

Стереодинамика и вырожденный лигандный обмен в растворах тетракоординированных хелатных комплексов непереходных металлов

В.И.Минкин, Л.Е.Ниворожкин, М.С.Коробов

*Институт физической и органической химии Ростовского государственного университета
344104 Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/3, факс (863–2) 28–5667*

Хелатные комплексы непереходных (d^0 , d^{10}) металлов с тетраэдрической конфигурацией связей металла претерпевают в растворах быстрые реакции внутримолекулярной стереоизомеризации и межмолекулярные реакции лигандного обмена. Показано, что инверсия конфигурации обусловлена двумя типами внутримолекулярных реакций: 1) политопаальной перегруппировкой (диагональный твист) и 2) диссоциационно-рекомбинационным превращением в результате процессов разрыва-образования одной из связей металл–лиганд. Показано, что энергетически предпочтительный механизм инверсии конфигурации центрального атома металла определяется преимущественно природой металла, но зависит также от типа лигирующих атомов и их окружения. Величины барьеров тетраэдрической инверсии варьируют в интервале от 10 до 30 ккал·моль^{–1}.

Библиография — 175 ссылок.

Оглавление

I. Введение	303
II. Стереохимически нежесткие структуры с тетракоординированными центрами	305
III. Механизмы стереохимической нежесткости тетракоординированных структур	307
IV. Комплексы бериллия	308
V. Комплексы бора, галлия и индия	310
VI. Комплексы цинка	313
VII. Комплексы кадмия	316
VIII. Комплексы ртути и свинца	319
IX. Комплексы меди, серебра и золота	320
X. Комплексы никеля и других переходных металлов	321
XI. Заключение	323

I. Введение

Еще 2–3 десятилетия тому назад характеристика молекулярной структуры исчерпывалась ее трехмерным геометрическим представлением. В настоящее время такое описание может быть признано недостаточным, если оно не дополнено данными о степени стереохимической нежесткости молекулы. Под стереохимической нежесткостью понимается способность молекулы претерпевать реакции обратимой внут-

римолекулярной изомеризации, энергетические барьеры которых ниже уровня, допускающего препаративное выделение индивидуальных изомеров при комнатной температуре. Благодаря, в основном, быстрому развитию методов спектроскопии ЯМР и их широкому приложению к исследованию динамических процессов было установлено, что практически все типы молекулярных структур способны проявлять стереохимическую нежесткость, степень которой регулируется электронными и пространственными факторами. Скорее жесткость молекулярной структуры (т.е. ее принадлежность к весьма глубокому минимуму на поверхности потенциальной энергии) является особым свойством, тогда как стереохимическая нежесткость — способность молекулы флуктуировать между несколькими изомерными или топомерными формами, разделенными энергетическими барьерами менее 20–25 ккал·моль^{–1} (см.^{1,2}) — представляет собой общий принцип организации молекулярной структуры. Таким образом, характеристика последней должна включать дополнительно к трем пространственным четвертое временное (или энергетическое) измерение — время, в течение которого молекула пребывает в данной геометрической конфигурации.

Механизмы стереохимической нежесткости чрезвычайно разнообразны. Для координационных соединений металлов они могут быть в принципе отнесены к двум основным типам: 1) перегруппировкам соединений с многоцентровыми

В.И.Минкин. Академик Российской академии наук, директор НИИ ФОХ РГУ. Область научных интересов: молекулярная динамика, квантовая химия органических соединений, фотохромизм, таутомерия, химия теллуруорганических соединений, стереохимия координационных соединений металлов.

Л.Е.Ниворожкин. Доктор химических наук, заведующий лабораторией ЯМР того же института. Работы в области спектроскопии динамического ЯМР, стереодинамики металлокомплексных соединений.

М.С.Коробов. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Область научных интересов: кинетика и механизмы процессов инверсии тетраэдрической конфигурации хелатных комплексных соединений металлов.

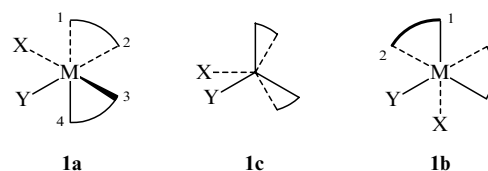
Дата поступления 14 февраля 1994 г.

связями (π -комплексы, металлоорганические кластеры, полиэдрические бораны и карбораны) и 2) к реакциям изомеризации и топомеризации (вырожденной изомеризации) координационных полиэдров, образуемых центральным атомом за счет двухцентровых двухэлектронных связей. В терминологии, принятой при топологическом и теоретико-графовом описании реакций изомеризации металлокластеров и полиэдрических структур, эти два типа классифицируются соответственно как глобально делокализованный и реберно локализованный.³

Формально процессы перегруппировок координационных полиэдров могут быть представлены как перестановки лигандов в окружении центрального атома. Характер перестановки определяет пермутационный (перестановочный) механизм^{4,5} перегруппировки. Метод ЯМР является наиболее эффективным инструментом дифференциации типов пермутационных перегруппировок, в том числе вырожденных. Следует, однако, иметь в виду, что не все типы пермутационных перегруппировок ЯМР различимы. Развитие двумерной (2D) спектроскопии ЯМР (см.⁶) чрезвычайно расширило возможности метода для исследования кинетики и селекции механизмов химических реакций. Приложения динамической 2D спектроскопии ЯМР для изучения химического обмена в растворах металлоорганических и координационных соединений рассмотрены в обзорах^{7,8}. Известны примеры использования трех-, четырех- и даже пятимерной спектроскопии ЯМР для характеристики динамики органических и координационных соединений.⁹

Установление схемы пермутаций — начальная стадия изучения истинного, или физического, механизма процессов, определяющих стереохимическую жесткость. После того как такая пермутационная схема (или пермутационный механизм) выявлена, она должна быть поставлена в соответствие с конкретным физическим процессом перемещений атомов в пределах одной или нескольких взаимодействующих молекул, т.е. отнесена к определенным реакциям изомеризации или топомеризации. Одной и той же пермутационной схеме могут соответствовать при этом несколько различных физических механизмов. Данный общий подход к анализу механизмов стереохимической жесткости реализован в настоящее время для широкого круга комплексов металлов с координационными числами от 2 до 9 (см.¹⁰). С увеличением координационного числа центрального атома количество возможных пермутационных механизмов быстро возрастает, так же как становятся более разнообразными типы отвечающих им металл-центрированных внутримолекулярных перегруппировок. Тем не менее внутримолекулярные перегруппировки, независимо от сложности исходной структуры, можно разбить на два основных класса по способу изомеризации: изомеризация (топомеризация) координационного полиэдра без промежуточных разрывов отдельных связей (политопальные перегруппировки¹¹) и изомеризация по диссоциационно-рекомбинационному механизму. В последнем случае в ходе перегруппировки обычно возникает интермедиат с пониженным координационным числом центрального атома.

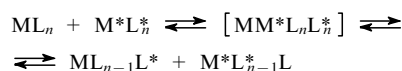
Наиболее полно указанные механизмы стереохимической жесткости охарактеризованы в случае пяти-,^{1,12,13} и шестикординированных^{14–18} комплексов металлов. В зависимости от строения комплекса и, в меньшей степени, от природы среды преобладает тот или иной механизм. Так, в случае бисхелатных *cis*-M(AB)₂XY шестикординированных комплексов политопальная перегруппировка типа тригонального твиста является единственным энергетически низкобарьерным механизмом инверсии октаэдра для диалкоксид-бис(β-дикетонатов) титана(IV)¹⁷ и фенилхлоробис(бензоилацетонато)олова(IV).¹⁶ Ниже показан один из четырех перегруппировочных механизмов, определяемых поворотом относительно одной из четырех осей C₃ октаэдра. Однако в случае бисхелатных комплексов (2,6-диизопропил-



феноксид)титана на основе 8-гидроксифинолина или 8-гидроксиальдына¹⁹ лимитирующей стадией конфигурационной перегруппировки является разрыв одной из связей Ti—N хелатного кольца, а в случае диалкокси(О,О'-диметилдитиофосфата) титана(IV) эту роль выполняет разрыв связи Ti—S (см.²⁰). В качестве интермедиата возникают пентакоординированные тригонально-бипирамидальные структуры, значение которых для механизма стереоизомеризации октаэдрических комплексов было предсказано еще Вернером.²¹

Внутримолекулярным механизмам стереоизомеризации противопоставляют межмолекулярные ассоциативные механизмы, связанные с образованием на промежуточной стадии интермедиатов с повышенным координационным числом центрального атома.^{22–24} В тех случаях, когда исключен нуклеофильный катализ стереоизомеризации и используется некоординирующий растворитель, роль нуклеофильной частицы может выполнять вторая молекула комплекса, один (или два) донорных атома которой координируются центральным атомом металла первой молекулы. Вслед за процессом присоединения обычно следует политопальная перегруппировка в интермедиате с повышенной координацией и затем стадия отщепления уходящей группы (разрыва одной из исходных связей). Если уходящий лиганд переходит в координационное окружение металла второго комплекса (схема 1), такую реакцию аутозамещения, или вырожденного лигандного обмена, можно рассматривать как проявление стереохимической жесткости димерного ассоциата.

Схема 1



В настоящем обзоре рассмотрены процессы, в которых проявляется стереохимическая жесткость тетракоординированных хелатных комплексов непреходных (т.е. имеющих согласно правилам IUPAC²⁵ незаполненные *d*⁰- или заполненные *d*¹⁰-электронные оболочки) металлов с тетраэдрической конфигурацией в основном электронном состоянии. Для сравнения рассматриваются также данные о внутримолекулярных стереоизомеризационных процессах в растворах тетраэдрических хелатных комплексов никеля, протекающих в шкале времени ЯМР. Основной акцент при этом сделан на идентификацию и кинетические характеристики отмеченных выше трех принципиальных типов перегруппировочных механизмов (политопальная перегруппировка, диссоциационно-рекомбинационный механизм и ассоциативный механизм вырожденного лигандного обмена).

Сtereoизомеризация соединений двух- и трехкоординированных непреходных элементов (планарная, пирамидальная и реберная форма инверсии) рассматриваются обычно в контексте представлений о стереохимии органических соединений (см., например,^{26–28}). Достаточно подробно проанализированы пермутационный и физический механизмы стереохимической жесткости пента-,^{12,13,29,30} и гексакоординированных структур.^{4,12–14,18,29} Быстро накапливаются теоретические^{29,31–33} и экспериментальные^{34,35} данные о флуктуирующих гепта- и октакоординированных комплексах металлов, а также комплексах с более высокими (вплоть до 12) координационными числами.^{3,36,37} В то же время молекулярной динамике тетракоординированных комплексов металлов, кроме оригинальных статей, посвящены лишь

небольшие разделы в раннем обзоре Холма¹ и недавний обзор³⁸. Настоящий обзор ставит задачей ликвидировать указанный пробел.

