1975. V. 37. N 1. P. 369.
68. Alexandrov G. G., Struchkov Yu. T., Kurganov A. A. et al.//Ibid. 1976. V. 38. N 2. P. 631.
69. Alexandrov G. G., Struchkov Yu. T., Kurganov A. A. et al.//Ibid. 1978. V. 40. N 5. P. 1081.
70. Курганов А. А., Жучкова Л. Я., Даванков В. А.//Координац. химия. 1977. Т. 3. № 7. С. 936.
71. Kurganov A. A., Ponomareva T. M., Davankov V. A., Zhuchkova L. Ya.//Inorg. chim. acta. 1980. V. 39. P. 237.
72. Kurganov A. A., Ponomareva T. M., Davankov V. A.//Ibid. 1980. V. 45. P. L23.
73. Kurganov A. A., Zhuchkova L. Ya., Davankov V. A.//Polyhedron. 1983. V. 2. N 1. P. 37.
74. Курганов А. А., Даванков В. А., Рогожин С. В.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 6. С. 1374.
75. Курганов А. А., Даванков В. А., Рогожин С. В.//Ibid. 1974. № 10. С. 2221.
76. Курганов А. А., Жучкова Л. Я., Даванков В. А.//Ibid. 1976. № 11. С. 2540.
77. Kurganov A. A., Ponomareva T. M., Davankov V. A.//Inorg. chim. acta. 1980. V. 39. P. 243.
78. Kurganov A. A., Ponomareva T. M., Davankov V. A.//Ibid. 1980. V. 45. P. L23.
79. Kurganov A. A., Ponomareva T. M., Davankov V. A.//Ibid. 1983. V. 68. P. 51.
80. Kurganov A. A., Ponomareva T. M., Davankov V. A.//Ibid. 1984. V. 86. P. 145.
81. Курганов А. А., Александров Г. Г., Стручков Ю. Т.//Журн. структур. химии. 1973. Т. 14. № 3. С. 492.
82. Alexandrov G. G., Struchkov Yu. T., Kurganov A. A., Davankov V. A.//Inorg. and Nucl. Chem. Lett. 1974. V. 10. N 11. P. 959.
83. Тимофеева Т. В., Курганов А. А., Стручков Ю. Т., Даванков В. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 11. С. 2484.