II. Стереохимически нежесткие структуры с тетракоординированными центрами

Основным типом динамических перегруппировок стереохимически нежестких структур комплексов тетракоординированных переходных и непереходных металлов являются взаимопревращения тетраэдрических и плоских форм. Достаточно общим представляется случай бисхелатных комплексов на основе несимметричных бидентатных лигандов (AB), который включает интерконверсию энантиомерных тетраэдрических и геометрическую изомеризацию *cis*- и *trans*-плоских структур. Схема, приведенная на рис. 1, отражает два возможных случая:[†] 1) тетраэдрическая форма соответствует наиболее устойчивой структуре основного состояния (рис. 1, а) и 2) энергетически более выгодной является плоская (квадратная) форма (рис. 1, б). Последний вариант более характерен для комплексов переходных металлов.

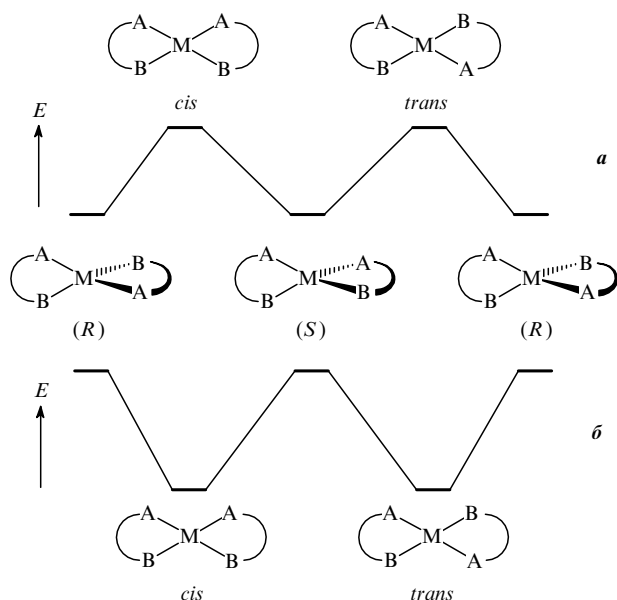


Рис. 1. Схема конфигурационной изомеризации тетраэдрических структур бисхелатных комплексов металлов.

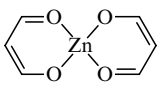
а — М — непереходный металл, б — М — переходный металл

Не только относительные энергии тетраэдрических и плоских структур, но и тип соответствующей им на поверхности потенциальной энергии стационарной точки, критически зависят от природы центрального атома и строения лиганда. В случае комплексов непереходных металлов типа $M(AB)_2$ до сих пор не удалось надежно зафиксировать плоские формы в равновесии с тетраэдрическими,[‡] и, как

[†] Истинная симметрия координационного узла в комплексах $M(AB)_2$ (см. рис. 1) ниже симметрии тетраэдра или квадрата. В литературе принято, однако, обозначать эти комплексы как тетраэдрические или плоскоквадратные, делая акцент не на геометрических, а на топологических характеристиках.

[‡] Отдельные сообщения о существовании в растворе равновесия между тетраэдрическими и плоскими тетракоординированными структурами непереходных металлов можно встретить в литературе. Так, по данным спектров ПМР бисацетилацетоната $Mg(II)$ существует³⁴ в растворах в виде двух форм: тетраэдрической D_{2d} и плоской D_{2h} .

Таблица 1. Энергетические барьеры планарной инверсии тетраэдрических гидридов и фторидов MX_4 по данным неэмпирических квантово-химических расчетов

MX_4	Метод расчета	$\Delta(E_{D_{4h}} - E_{T_d})$, ккал·моль ⁻¹	Ссылки
CH_4	MP2/6-311 + G**	141 ^a	47
SiH_4	3-21G*	95	47
SiH_3Cl	3-21G*	77 ^b	47
SiH_3NH_2	3-21G*	64 ^b	47
$Si(NH_2)_4$	3-21G*	53	47
BH_4^-	MP2/6-31G*	140	50
AlH_4^-	STO-3G*	76	50
CF_4	MP2/DZ + P	127	28, 51
SiF_4	MP2/DZ + P	63	28, 51
GeF_4	MP2/DZ + P	48	28, 51
SnF_4	MP2/DZ + P	37	28, 51
ScH_4	DZDH + P	28	48
TiH_4	DZDH + P	46	48
NiH_4^{2-}	8S 6P 3d (8s, 6p, 3d)	-26 ^c	52
	MINI	12	53

^a Это наиболее строгая из имеющихся в настоящее время оценок³⁹ (MCSCF-6-31G(d,p), все одно- и дважды возбужденные конфигурации учтены) 159.5 ккал·моль⁻¹.

^b Приведена разность энергий между C_{2v} - и C_{3v} -формами.

^c Устойчивой является плоская D_{4h} -форма.

следует из рассмотренных ниже данных квантовохимических расчетов, они представляют собой не метастабильные формы, а структуры переходных состояний или даже седловых точек высших порядков³⁹ в реакциях интерконверсии тетраэдрических структур.[§] Обратная ситуация, когда тетраэдрические структуры отвечают переходным состояниям в реакциях *cis*–*trans*-изомеризации плоских форм, характерна для комплексов Pt(II) и Pd(II).³⁵ Для комплексов Ni(II) устойчивыми и сосуществующими в равновесии в растворе могут быть *trans*-плоская и тетраэдрическая^{41, 42} или *cis*-плоская и тетраэдрическая^{43, 44} формы. В кристаллическом состоянии комплексы тетракоординированных Cu(II) и Ni(II) могут принимать конфигурации в широком диапазоне, промежуточном между плоской и тетраэдрической, в зависимости от строения лигандов.^{38, 45}

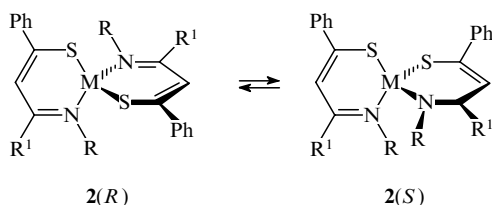
Скорость взаимопревращений тетраэдрических и плоских структур комплексов никеля(II) в растворе достигает $10^6 - 10^{13} \text{ с}^{-1}$ (см.^{1, 46}). В противоположность этому тетраэдрические структуры, образуемые элементами IVA группы, обладают высокой степенью стереохимической жесткости. Как видно из данных табл. 1, в которой приведены рассчитанные неэмпирическими квантово-химическими методами разности энергии между устойчивыми тетраэдрическими и плоскоквадратными структурами гидридов $АН_4$, эти величины превышают энергии разрыва связей А–Н, что означает нереализуемость политопаальной перегруппировки типа квадрат $\rightleftharpoons$ тетраэдр.

Прямые расчеты и анализ, основанный на учете эффекта Яна–Теллера второго порядка,^{47–49} указывают на основные пути структурной модификации тетракоординированных структур, ведущие к понижению энергетической щели между тетраэдрической и плоской конфигурациями. Для структур MX_4 с d^0 - или d^{10} -электронными конфигурациями централь-

[§] Недавно появилось сообщение, основанное на STO-3G расчетах,⁴⁰ о возможности существования локального минимума для структуры $C_{2v}H_{28}$ (октаплан), содержащей плоский тетракоординированный атом углерода между двумя кресловидными циклооктановыми кольцами. Однако энергия напряжения для этого углеводорода составляет $\sim 15 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ на один углеродный атом.

ного атома, менее электроотрицательного по сравнению с атомом углерода, высшая занятая МО плоскоквадратной формы имеет симметрию b_{1g} , а основное электронное состояние — $^1A_1(\delta)$. Чем ниже электроотрицательность центрального атома M и чем выше она у атомов лигандов X , тем меньше разность энергий между плоской и тетраэдрической формами. Действительно, в случае SnF_4 ожидаемая на основании данных расчетов разность энергий близка к интервалу значений энергетических барьеров стереохимически жестких структур, а в случае бисхелатного комплекса $Zn(II)$ с координационным узлом ZnO_4 попадает в этот интервал.

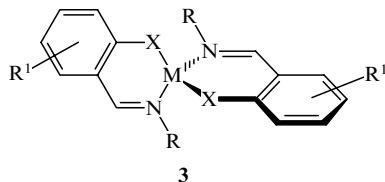
Рассмотренным критериям полностью соответствует структура первых стереохимически жестких комплексов непереходных металлов **2**, изученных в пионерской работе Итона и Холма.⁵⁴ Этими авторами было впервые обнаружено, что тетраэдрические бисхелатные комплексы $Zn(II)$ и $Cd(II)$ типа **2**, содержащие электроотрицательные атомы азота и серы, координированные к атому металла, претерпевают в растворах обратимую энантиомеризацию ($R \rightleftharpoons S$), связанную с инверсией конфигурации тетраэдрического атома металла, протекающую в шкале времени ЯМР 1H .



$M = Zn, Cd$; $R = i-Pr, CH_2Ph$; $R^1 = H, Me$

Наличие прохиральных заместителей R в диссимметричных хелатных структурах **2** позволяет фиксировать процесс энантиомеризации при помощи метода ЯМР, не прибегая к предварительному разделению энантиомеров (R) и (S). Энергетические барьеры процесса энантиомеризации, найденные по данным о температурной зависимости диастереотопного усреднения сигналов протонов метилов изопропильной группы или метиленовых протонов бензильной группы, составили ~ 21 ккал $\cdot$ моль $^{-1}$ для комплексов $Zn(II)$ и 12–15 ккал $\cdot$ моль $^{-1}$ для комплексов $Cd(II)$.

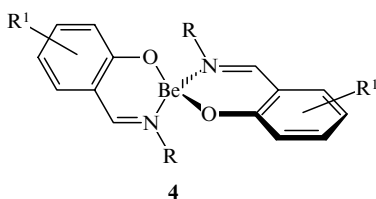
Вскоре было показано, что тетраэдрические бисхелатные комплексы $Zn(II)$, $Cd(II)$ типа **3** (см.⁵⁵) и $Be(II)$ типа **4** (см.^{56, 57}) также проявляют стереохимическую жесткость, а кинетические и активационные параметры процесса энантиомеризации ($R \rightleftharpoons S$) сильно зависят от природы донорного атома X и заместителей R^1 .



$M = Zn, Cd$; $X = O, S, Se$;

$R = i-Pr, CH_2Ph$

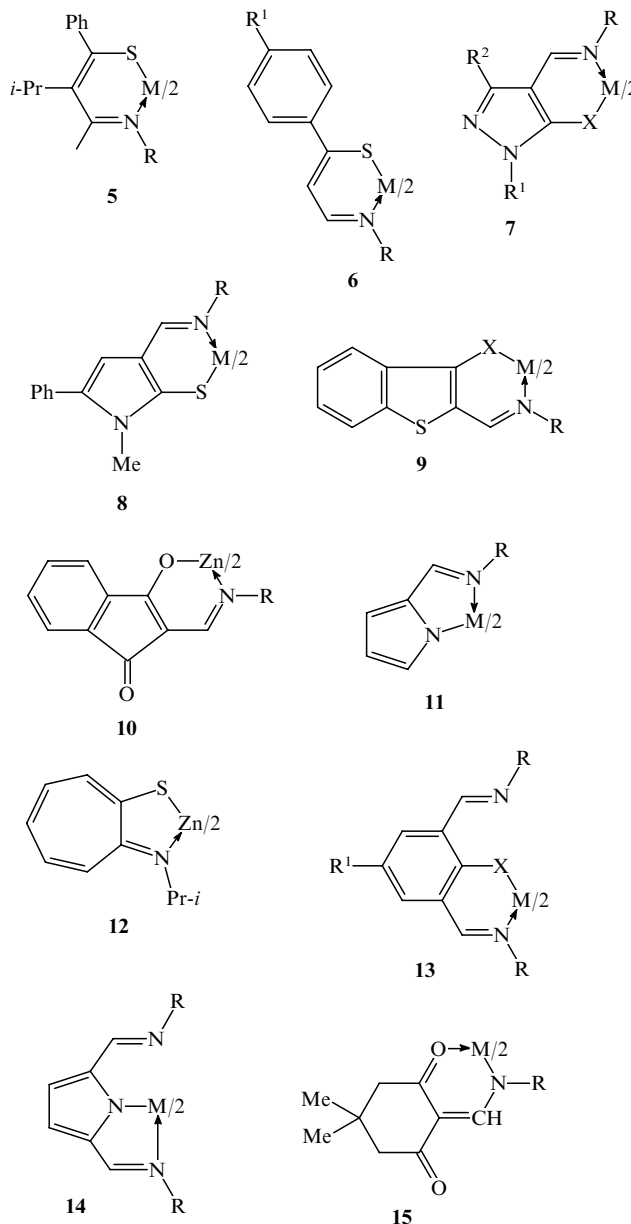
$\Delta G_{25}^\ddagger = 9.8 \div 22.3$ ккал $\cdot$ моль $^{-1}$



$R = i-Pr, CH_2Ph$

$\Delta G_{25}^\ddagger = 22 \div 24.5$ ккал $\cdot$ моль $^{-1}$

К настоящему времени изучен также довольно широкий круг металл-хелатных комплексов непереходных (а также переходных) металлов, проявляющих в растворах стереохимическую жесткость. Основные структурные типы таких комплексов представлены ниже формулами **5–15**.



$M = Be, Zn, Cd, Hg, Pb$; $M/2 = BAr(Y)$;

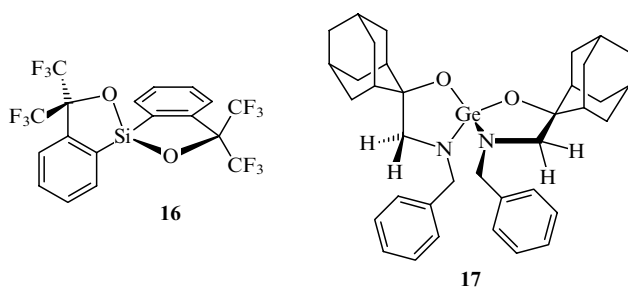
$Y = Ar', OAlk$; $GaMe_2, InMe_2$;

$X = O, S, Se$; $R = i-Pr, CH_2Ph, Ar, Alk$;

$R^1 = H, Cl, Br, OMe, Me, NO_2, Alk, Ar$;

$R^2 = Me, i-Pr$

Значительно менее подробно изучены процессы инверсии тетраэдрической конфигурации для соединений элементов IVA группы. Ранние сообщения о том, что бициклические эфиры ортокремневой кислоты могут обладать предпочтительной плоской структурой⁵⁸ или низким барьером перехода тетраэдрической (D_{2d}) формы в плоскую,⁵⁹ не получили дальнейшего подтверждения. Однако для другого производного тетракоординированного кремния **16** энергетический барьер внутримолекулярного инверсионного превращения с переходом через плоскую структуру, оцениваемый по данным работы⁶⁰ в 28 ккал $\cdot$ моль $^{-1}$, близок к верхнему пределу энергетической шкалы стереохимически жестких структур.



По-видимому, первой истинной стереохимически нежесткой структурой с тетраэдрическим центром (тетракоординированным элементом IVA группы) был германиевый спиран **17** (см.⁶¹). Величина барьера инверсии, определенная по данным температурно-зависимого спектра ПМР в области сигналов диастереотопных метиленовых протонов (толуол-*d*₈), составила 22.2 ± 2.5 ккал·моль⁻¹.

III. Механизмы стереохимической нежесткости тетракоординированных структур

Важнейшим вопросом, возникающим в ходе исследования инверсионных процессов, является вопрос о выборе энергетически предпочтительного пути реакции. Выше были указаны три принципиальных механизма, способные вести к инверсии конфигурации центрального атома координационного полиэдра. На рис. 2 они представлены для конкретного случая — инверсии конфигурации центрального атома в тетраэдрических бисхелатных комплексах элементов IIА–IVА групп, к которым принадлежат все рассматриваемые соединения типа **2**–**17**.

Внутримолекулярные процессы включают помимо политопальных перегруппировок, протекающих по механизму диагонального твиста без разрыва связей металл–лиганд (см., например,¹¹) с образованием в переходном состоянии (или в качестве интермедиатов) *транс*- или *цис*-структур (последние не показаны на рис. 2) (путь *a*), механизм, связанный с разрывом одной из связей металл–лиганд. Разрыв этой связи приводит к образованию промежуточной трехкоординированной ахиральной структуры, которая затем быстро рециклизуется (путь *b*). Третий механизм, ведущий к инверсии конфигурации тетраэдрического атома металла,

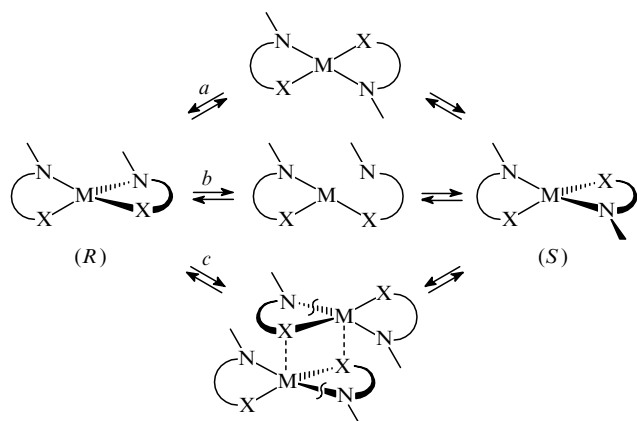


Рис. 2. Общая схема инверсионных механизмов для тетраэдрических бисхелатных комплексов **2**–**17**.

a — Политопальная перегруппировка по типу диагонального твиста с прохождением через плоскую *транс*-структуру; *b* — внутримолекулярный процесс, определяемый разрывом-образованием одной из связей М–N; *c* — межмолекулярный процесс вырожденного лигандного обмена

связан с межмолекулярным лигандным обменом, протекающим через образование димерной структуры по пути (*c*) или (*b*) + (*c*).

Проведенные исследования показали, что все три рассмотренных типа механизмов реализуются в термических реакциях инверсии конфигурации тетраэдрического центра металл-хелатных комплексов. Выбор предпочтительного пути инверсионного процесса диктуется главным образом природой металла, но существенно зависит и от других структурных особенностей комплекса.³⁸ Общая методология, широко применяемая в различных работах, основана на следующих четырех эффективных подходах: 1) введении в структуры стереохимически нежестких комплексов **2**–**15** прохиральных групп R в качестве заместителей при атомах азота, а также в другие части молекул комплексов; 2) введении «спиновых меток», обычно магнитных ($S = 1/2$) изотопов атомов металла и лигирующих атомов; 3) структурном моделировании диссоциационно-рекомбинационного механизма в комплексах типа **13**–**15** на основе альтернативных лигандов, т.е. лигандов, в которых число структурно эквивалентных донорных центров превышает координационную емкость металла;⁶² 4) определении кинетического порядка (*n*) регистрируемых вырожденных превращений на основе исследований зависимости времени жизни (τ) обменивающихся состояний от концентрации раствора, соответствующей соотношению:

$$\tau^{-1} = k[c]^{n-1}, \quad (1)$$

где *k* — константа скорости реакции с кинетическим порядком *n*, [*c*] — концентрация растворенного вещества.

Рассмотрим кратко, какая информация о механизме инверсионного процесса может быть извлечена при применении каждого из указанных подходов.

1. Стандартный прием введения в асимметричную или диссимметричную структуру прохиральных групп, таких как *i*-Pr или CH₂Ph, и анализ температурно-зависимого диастереотопного усреднения^{24, 63–65} дает возможность фиксировать интерконверсию энантиомеров, минуя операцию их препаративного разделения, в условиях неограниченного контроля обратимости и воспроизводимости эксперимента. Регистрируемый таким способом динамический процесс не позволяет, однако, дифференцировать возможные пути структурной реорганизации молекулы, приводящие к инверсии тетраэдрической конфигурации центрального атома металла.