84. Raos N., Niketic S., Simeon V.//J. Inorg. Biochem. 1982. V. 16. N 1. P. 1.
85. Raos N., Simeon V.//Croat. Chem. Acta. 1983. V. 56. N 1. P. 79.
86. Raos N., Simeon V.//Ibid. 1984. V. 57. N 10. P. 1217.
87. Davankov V. A., Kurganov A. A., Bochkov A. S.//Advances Chromatogr. 1983. V. 22. P. 71.
88. Davankov V. A., Kurganov A. A.//Chromatographya. 1983. V. 17. N 12. P. 686.
89. Davankov V. A., Kurganov A. A., Ponomareva T. M.//J. Chromatogr. 1988. V. 452. P. 309.
90. Tsuchida E., Nishikawa H., Terda E.//Europ. Polym. J. 1976. V. 12. P. 611.
91. Muller D., Jozefonvicz J., Petit M.//C. r. Acad. Sci. Ser. C. 1979. V. 288. N 1. P. 45.
92. Jozefonvicz J., Muller D., Petit M.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980. N 1. P. 76.
93. Muller D., Jozefonvicz J., Petit M.//J. Inorg. and Nucl. Chem. 1980. V. 42. N 10. P. 1083.
94. Lajuma F., Boue J., Audebert R., Quivoron C.//Inorg. chim. acta. 1982. V. 66. N 5. P. 167.
95. Muller D., Jozefonvicz J., Petit M.//J. Inorg. and Nucl. Chem. 1980. V. 82. N 11. P. 1665.
96. Pettit L., Swash J.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978. N 4. P. 286.
97. Johansson L.//Acta chem. scand. A. 1980. V. 34. N 7. P. 495.
98. Pettit-Ramel M., de Rycke G., Rio A., Blond R.//Canad. J. Chem. 1983. V. 61. P. 2151.
99. Tapscott R.//Inorg. chim. acta. 1974. V. 10. P. 183.
100. Tapscott R., Belford R., Raul J.//Coord. Chem. Rev. 1969. V. 4. № 3. P. 392.
101. Tapscott R., Hansen L., Lewis E.//J. Inorg. and Nucl. Chem. 1975. V. 37. № 12. P. 2517.
102. Konteatis Z., Brittain H.//Inorg. chim. acta. 1980. V. 40. N 1. P. 51.
103. Mohon M., Bankroff D., Abbot E.//Inorg. Chem. 1983. V. 22. N 5. P. 714.
104. Erho B., Jordan R.//Canad. J. Chem. 1979. V. 57. N 8. P. 883.
105. Kirschner S., Ahmad N., Mangell K.//Coord. Chem. Rev. 1968. V. 3. P. 201.
106. Kirschner S., Ahmad N., Munir G., Pollock R.//Pure Appl. Chem. 1979. V. 51. P. 913.
107. Schipper P.//Inorg. chim. acta. 1975. V. 12. N 2. P. 199.
108. Pfeiffer P., Quehl K.//Berichte. 1931. V. 64. P. 2667.
109. Gyurfas E., Dwyer F.//Rev. Pure Appl. Chem. 1954. V. 4. N 1. P. 73.
110. Mason S., Norden B.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1965. P. 335.
111. Miyoshi K., Oh C., Yoneda H.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1980. V. 53. N 10. P. 2815.
112. Taniguchi Y., Hidaka J., Shimura Y.//Ibid. 1977. V. 50. P. 2093.
113. Jonas I., Norden B.//Acta chem. scand. A. 1974. V. 28. N 3. P. 289.
114. Norden B.//Chem. scr. 1975. V. 7. N 1. P. 14.
115. Schipper P.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. N 4. P. 1079.
116. Ogino K., Kumagai T.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1974. V. 47. N 4. P. 855.
117. Drake A., Levey J., Mason S., Prosperi T.//Inorg. chim. acta. 1982. V. 57. N 2. P. 151.
118. Miyoshi K., Matsumoto Y., Yoneda H.//Chem. Lett. 1980. P. 1319.
119. Miyoshi K., Kuroda Y., Takeda J. et al.//Inorg. Chem. 1979. V. 18. N 6. P. 1425.
120. Miyoshi K., Dohmoto N., Yoneda H.//Ibid. 1985. V. 24. N 2. P. 210.
121. Miyoshi Y., Matsumoto Y., Yoneda H.//Ibid. 1981. V. 20. N 4. P. 1057.
122. Yoneda H., Miyoshi K., Suzuki Sh., Taira T.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1974. V. 47. N 7. P. 1661.
123. Miyoshi K., Kuroda Y., Isoe Y., Yoneda H.//Ibid. 1976. V. 49. N 3. P. 679.
124. Miyoshi K., Kuroda Y., Okazaki H., Yoneda H.//Ibid. 1977. V. 50. N 6. P. 1476.
125. Fujita M., Yamatera H.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1976. V. 49. N 5. P. 1301.
126. Nakazawa H., Sakaguchi U., Yoneda H.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. N 10. P. 3885.
127. Yamamoto M., Yamamoto Y.//Inorg. and Nucl. Chem. Lett. 1975. V. 11. N 12. P. 833.
128. Yoneda H., Taira T.//Chem. Lett. 1977. N 1. P. 63.
129. Miyoshi K., Sakata K., Yoneda H.//Ibid. 1974. N 9. P. 1087.
130. Miyoshi K., Sakata K., Yoneda H.//J. Phys. Chem. 1975. V. 79. N 15. P. 1622.
131. Miyoshi K., Sakamoto Y., Ohguni A., Yoneda H.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1985. V. 58. N 8. P. 2239.
132. Miyoshi K., Kuroda Y., Okazaki H., Yoneda H.//Ibid. 1977. V. 50. N 6. P. 1476.
133. Kuroda Y., Miyoshi K., Yoneda H.//Inorg. chim. acta. 1978. V. 28. N 2. P. 211.
134. Sakaguchi U., Yamamoto Y., Izumoto S., Yoneda H.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1983. V. 56. N 1. P. 153.
135. Kuroda Y., Miyoshi K., Yoneda H.//Inorg. chim. acta. 1978. V. 31. № 2. P. 4531.
136. Yoneda H., Sakaguchi U., Nakazawa H.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1987. V. 60. P. 2283.
137. Nakazawa H., Ohtsura H., Yoneda H.//Ibid. 1987. V. 60. P. 525.
138. Miyoshi K., Izumoto S., Nakai K., Yoneda H.//Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 4654.
139. Miyoshi K., Sakamoto Y., Ohguni A., Yoneda H.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1985. N 8. P. 2239.