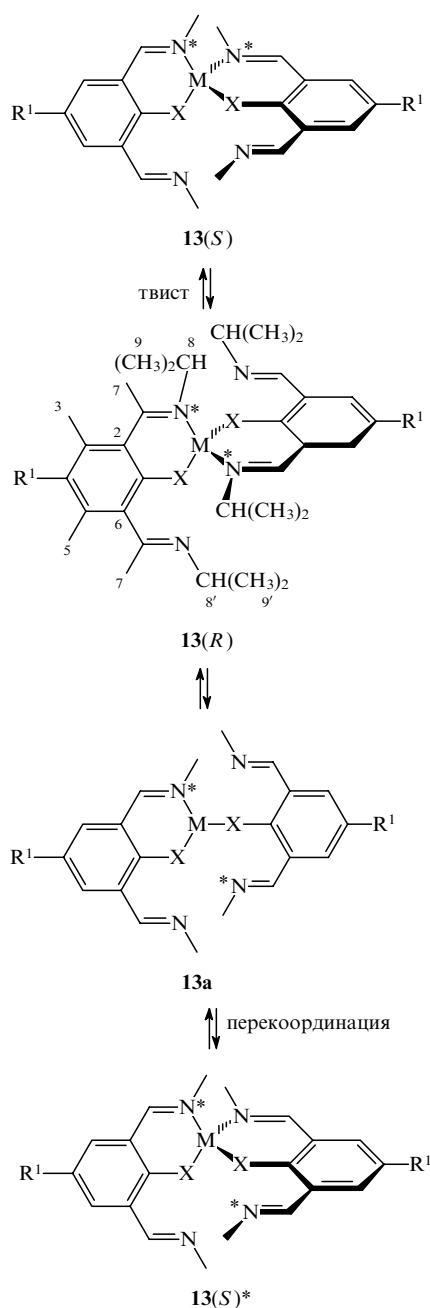
2. Введение в структуру молекул «спиновой» метки — изотопа металла с полужелым спином (^{111,113}Cd, ¹⁹⁹Hg, ²⁰⁷Pb), связанного спин-спиновым взаимодействием с ядрами лиганда, позволяет непосредственно наблюдать процессы разрыва-образования связей металл–лиганд по пути (*b*), (*c*) или (*b*) + (*c*) (см. рис. 2). Эти процессы могут быть зафиксированы как посредством изучения температурной зависимости формы линии соответствующих спектральных мультиплетов (исчезновение константы спин-спинового взаимодействия металл — ядро лиганда при разрыве связи), так и при помощи методов двумерной спектроскопии ЯМР.

Если, однако, время жизни промежуточной структуры (трехкоординированный интермедиат на пути (*b*), рис. 2) меньше времени релаксации связанных спин-спиновым взаимодействием ядер металла и лиганда, корреляция спинов этих ядер сохраняется, а спин-спиновое взаимодействие проявляется в спектре несмотря на наличие интенсивно протекающего внутримолекулярного диссоциативного процесса.⁶⁶ В этом, хотя и относительно редком случае, наблюдение температурной зависимости константы спин-спинового взаимодействия является недиагностичным при изучении механизма инверсионного процесса.

3. Диссоциативный механизм инверсии типа (*b*) (см. рис. 2) был зарегистрирован, например, при исследовании

структурной нежесткости комплексных соединений **13** с бисхелатными циклами на основе альтердентатных лигандов, т.е. лигандов, представляющих металлу два эквивалентных иминных донорных центра. Ввиду пространственных ограничений альтернативные донорные центры в комплексе **13** не могут одновременно участвовать во внутримолекулярной координации. Однако при наличии диссоциативных процессов (моделирующих путь (b) на рис. 2) рекомбинация связи металл–азот при рециклизации промежуточной трехкоординированной структуры **13a** с участием каждого из двух вакантных донорных центров является равновероятной. Реализующийся при этом процесс внутримолекулярной перекоординации (переключения связей), представленный на схеме 2, надежно фиксируется при помощи метода ЯМР по усреднению сигналов ядер, разделенных эффективной плоскостью симметрии, в условиях быстрого обмена.

Схема 2



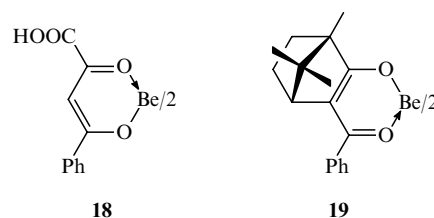
4. Обнаружение концентрационной зависимости для регистрируемых спектрами ЯМР обменных процессов служит ясным указанием на межмолекулярный характер реакции,

включение процессов вырожденного лигандного обмена в общий стереохимический результат реакции. На важность учета этого процесса (путь (c) на рис. 2) было указано уже в пионерском исследовании Итона и Холма,⁵⁴ которые отметили, что в случае хелатов Cd(II) (комплекс **2**) скорость ассоциативных процессов инверсии тетраэдрической конфигурации атома металла очень близка к скорости внутримолекулярной реакции. Тщательный учет ассоциативных реакций, протекающих по механизму лигандного обмена (см. схему 1), необходим особенно в свете данных⁶⁷ о значительной ассоциации хелатных комплексов в растворах некоординирующих растворителей.

Сочетание рассмотренных подходов к изучению кинетики процессов инверсии тетраэдрической конфигурации металл-хелатных комплексов с целенаправленным структурным моделированием последних позволило в значительной степени проникнуть в детали механизмов их структурной нежесткости в растворах, а также установить основные закономерности влияния природы атома металла, донорных атомов и заместителей в лигандах на кинетику инверсионного процесса ($R \rightleftharpoons S$) и возможные пути его осуществления. Полученные данные представлены и обсуждены в настоящем обзоре в соответствии с типом металла, начиная с комплексов бериллия и бора и заканчивая комплексами тяжелых металлов свинца и ртути. Обзор содержит также раздел, посвященный рассмотрению динамических процессов инверсии тетраэдрической конфигурации в бисхелатных комплексах Ni(II). Обсуждаются превращения, скорость которых допускает их непосредственное наблюдение в шкале времени ЯМР. Хотя никель в своем обычном окислительном состоянии Ni(II) является типичным переходным металлом, характер стереодинамических процессов в растворах образуемых им комплексов весьма близок к процессам, определяющим инверсию конфигурации центрального атома непереходного металла в комплексах **2–15**.

IV. Комплексы бериллия

Уже в ранних экспериментах по препаративному разделению оптических антиподов бисхелатных комплексов Be(II) — бис(бензоилпируват)бериллия (**18**) и бис(бензоилкамфоро)бериллия (**19**), основанных на кристаллизации диастереомерных солей с бруцином, удалось достичь обогащения рацемической смеси одним из энантиомеров и наблюдать мутаротацию в растворе при обычной температуре.^{68, 69} Энергетические барьеры реакции рацемизации, рассчитанные позднее⁵⁶ по приведенным в работах^{68, 69} поляриметрическим данным, составляют в зависимости от растворителя 21–25 ккал·моль^{–1}.



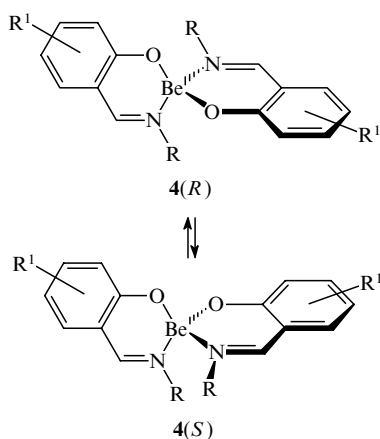
Близкие к этим значениям энергетические барьеры энантиомеризации ($R \rightleftharpoons S$) бис(N-алкил-5-R¹-салицилальдиминатов) бериллия (**4**) были найдены по температурно-зависимому изменению формы линий сигналов диастереотопных метильных и метиленовых групп *i*-Pr- и CH₂Ph-заместителей при атомах азота.^{56, 57, 70}

В табл. 2 приведены данные кинетических исследований процессов инверсии тетраэдрической конфигурации бериллия в комплексах **4** (схема 3), полученные с помощью метода динамического ЯМР ¹H.

Таблица 2. Кинетические и активационные параметры энантиомеризации бисхелатных комплексов Be(II) типа **4** (растворитель — нитробензол)^{56, 57, 70}

R	R ¹	$k_{25} \cdot 10^4$, с ⁻¹	$\Delta H^\ddagger$, ккал · моль ⁻¹	$\Delta S^\ddagger$, кал · моль ⁻¹ · К ⁻¹	$\Delta G_{25}^\ddagger$, ^a ккал · моль ⁻¹
<i>i</i> -Pr	H	3.6	24.0	6.4	22.1 (22.2/143°C)
CH ₂ Ph	H	5.8	22.0	-3.9	23.2
<i>i</i> -Pr	5-Br	3.6	24.9	6.4	22.1 (22.4/147°C)
<i>i</i> -Pr	5-NO ₂	7.9	30.0	18.8	24.4 (23.4/167°C)
<i>i</i> -Pr	5,6-C ₆ H ₄	1.4	26.8	13.8	22.7
<i>i</i> -Pr	3-NO ₂	2.2	21.2	-3.2	22.4
<i>i</i> -Pr	5-OMe				(22.4/131°C)
<i>i</i> -Pr	5-Me				(21.7/139°C)
<i>i</i> -Pr	5-Cl				(22.1/144°C)

^a В скобках приведены свободные энергии активации, оцененные в работах^{56, 70} при температуре коалесценции сигналов диастереотопных групп.



Энергетические барьеры повышаются по мере увеличения электроакцепторной способности заместителей R¹ и удовлетворительно коррелируют с σ -константами Гаммета.⁷⁰

$$\Delta G_{T_c}^\ddagger = 1.81\sigma + 21.96 \text{ (ккал · моль}^{-1}\text{)} \quad (2)$$

Варьирование концентрации растворов комплексов **4**, приведенных в табл. 2, в интервале 10^{-3} – 10^{-1} моль · л⁻¹ не отражается на скорости стереоизомеризации. Это свидетельствует об отсутствии вклада межмолекулярных процессов вырожденного лигандного обмена (путь (с) на рис. 2) в наблюдаемую кинетику инверсии конфигурации тетраэдрического атома бериллия **4(R) ⇌ 4(S)**.

Для выбора между альтернативными внутримолекулярными путями (а) и (b) (см. рис. 2) исследовалась термическая энантиомеризация бисхелатных комплексов бериллия типа **13** (X = O), полученных на основе альтердентатных лигандов (см. схему 2).^{71, 72}

Спектры ПМР комплексов бериллия **13** при комнатной температуре включают два набора сигналов неэквивалентных протонов хелатированного и нехелатированного альдиминных фрагментов (7,7'), (8,8'), (9,9') и фенильного кольца (3,5) (см. нумерацию атомов на схеме 2). Протоны диастереотопных метильных групп 9 и 9' анизохронны и представлены в спектрах двойными дублетами. Если бы стереоизомеризация осуществлялась только по механизму диагонального твиста (а), то процесс химического обмена сводился бы к температурно-зависимому обменному уширению и коалесценции сигналов диастереотопных групп прохиральных заместителей. В противоположность этому, диссоциатив-

Схема 3

ный механизм (b), включающий образование и рециклизацию трехкоординированного интермедиата **13a** (M = Be), должен приводить не только к диастереотопному усреднению, но также и к усреднению сигналов ¹H и ¹³C ядер в положениях (3,5), (2,6), (7,7'), (8,8') и (9,9').

Наблюдаемая температурная эволюция формы линий индикаторных сигналов всех комплексов Be типа **13** соответствует процессу перекоординации атома металла с разрывом связей M–N и энантиомеризации, фиксирующей оба возможных направления превращений: **13(R) ⇌ 13(S)** и **13(R) ⇌ 13a ⇌ 13(S)'**.

Было найдено,^{71, 72} что в пределах обычных экспериментальных ошибок величины энергетических барьеров динамических процессов, регистрируемых по обменному усреднению пар индикаторных сигналов (7,7'), (3,5), и сигналов диастереотопных групп 9,9', рассчитанных с использованием полного анализа формы линии, совпадают. Варьирование концентрации растворов практически не сказывается на кинетике регистрируемых превращений, что согласуется с первым кинетическим порядком реакции ($n = 1$ в уравнении (1)). Константы скорости и активационные параметры реакции энантиомеризации комплексов **13** (M = Be) в растворе нитробензола-*d*₅ приведены в табл. 3.

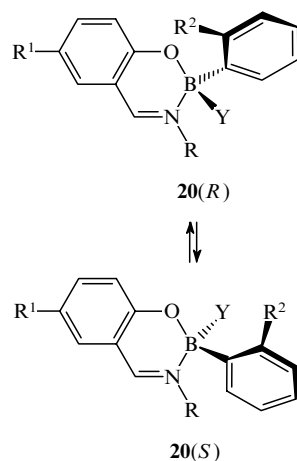
Таблица 3. Кинетические и активационные параметры энантиомеризации бисхелатных комплексов Be(II) типа **13** (X = O, R = *i*-Pr) (растворитель — нитробензол-*d*₅)^{71, 72}

R	$k_{25} \cdot 10^5$, с ⁻¹	$\Delta H^\ddagger$, ккал · моль ⁻¹	$\Delta S^\ddagger$, кал · моль ⁻¹ · К ⁻¹	$\Delta G_{25}^\ddagger$, ккал · моль ⁻¹
H	7.2	23.7	2.3	23.1
Me	4.2	27.3	13.3	23.4
Br	46	23.8	5.5	22.2
OMe	52	23.8	6.3	21.9
NO ₂	0.16	28.8	11.8	26.3

При сравнении с данными по кинетике энантиомеризации комплексов **4** (см. табл. 2) видно, что свободные энергии активации динамических процессов обоих типов комплексов с аналогичным замещением очень близки. Это служит основанием для предположения о том, что энантиомеризация **4(R) ⇌ 4(S)** (см. схему 3) также осуществляется по диссоциативному механизму (путь (b) на рис. 2), а не по альтернативному пути (а) политопаальной перегруппировки.

С этим выводом полностью согласуются результаты теоретического моделирования при помощи метода MNDO механизма инверсии тетраэдрической конфигурации атома

Схема 4



R = *i*-Pr, CH₂Ph; Y = Ar, OAlk

Ве в комплексе бис(N-метиламинопропеноато)бериллия, отличающемся от **4** отсутствием аннелированных бензольных ядер. Рассчитанный для диссоциационно-рекомбинационного механизма инверсии энергетический барьер на 8–10 ккал·моль^{–1} ниже, чем для стереоизомеризации, связанной с прохождением через плоские *транс*- или *цис*-тетракоординированные структуры.⁷³

Безуспешной оказалась попытка⁷⁴ исследования при помощи метода динамического ЯМР ¹H инверсионного процесса в β-дикетонатах Ве(II) и Zn(II), содержащих в положении 2 прохиральную изопропильную группу. Диастереотопные метильные группы в этих комплексах оставались изохронными вплоть до –80°C.

Поскольку, как отмечалось выше, бисхелатные комплексы Ве(II) с аналогичным типом хелатного узла ВеО₄ могут быть разделены на оптические изомеры препаративным путем (см. также работу⁷⁵), авторы⁷⁴ связывают это обстоятельство с крайне малым диастереотопным расщеплением в прохиральном заместителе, более удаленном в этих комплексах от стереогенного центра по сравнению с комплексами **4**.

V. Комплексы бора, галлия и индия

Впервые термическая инверсия конфигурации тетраэдрического атома бора была количественно исследована на примере 5,6-бензо-2,2-диарил-1,3,2-оксаборинов (**20**) — хиральных монохелатов, образованных имидами ароматических *o*-гидроксильдегидов и несимметричными диарилборными кислотами, включающими асимметрический атом бора (схема 4). Тетраэдрическая конфигурация связей при атоме бора охарактеризована данными рентгеноструктурного исследования некоторых соединений этого типа.^{76,77} Наличие в молекулах **20** (Y = Ar) прохиральных изопропильных и бензильных групп обеспечивает изучение динамики энантиомеризации по схеме 4 при помощи метода динамического ¹H и ¹³C ЯМР без обогащения рацемата одним из энантиомеров. Величины энергетических барьеров инверсионного процесса (табл. 4) лежат в пределах 19.6–21.5 ккал·моль^{–1} (см.^{78–80}), что на 1–2 ккал·моль^{–1} ниже барьеров, наблюдаемых для энантиомеризации (см. схему 3) комплексов бериллия **4** на основе аналогичных салицилальдиминов.

Величины энергетических барьеров, приведенные в табл. 4, слабо зависят от характера заместителей R, R¹, R² и Y. Однако, как и в ряду соединений бериллия типа **4**, в комплексах **20** максимальные значения барьера достигаются при наличии в пара-положении к кислороду в салицилальдиминовом фрагменте электроноакцепторной группы NO₂.

Изменение полярности растворителя и увеличение концентрации растворов от 0.1 до 3 моль·л^{–1} не оказывает заметного влияния на кинетику стереоизомеризации. Моделирование межмолекулярных процессов вырожденного лигандного обмена производилось путем смешивания в растворе различных пар борных хелатов **20**, содержащих разные заместители. Реакция идет с ощутимой скоростью лишь при температурах выше 90–100°C. Таким образом, в этом температурном интервале вклад межмолекулярного процесса вырожденного лигандного обмена в механизм инверсии представляется несущественным, что оставляет возможность выбора между внутримолекулярными вариантами (a) и (b) (см. рис. 2).

Таблица 4. Кинетические и активационные параметры энантиомеризации борных хелатов типа **20** (см.^{78,79})

R	R ¹	R ²	Y	Индикаторная группа	<i>k</i> ₂₅ , с ^{–1}	Δ <i>H</i> [‡] , ккал·моль ^{–1}	Δ <i>S</i> [‡] , кал·моль ^{–1} ·К ^{–1}	Δ <i>G</i> ₂₅ [‡] , ккал·моль ^{–1}
<i>i</i> -Pr	H	H	<i>o</i> -MeOC ₆ H ₄	<i>i</i> -Pr	9.3·10 ^{–3}	20.6	1.1	20.2
<i>i</i> -Pr	Br	H	<i>o</i> -MeOC ₆ H ₄	<i>i</i> -Pr	1.3·10 ^{–2}	21.6	5.5	20.0
<i>i</i> -Pr	H	H	1-C ₁₀ H ₇	<i>i</i> -Pr	1.1·10 ^{–2}	22.5	6.3	20.1
<i>i</i> -Pr	Br	H	1-C ₁₀ H ₇	<i>i</i> -Pr	7.9·10 ^{–3}	22.3	6.6	20.2
<i>i</i> -Pr	NO ₂	H	1-C ₁₀ H ₇	<i>i</i> -Pr	1.5·10 ^{–3}	23.8	8.6	21.3
<i>i</i> -Pr	H	MeO	1-C ₁₀ H ₇	<i>i</i> -Pr	1.1·10 ^{–2}	22.4	7.6	20.1
<i>i</i> -Pr	Br	MeO	1-C ₁₀ H ₇	<i>i</i> -Pr	3.0·10 ^{–2}	21.0	4.8	19.5
<i>i</i> -Pr	NO ₂	MeO	1-C ₁₀ H ₇	<i>i</i> -Pr	3.8·10 ^{–3}	23.9	10.5	20.8
CH ₂ Ph	H	MeO	1-C ₁₀ H ₇	<i>i</i> -Pr	8.6·10 ^{–4}	23.6	6.8	21.6
Me	H	H	OPr- <i>i</i>	<i>i</i> -Pr	4.2·10 ^{–1}			17.9
CH ₂ Ph	H	H	OPr- <i>i</i>	<i>i</i> -Pr	6.7·10 ^{–2}			19.0
				CH ₂ Ph	6.9·10 ^{–1}			17.7
<i>i</i> -Pr	H	H	OMe	<i>i</i> -Pr	5.0·10 ^{–1}			17.8
<i>i</i> -Pr	NO ₂	Me	OCH ₂ Ph	<i>i</i> -Pr	7.1·10 ^{–1}			17.5
				CH ₂ Ph	2.5			16.9
<i>i</i> -Pr	H	Me	OCH ₂ Ph	<i>i</i> -Pr	6.2·10 ^{–1}			17.8
				CH ₂ Ph	3.0			16.8
Me	5,6-C ₆ H ₄	Me	OCH ₂ Ph	CH ₂ Ph	7.7·10 ^{–2}			19.0
<i>i</i> -Pr	5,6-C ₆ H ₄	Me	OCH ₂ Ph	<i>i</i> -Pr	7.2·10 ^{–2}			19.0
				CH ₂ Ph	1.1			17.4
CH ₂ Ph	5,6-C ₆ H ₄	Me	OMe	CH ₂ Ph	8.8·10 ^{–1}			17.6

Примечание. В девяти первых случаях растворителем служил *o*-дихлорбензол, в остальных — бромбензол.