140. Tada T., Kushi Y., Yoneda H.//Ibid. 1982. V. 55. N 6. P. 1063.
141. Okazaki H., Sakaguchi U., Yoneda H.//Inorg. Chem. 1983. V. 22. N 5. P. 1539.
142. Ohbo H., Okazaki H., Miyoshi K., Yoneda H.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1983. V. 56. N 4. P. 1982.

143. Bernal J., Korp J., Creaser J.//Austral. J. Chem. 1984. V. 37. N 10. P. 2365.
144. Bosnitch B., Watts D.//Inorg. Chem. 1975. V. 14. N 1. P. 46.
145. Mayer L.//J. Coord. Chem. 1973. V. 3. N 2. P. 85.
146. Gillard R., Jons K., Williams P.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979. N 3. P. 357.
147. Barton J., Dannenberg J., Raphael A.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. N 18. P. 4967.
148. Bartery M., Pispisa B.//Macromol. Chem. Rapid Commun. 1982. V. 3. N 10. P. 715.
149. Barton J., Danishevski A., Goldberg J.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. N 9. P. 2172.
150. Yamagishi A.//J. Chem. Phys. 1984. V. 88. N 11. P. 5709.
151. Barton J., Lolis E.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. N 2. P. 708.
152. Barton J.//Science. 1986. V. 223. P. 727.
153. Barton J. K., Goldberg J. H., Kumar C. V., Turro N. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 2081.
154. Lee C., Hemmes P.//Inorg. Chem. 1980. V. 19. N 2. P. 485.
155. Taura T., Nakazawa H., Yoneda H.//Inorg. and Nucl. Chem. Lett. 1977. V. 13. N 11. P. 603.
156. Sakaguchi U., Tsuge A., Yoneda H.//Inorg. Chem. 1983. V. 22. N 10. P. 3745.
157. Taura T.//J. Sci. Hiroshima Univ. Ser. A. Phys. Chem. 1979. V. 43. N 1. P. 85.
158. Iwamoto E., Yamamoto M., Yamamoto Y.//Inorg. and Nucl. Chem. Lett. 1977. V. 13. N 8. P. 399.
159. Taura T.//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. N 9. P. 4221.
160. Taura T., Tamada H., Yoneda H.//Inorg. Chem. 1978. V. 17. N 10. P. 3127.
161. Tatehata A., Jiyoshi M., Kotsuji K.//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. N 24. P. 7391.
162. Fujita M., Yamatera H.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1977. V. 50. N 10. P. 2672.
163. Norden B.//Acta chem. scand. A. 1972. V. 26. N 1. P. 111.
164. Ogino K., Saito U.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1967. V. 40. N 4. P. 826.
165. Ogino K.//Ibid. 1969. V. 42. N 2. P. 447.
166. Sakaguchi U., Tsuge A., Yoneda H.//Inorg. Chem. 1983. V. 22. N 11. P. 1630.
167. Tatehata A., Fujita M., Ando M., Asaba Y.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1987. P. 1977.
168. Iwamoto E., Yamamoto M., Yamamoto Y.//Inorg. and Nucl. Chem. Lett. 1977. V. 13. N 3. P. 399.
169. Miyoshi K., Wada Y., Yoneda H.//Chem. Lett. 1977. P. 319.
170. Yokoyama H., Nishimura M.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1985. V. 58. N 3. P. 1094.
171. Yokoyama H.//Ibid. 1984. V. 57. N 4. P. 1304.
172. Kirschner S., Moraski R., Munir Ch., Pollock R.//Rev. roum. Chem. 1977. V. 22. 9—10. P. 1283.
173. Pollock R., Kirschner S., Polcec S.//Inorg. Chem. 1977. V. 16. N 3. P. 522.
174. Kane-Maguire N., Richardson D.//J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 7194.
175. Miyoshi K., Watanabe K., Toda Y., Yoneda H.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1983. V. 56. N 7. P. 3845.