Вначале было высказано предположение,⁸⁰ что более вероятным является механизм политопаальной перегруппировки по типу дигонального твиста, которому в соответствии с предсказаниями^{59,81} благоприятствует наличие при атоме бора π -донорного (O) и σ -акцепторных (O,N) лигирующих центров, стабилизирующих плоскую структуру с тетракоординированным атомом бора. Однако MNDO расчеты, проведенные Шлейером и др.⁸² для модельного 1,3,2-оксазоборина, привели к выводу, что структуры с тетракоординированным плоским или пирамидальным атомом бора, вообще, неустойчивы и не могут соответствовать переходным состояниям в реакции тетраэдрической инверсии. Расчеты⁸² выявили иную структуру переходного состояния, включающую трехкоординированный атом бора с одной разорванной связью B—N, причем рассчитанная энергия активации инверсии конфигурации атома бора по этому механизму оказалась весьма близкой к экспериментальным величинам, полученным для соединений **20** (см. табл. 4). Последующие расчеты,⁸³ выполненные на более высоком уровне приближения (*ab initio*, 4-31G), дали иную структуру переходного состояния процесса тетраэдрической инверсии, отвечающую типу дигонального твиста с плоским тетракоординированным атомом бора, однако ее энергия по отношению к структуре основного состояния (95 ккал·моль⁻¹) оказалась намного выше экспериментальных значений барьеров инверсии.

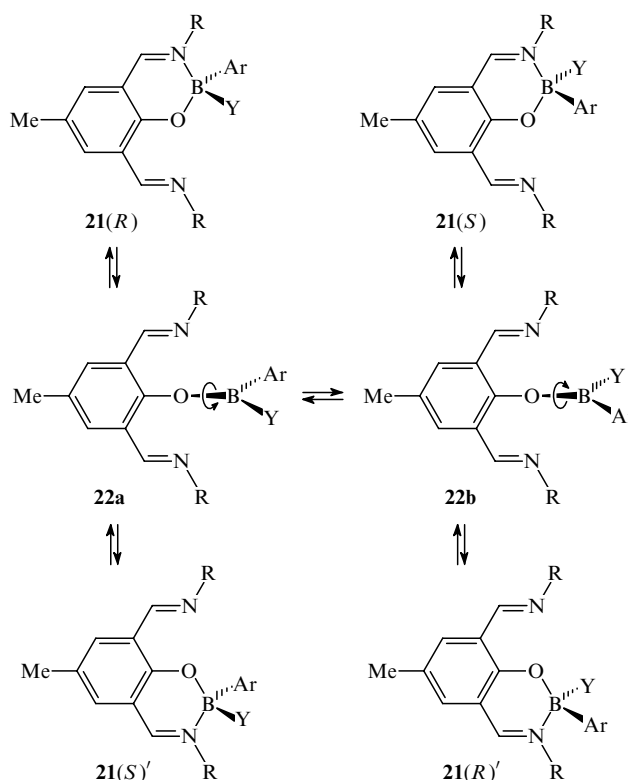
Боултон и Прадо⁸⁴ впервые обратили внимание на возможность использования специфики спектрального поведения хиральных хелатных комплексов бора типа **13** на основе альтернативных лигандов в качестве теста, позволяющего разделить внутримолекулярные процессы стереоизомеризации ($R \rightleftharpoons S$), осуществляемой по пути (*a*) или (*b*) (см. рис. 2). Анализируя температурную зависимость спектров ПМР серии монохелатов диарилбора типа **13** ($M/2 = BArAr'$, $X = O$, $R = CH_2Ph$, $R' = Me$), полученных на основе 2,6-бис(N-бензилаальдимино)-4-метилфенола, они оценили энергетические барьеры реакции разрыва-образования связи B—N в этих соединениях при температурах коалесценции сигналов метиленовых протонов бензильных групп в растворах $CD_3OC_6H_4Cl$ -*p* (~ 20 ккал·моль⁻¹), которые оказались сопоставимыми с энергетическими барьерами энантиомеризации борных хелатов **20**. На этом основании был сделан вывод, что процесс инверсии тетраэдрической конфигурации атома бора в соединениях **20** протекает также по диссоциативному механизму, включающему разрыв связи B—N.

Однако провести прямое сопоставление диссоциативной реакции и политопаальной твист-перегруппировки (которая должна была отражаться в диастереотопном усреднении сигналов метиленовых протонов бензильных групп) для исследованных в работе⁸⁴ соединений типа **13** оказалось невозможным. Ввиду большого температурного дрейфа

AB-мультиплет метиленовых протонов бензильной группы трансформируется при повышении температуры в усредненный синглет практически без промежуточного уширения. По тем же причинам не удалось количественно охарактеризовать инверсионные процессы для части описанных в работе⁷⁸ соединений **20** с заместителями $R = CH_2Ph$.

Более обоснованное заключение об отнесении механизмов инверсии конфигурации тетраэдрического атома бора в хелатных комплексах было сделано при изучении соединений **13** ($M/2 = BArAr'$, $R = i-Pr$) и 5,6-бензо-2-алкокси-1,3,2-азaborинов типа **20** и **21**, содержащих второй прохиральный заместитель Y при атоме бора.⁷⁹

Схема 5



Процесс тетраэдрической инверсии хелатов **21** ($Y = OPr-i$, OCH_2Ph) является концентрационно независимым. Он был количественно охарактеризован по диастереотопному усреднению сигналов N- и/или O-изопропильных и бензильных заместителей. Энергетические барьеры инверсионной реакции (см. табл. 4) оказались чуть ниже (на 1–2 ккал·моль⁻¹) найденных для диарилборных хелатов **20**.

Таблица 5. Кинетические и активационные параметры разрыва связи B—N и вращения боросодержащего фрагмента B(Ar)Y вокруг связи B—O в соединениях типа **21** (растворитель — нитробензол-*d*₅)⁷⁹

Номер соединения	R	Ar	Y	Индикаторная группа	k_{25}, c^{-1}		$\Delta G_{25}^\ddagger, \text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	
					разрыва связи B—N	вращения вокруг связи B—O	разрыва связи B—N	вращения вокруг связи B—O
1	Me	<i>o</i> -MeOC ₆ H ₄	OPr- <i>i</i>	<i>i</i> -Pr	$1.4 \cdot 10^{-1}$		18.8	
2	Me	<i>o</i> -MeOC ₆ H ₄	OCH ₂ Ph	CH ₂ Ph	$2.7 \cdot 10^{-1}$		18.2	
3	<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁	<i>o</i> -MeOC ₆ H ₄	OCH ₂ Ph	CH ₂ Ph	1.1		17.4	
4	<i>i</i> -Pr	<i>o</i> -MeOC ₆ H ₄	OMe	<i>i</i> -Pr	$7.9 \cdot 10^{-2}$	$4.6 \cdot 10^{-4}$	18.9	22.0
5	<i>i</i> -Pr	<i>o</i> -MeOC ₆ H ₄	OCH ₂ Ph	<i>i</i> -Pr	$4.9 \cdot 10^{-1}$	$5.4 \cdot 10^{-3}$	17.9	21.4
6	<i>i</i> -Pr	Ph	OCH ₂ Ph	<i>i</i> -Pr	1.5	$4.5 \cdot 10^{-6}$	16.9	24.5
7	<i>i</i> -Pr	Ph	<i>o</i> -MeOC ₆ H ₄	<i>i</i> -Pr	$3.0 \cdot 10^{-2}$	—	19.6	> 30

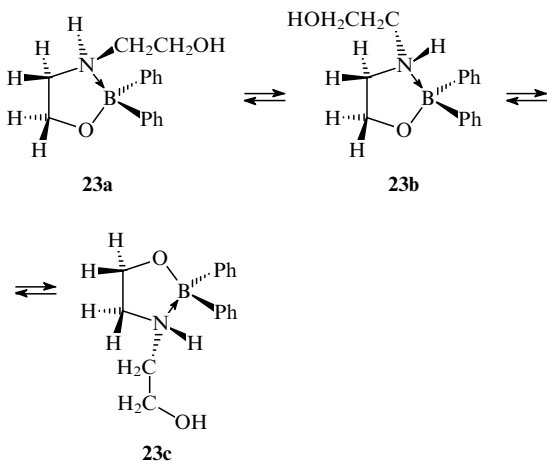
В спектрах динамического ЯМР ^1H соединений **21** (номера 1–3 в табл. 5) разделяются два динамических процесса. Инверсия энантиомеров ($R \rightleftharpoons S$), суммарно отражающая оба возможных пути превращений (a) и (b) (см. рис. 2), регистрируется по диастереотопному усреднению сигналов $i\text{-Pr}$ - и PhCH_2 -групп в заместителе Y . Диссоциативная реакция разрыва-образования координационных связей $\text{B}-\text{N}$ фиксируется по динамическому усреднению химических сдвигов сигналов протонов хелатированных и нехелатированного альдиминного фрагментов, а также по усреднению сигналов ^1H и ^{13}C в арильном кольце, связанном с альдегидными фрагментами.

Общая схема стереодинамических процессов в соединениях **21** (номера 4–7 в табл. 5) отражается превращениями, приведенными на схеме 5. Фиксируемым в спектрах динамического ЯМР ^1H соединений этого типа процессам инверсии-перекоординации в интервале температур ниже 110°C соответствуют два параллельных канала превращений, исключающих интерконверсию интермедиатов (**22a** $\nleftrightarrow$ **22b**). Представленный на схеме 5 механизм стереоизомеризации четко визуализируется 2D-обменными спектрами ЯМР ^1H . Разрыв связи $\text{B}-\text{N}$ и возникновение интермедиатов фиксируется по появлению для соединения **21** ($R = Y = \text{OCH}_2\text{Ph}$, $\text{Ar} = \text{Ph}$) четырех мультиплетных кросс-пиков, с которыми коррелируют частоты слабо- и сильнополюсных компонент двойных дублетов метилов изопропильных групп при различных азотных центрах.

Вращение вокруг связи $\text{B}-\text{O}$ в комплексах **22a–b** требует дополнительных затрат энергии и реализуется при более высокой температуре. Энергетические барьеры интерконверсии ($R \rightleftharpoons S$) и перекоординации в соединениях **21** (см. табл. 5), а также инверсионных процессов в комплексах **20** (см. табл. 4) весьма близки, что свидетельствует о предпочтительности диссоциативного механизма инверсии тетраэдрической конфигурации атома бора в указанных типах комплексов.

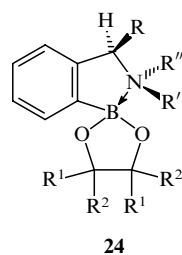
Диссоциация связи $\text{B}-\text{N}$ является лимитирующей стадией и в ряде других реакций стереоизомеризации соединений тетракоординированного бора. При помощи метода динамического ЯМР ^1H и ^{13}C было показано, что инверсия конфигурации тетракоординированного атома азота в хелатном комплексе бора **23** включает раскрытие 1,3,2-оксазоборолитинового кольца и последующее его замыкание с оксиэтильной группой, сопровождающееся протонными переносами (схема 6).⁸⁵ Энергетический барьер реакции (в растворе CD_2Cl_2) составляет 14.7 ± 0.3 ккал·моль $^{-1}$, что близко к значению 12.9 ккал·моль $^{-1}$, найденному для барьера диссоциации связи $\text{B}-\text{N}$ в комплексе триметиламин–триметилбор.⁸⁶

Схема 6

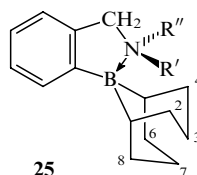


Асимметрическая трансформация, позволяющая посредством кристаллизации из подходящего растворителя получить отдельные диастереомеры оптически чистых комплексов тетракоординированного бора (бороксазолидинонов), также включает медленную стадию — диссоциацию связи $\text{B}-\text{N}$, подобную представленной на схеме 6.⁸⁷

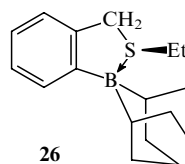
Достаточно подробно изучалась реакция внутримолекулярных стереопревращений [2-(диалкиламинометил)фенил]-боронатов (**24**),^{88,89} 9-[2-(диалкиламинометил)фенил]-9-борабицикло[3.3.1]нонанов (**25**)⁹⁰ и 9-[2-(этилтиометил)фенил]-9-борабицикло[3.3.1]нонанов (**26**).⁹¹



$$\begin{aligned} R &= \text{H, Me;} \\ R' &= R'' = \text{Me, Et;} \\ \Delta G_{25}^\ddagger &= 11.5 \div 11.6 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} R' &= R'' = \text{Me, Et} \\ \Delta G_{25}^\ddagger &= 14.1 \div 18.3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1} \end{aligned}$$



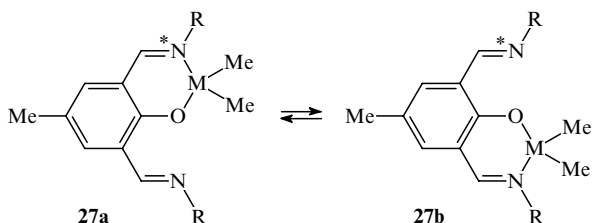
$$\Delta G_{25}^\ddagger = 11.6 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$$

В зависимости от типа замещения при стереогенных центрах — азоте, сере и боре — термическая диссоциация связей $\text{B}-\text{N}$ в комплексах **24**, **25** и $\text{B}-\text{S}$ в соединении **26** приводит к стереоизомеризации или топомеризации указанных центров. Было найдено,⁸⁹ что энергетические барьеры, отвечающие усреднению сигналов ^{13}C атомов 3(7) и 2(4), 6(8) в соединениях **25**, на 1.2 ккал·моль $^{-1}$ ниже, чем соответствующие усреднению диастереотопных протонов метиленовой группы. Это связано с тем, что первый процесс отражает диссоциацию связи $\text{B}-\text{N}$, тогда как усреднение метиленовых протонов достигается после инверсии атома азота, следующей за разрывом этой связи.

В работах^{89,90} особое значение уделено количественному определению вклада энтропии активации в свободную энергию активации стереоизомеризации. Величина $\Delta S^\ddagger$ рассматривается как важный диагностический тест механизма и структуры переходного состояния реакции. Найденные большие положительные значения $\Delta S^\ddagger$ в реакциях стереоизомеризации внутрixelатных комплексов **24–26** (15–20 э.е.) свидетельствуют, согласно данным^{89–91}, о существенном понижении полярности переходного состояния в реакции диссоциации связи $\text{B}-\text{N}$ по сравнению со структурой основного состояния. Как следует из кинетических данных, приведенных в табл. 4, положительные значения энтропии активации характерны также для реакции инверсии конфигурации у атома бора в хелатах **20**, которая реализуется через диссоциацию связи $\text{B}-\text{N}$.

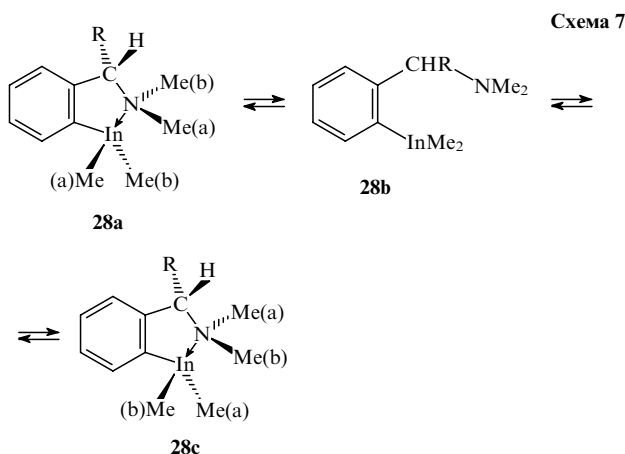
К настоящему времени имеется немного количественных данных о конфигурационной лабильности тетраэдрических хелатных комплексов Ga(III) и In(III). Были изучены⁹² реакции энантиотопомеризации диметилгаллиевых и диметилиндиевых производных **27** по температурно-зависимой эволю-

ции формы линий сигналов неэквивалентных протонов фенольных и азометиновых фрагментов в спектрах динамического ЯМР ^1H .



$\text{R} = i\text{-Pr}$; $\text{M} = \text{Ga}$; $k_{25} = 0.44 \text{ c}^{-1}$; $\Delta G_{25}^\ddagger = 17.9 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$
 $\text{M} = \text{In}$; $k_{25} = 7.3 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$; $\Delta G_{25}^\ddagger = 12.2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$

Другой известный пример энантиотопомеризации тетракоординированного атома индия — конфигурационная динамика (*o*-диметиламинометил)фенил(диметил)индия (28) (схема 7).⁹³



$\text{R} = \text{H}, \text{Me}$

Прохиральные тетраэдрические центры — атомы азота и индия — в хелатированном внутреннем комплексе 28a обуславливают диастереотопное расщепление сигналов метильных групп ($\text{R} = \text{Me}$), которое при комнатной температуре исчезает из-за разрыва связи $\text{In}-\text{N}$.

С увеличением атомного номера центрального атома прочность связи $\text{M}-\text{N}$ понижается и энергетические барьеры реакции перекоординации (см. схемы 5 и 7), связанные с термической диссоциацией этих связей, падают в ряду $\text{B} > \text{Ga} > \text{In}$.

VI. Комплексы цинка

Известно, что ион $\text{Zn}(\text{II})$ в комплексных соединениях характеризуется способностью легко адаптировать свою конфигурацию и координационную емкость к структурным особенностям связанных с ним лигандов.^{94–96} Благодаря этой способности, вызванной в значительной мере отсутствием стабилизационных эффектов кристаллического поля, атом цинка включен в макромолекулы многих энзимов, функционирующих как активные катализаторы биологических процессов.^{97,98} Не удивительно, что стереохимическая жесткость координационных соединений тетракоординированного $\text{Zn}(\text{II})$ обуславливается (в зависимости от лигандного окружения) всеми типами механизмов, представленных на рис. 2, а также и некоторыми другими, рассмотренными в этом разделе.

Для бисхелатных комплексов $\text{Zn}(\text{II})$ типа 2, 3, 5–15 получены наиболее полные данные о влиянии различных структурных факторов на кинетику и механизм процессов,

определяющих стереохимическую жесткость тетраэдрической конфигурации тетракоординированного непереходного атома металла.^{54,55,70,99–110} Изучалось влияние следующих структурных факторов: 1) природы лигирующего центра $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$; 2) характера заместителей R и R^1 в комплексах 6 и 7, а также аннелированных ареновых и гетареновых колец в комплексах 3 и 5–15; 3) пространственных и электронных характеристик заместителей R при координированных атомах азота в комплексах 5 и 7.

Некоторые результаты проведенных исследований сведены в табл. 6. Найденные величины энергетических барьеров лежат в интервале от 10 до 24 $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, а константы скорости находятся в пределах от 10^3 до 10^{-5} c^{-1} (при обычной температуре). Анализ представленных в табл. 6 данных позволяет выделить следующие основные тенденции изменений энергетических барьеров энантиомеризации в зависимости от особенностей структуры лиганда:

1. При варьировании природы донорного центра X в однотипных сериях соединений 3, 7–9 энергии активации увеличиваются в ряду $\text{O} < \text{Se} < \text{S}$.

2. Аннелирование к хелатному кольцу в комплексах типа 2 и их кислородных аналогах ($\text{X} = \text{O}$) бензольного, бензотиофенового и бензоциклопентенового колец (комплексы 3, 9, 10) уменьшает величину $\Delta G_{25}^\ddagger$ (для комплекса 6 ($\text{R} = i\text{-Pr}$, $\text{R}^1 = \text{H}$) она составляет 20.6 $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.⁵⁴)), в то время как аннелирование пятичленных азотистых гетероциклов — пиррольного кольца (соединение 8) и пиразольного (соединение 7) — увеличивает энергетический барьер инверсии тетраэдрического атома $\text{Zn}(\text{II})$.

3. Различия в электронных и пространственных характеристиках заместителей при координированном атоме азота в серии соединений 5 мало сказываются на величинах инверсионных барьеров.

4. В отличие от комплексов бериллия 4, введение в бензольные ядра аналогичных комплексов цинка 3 ($\text{X} = \text{O}$) электроноакцепторных заместителей ведет к понижению инверсионного барьера. Этому соответствует отрицательный знак реакционной константы в полученном в работе⁷⁰ корреляционном уравнении (ср. с уравнением (2)).

$$\Delta G_{T_c}^\ddagger = -2.48\sigma + 15.44 \text{ (ккал} \cdot \text{моль}^{-1})$$

Указанное различие отражает, по всей вероятности, обращение механизма энантиомеризации в комплексах $\text{Zn}(\text{II})$, для которых энергетически предпочтительным становится путь реакции, связанный с политопальной перегруппировкой типа (a) (см. рис. 2), протекающей без предварительной диссоциации координационной связи $\text{Zn}-\text{N}$. В пользу этого предположения свидетельствуют и отрицательные значения энтропии активации инверсии тетраэдрической конфигурации $\text{Zn}(\text{II})$ с лигандным окружением N_2O_2 (см. табл. 6).