176. Ahmad N., Kirschner S.//Inorg. chim. acta. 1975. V. 14. N 3. P. 215.
177. Miyoshi K., Wada Y., Yoneda H.//Inorg. Chem. 1978. V. 17. N 3. P. 751.
178. Yan F., Coppeland R., Brittain H.//Ibid. 1982. V. 21. N 4. P. 1180.
179. Brittain H.//Ibid. 1981. V. 20. N 9. P. 3007.
180. Madaras J., Brittain H.//Ibid. 1980. V. 19. N 12. P. 3841.
181. Brittain H.//Ibid. 1980. V. 19. N 11. P. 3473.
182. Brittain H.//Ibid. 1982. V. 21. N 9. P. 2955.
183. Madaras J., Brittain H.//Inorg. chim. acta. 1980. V. 42. N 1. P. 109.
184. Yan F., Coppeland R., Brittain H.//Ibid. 1983. V. 72. P. 211.
185. Brittain H., Ranson H.//Ibid. 1984. V. 95. P. 113.
186. Brittain H., Rispoly L.//Polyhedron. 1984. V. 3. N 6. P. 1087.
187. Brittain H.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984. N 7. P. 1367.
188. Nuclear magnetic resonance shift reagents/Ed. R. Sievers. N. Y.: Acad. Press, 1973. 260 p.
189. Denning R., Rossotti F., Sellars P.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973. N 12. P. 381.
190. Knabe J., Garadmann V.//Arch. Pharm. 1977. V. 310. N 6. P. 468.
191. McGoran E., Cutter B., Morse K.//J. Chem. Educat. 1979. V. 56. N 2. P. 122.
192. Reuben J.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979. P. 68.
193. De-Renzi A., Morelli G., Pannunzi A., Wurzbarger S.//Inorg. chim. acta. 1983. V. 76. P. 1282.
194. Barton J., Norvick J.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. N 24. P. 1650.
195. Красуцкий П., Родионов В., Тихонов В., Юрченко А.//Теорет. и эксперим. химия. 1984. Т. 20. № 1. С. 58.
196. Garvey J., Pope M.//Inorg. Chem. 1978. V. 17. N 5. P. 1115.
197. Nomija K., Kobajashi R., Mira M.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1983. V. 56. N 10. P. 3505.
198. Shigematsu T., Matsui M., Sasaki Y., Sakurada M.//Ibid. 1976. V. 49. N 8. P. 2325.
199. Flores J., Bonner W., Massey G.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. N 11. P. 3622.
200. Kane-Maguire N., Langford C.//Can. J. Chem. 1972. V. 50. N 11. P. 3381.
201. Yoneda H., Sakaguchi U., Nakashimo Y.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1975. V. 48. N 4. P. 1200.

202. *Stevenson K.* // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. N 19. P. 6652.
203. *Stevenson K., Vanden-Drische T.* // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. N 26. P. 7964.
204. *Stevenson K., Baker R.* // Inorg. Chem. 1976. V. 15. N 5. P. 1086.
205. *Yoneda H., Nakashima Y., Sakaguchi H.* // Chem. Lett. 1973. N 12. P. 1343.
206. *Norden B.* // Inorg. and Nucl. Chem. Lett. 1975. V. 11. N 6. P. 387.
207. *Stevenson K., Verdiek J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. N 11. P. 2974.
208. *Norden B.* // Acta chem. scand. A. 1970. V. 24. N 1. P. 349.
209. *Kane-Maguire N., Dunlop B., Langford C.* // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. N 23. P. 6293.
210. *Miyoshi K., Matsumoto Y., Yoneda H.* // Inorg. Chem. 1982. V. 21. N 2. P. 790.
211. *Norden B.* // Inorg. and Nucl. Chem. Lett. 1977. V. 13. N 8. P. 355.
212. *Sutter J., Hunt J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. N 11. P. 3107.
213. *Kane-Maguire N., Tollison R., Richardson D.* // Inorg. Chem. 1976. V. 15. N 2. P. 499.
214. *Gesselowitz D. A., Taube H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 4525.
215. *Osvath P., Lappin A. G.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. P. 1056.
216. *Lappin A. G., Marusak R. A., Osvath P.* // Inorg. Chem. 1987. V. 26. P. 4292.
217. *Osvath P., Lappin A. G.* // Ibid. 1987. V. 26. P. 195.
218. *Lappin A. G., Lavanjeira M. C. M., Peacock R. D.* // Ibid. 1983. V. 22. P. 786.
219. *Martone D., Osvath P., Lappin A. G.* // Ibid. 1987. V. 26. P. 3094.
220. *Gesselowitz D., Hammershi A., Taube H.* // Ibid. 1987. V. 26. P. 1842.
221. *Brittain H.* // Ibid. 1979. V. 18. N 7. P. 1740.
222. *Moczur S., Ohkubo K.* // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. N 10. P. 2911.
223. *Ohkubo K., Fujii T., Sugahara K., Yoshinaga K.* // Inorg. and Nucl. Chem. Lett. 1979. V. 15. N 1. P. 23.

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