Четкое доказательство энергетической предпочтительности не связанного с разрывом-образованием координационных связей механизма диагонального твиста (a) (см. рис. 2) получено при исследовании спектров динамического ЯМР ^1H бисхелатных комплексов цинка 13 ($\text{X} = \text{O}$) с альтернативными лигандами.¹⁰⁷

В отличие от комплексов бериллия, в спектрах динамического ЯМР ^1H и ^{13}C цинковых комплексов 13 ($\text{X} = \text{O}$) фиксируются оба типа динамических превращений (см. схему 2): диагональный твист и осуществляющийся при более высокой температуре раствора процесс перекоординации, регистрируемый по полному усреднению спектра относительно $\text{X}-\text{C}(\text{R}^1)$ осей. Кинетическая последовательность указанных превращений сохраняется для всех изученных комплексов 13 ($\text{M} = \text{Zn}$, $\text{X} = \text{O}$) независимо от характера заместителей R^1 . Скорость реакции политопальной перегруппировки на три порядка выше скорости параллельно протекающего диссоциационно-рекомбинационного превращения.

Таблица 6. Кинетические параметры инверсии конфигурации тетраэдрического Zn(II) в бисхелатных комплексах с координационным узлом ZnN₂X₂

Тип комп-лекса	R ¹ , R ²	X	R	Растворитель	k ₂₅ , с ⁻¹	ΔH [‡] , ккал·моль ⁻¹	ΔS [‡] , кал·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	ΔG ₂₅ [‡] , ккал·моль ⁻¹	Ссылки
3	5-OMe	O	<i>i</i> -Pr	CDCl ₃	—	—	—	16.0/33°C ^a	70
	H	O	<i>i</i> -Pr	CD ₂ Cl ₂ (CDCl ₃)	51	9.3	−19.6	15.1 (15.5/19°C) ^a	55, 70
	5-Br	O	<i>i</i> -Pr	CDCl ₃	—	—	—	14.9/12°C ^a	70
	5-NO ₂	O	<i>i</i> -Pr	CDCl ₃	—	—	—	13.3/−21°C ^a	70
	3,4-C ₆ H ₄	O	<i>i</i> -Pr	Бромбензол- <i>d</i> ₅	2.8	15.3	−5.2	16.8	108
	4,5-C ₆ H ₄	O	<i>i</i> -Pr	»	14.9	13.0	−9.7	16.0	108
	5,6-C ₆ H ₄	O	<i>i</i> -Pr	»	3.1·10 ³	9.0	−12.5	12.7	108
	5-OMe	<i>i</i> -Pr	»	»	7.3	15.1	−3.8	15.3	72
	H	<i>i</i> -Pr	»	»	2.3	17.7	2.7	16.9	72
	5-Br	<i>i</i> -Pr	»	»	2.1	18.0	3.3	17.0	72
	5-NO ₂	<i>i</i> -Pr	»	»	0.5	17.7	−0.5	17.8	72
	3,4-C ₆ H ₄	<i>i</i> -Pr	»	»	1.3	23.8	21.8	17.4	108
	4,5-C ₆ H ₄	<i>i</i> -Pr	»	»	3.8	22.0	18.0	16.6	108
	5,6-C ₆ H ₄	<i>i</i> -Pr	»	»	43.9	13.1	−7.1	15.2	108
5	—	—	CH ₂ Ph	Хлорбензол	0.6	20.1	8.1	17.7	99
	—	—	<i>i</i> -Pr	»	1.5	17.1	−0.2	17.2	99
	—	—	<i>t</i> -Bu	»	4.1	14.7	−6.3	16.6	99
	—	—	Ph	»	4.7	13.3	−10.9	16.5	99
	—	—	2,4,6-C ₆ H ₂ Me ₃	»	0.1	25.6	22.5	18.8	99
7	Ph/ <i>i</i> -Pr	O	<i>i</i> -Pr	<i>o</i> -Дихлорбензол	2.3·10 ⁻²	20.0	1.2	19.7	100
	Ph/ <i>i</i> -Pr		CH ₂ Ph	»	5.1·10 ⁻⁵	26.2	9.7	23.3	100
	Ph/ <i>i</i> -Pr		CH ₂ Ph	»	4.0·10 ⁻³	19.7	−3.3	20.7	100
	Ph/Me		<i>i</i> -Pr	»	1.3·10 ⁻³	23.3	6.4	21.4	100
9	—	O	<i>i</i> -Pr	»	8.2	11.4	−15.8	15.9	109
10	—	O	CH ₂ Ph	CH ₂ Cl ₂	5.1·10 ³	8.2	−14.2	12.4	109
12	—	—	<i>i</i> -Pr	Нитробензол	2.7·10 ⁻¹	15.7	−8.4	18.2	109

^a Величина ΔG[‡] определена по коалесценции сигналов диастереотопных метильных групп при указанной температуре.

Варьирование полярности растворителя и концентрации растворов практически не сказывается на кинетике наблюдаемых динамических превращений, что указывает на их внутримолекулярный характер. Кинетические параметры изученных процессов представлены в табл. 7.

Приведенные в табл. 7 значения энергетических барьеров инверсии по механизму дигонального твиста для комплексов цинка **13** близки к значениям, характеризующим энантиомеризацию бисалицилальдиминатов цинка (**3**) (M = Zn), с идентичными заместителями R¹ (см. табл. 6), что подтверждает предпочтительность этого пути стереоизомеризации и для комплексов **3** (X = O).

Модификация структуры альтердентатного лиганда в комплексах цинка **13** путем замены донорного атома кислорода на атом серы кардинально меняет энергетическую последовательность механизмов энантиомеризации. Предпочтительным, как и в ранее рассмотренном случае для хелатов бериллия и бора **13**, становится диссоциативный механизм инверсии конфигурации тетраэдрического центра. Найденные барьеры диссоциационно-рекомбинационного механизма в комплексах цинка **13** (X = S) существенно ниже фиксируемых для такого процесса в аналогичных комплексах с X = O (см. табл. 7).

Таблица 7. Кинетические и активационные параметры процессов энантиомеризации комплексов цинка **13** (R = *i*-Pr, X = O, S) (растворитель — бромбензол-*d*₅)^{71, 107}

X	R ¹	Дигональный твист				Перекоординация			
		k ₂₅ , с ⁻¹	ΔH [‡] , ккал·моль ⁻¹	ΔS [‡] , кал·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	ΔG ₂₅ [‡] , ккал·моль ⁻¹	k ₂₅ , с ⁻¹	ΔH [‡] , ккал·моль ⁻¹	ΔS [‡] , кал·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	ΔG ₂₅ [‡] , ккал·моль ⁻¹
O	OMe	110	13.3 ± 1.1	−4.6 ± 4.1	14.6	0.15	18.0 ± 0.2	−1.9 ± 0.6	18.4
O	Me	100	9.1 ± 0.5	−18.1 ± 1.2	14.7	0.18	14.9 ± 0.4	−11.9 ± 1.7	18.4
O	H	83	9.0 ± 0.6	−22.8 ± 3.8	14.8	0.18	14.8 ± 1.9	−12.2 ± 6.2	18.4
O	Br	130	13.4 ± 0.5	−9.9 ± 1.6	14.6	0.14	16.7 ± 1.1	−6.3 ± 3.0	18.5
O	NO ₂	470	4.2 ± 0.5	−32.3 ± 1.9	13.8	0.48	16.6 ± 0.9	−4.4 ± 2.6	17.8
S	OMe	—	—	—	—	14.4	15.3 ± 0.8	−2.0 ± 0.3	15.8
S	Me	—	—	—	—	9.0	13.6 ± 0.7	−8.6 ± 0.8	16.1
S	Br	—	—	—	—	9.1	12.0 ± 0.5	−14.0 ± 1.7	16.1
S	NO ₂	—	—	—	—	3.5	13.0 ± 0.4	12.4 ± 1.6	16.7

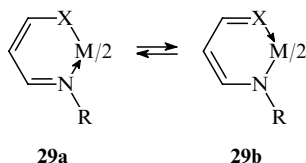
^a Для серосодержащих соединений ΔG_{твист}[‡] > ΔG_{перекоорд}[‡]

Различие механизмов энантиомеризации комплексов $Zn(II)$ с хелатными окружениями N_2O_2 и N_2S_2 отражается и в различии энтропии активации энантиомеризации комплексов **3** этого типа, а также характера влияния заместителей R^1 на величины свободной энергии активации. Для большинства комплексов **3** ($M = Zn$, $X = S$) величины энтропии активации положительны или имеют небольшие отрицательные значения (см. табл. 6), что характерно для реакций, протекающих с разрывом связей металл–лиганд⁹¹ (в этом случае превращения комплексов **13** по схеме 2 не столь характерны ввиду наложения ряда вторичных процессов вращений по связям $M-N$ и $M-X$). Корреляционное уравнение,⁷² связывающее барьеры инверсии в комплексах цинка **3** ($X = S$) с параметрами заместителей $5-R^1$, имеет вид, сходный с уравнением (2) для аналогичных комплексов $Be(II)$.

$$\Delta G_{25}^\ddagger = 1.41\sigma + 16.74 \text{ (ккал} \cdot \text{моль}^{-1}); r = 0.984$$

Подобное обращение механизмов процессов инверсии можно связать с удлинением связей $Zn-N$ (2.036–2.112 Å для трех соединений этого типа) и, следовательно, с их ослаблением в шестичленном хелатном цикле ZnN_2S_2 по сравнению с ZnN_2O_2 -аналогами (1.981–2.017 Å для восьми описанных в литературе примеров).^{38, 110–114}

В комплексах типа **3** и их аналогах существует в принципе возможность диссоциационно-рекомбинационного механизма, протекающего с разрывом связей $M-X$ ($X = O, S$), а не $M-N$, так как строение хелатного цикла отражается, очевидно, резонансом канонических структур типа **29** (см.¹¹⁵), относительный вклад которых может сильно варьировать в зависимости от типа металла и замещения в лиганде.



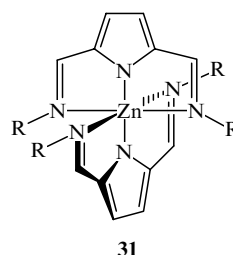
До настоящего времени, однако, все попытки наблюдать энантиомеризацию бисхелатных комплексов с координационным узлом MN_2X_2 , где M — металл главной подгруппы, по механизму разрыва связей $M-X$ были безуспешны. Показательны результаты изучения стереодинамики хелатных комплексов **15** ($M = Zn$, $R = i\text{-Pr}$) с альтердентатным лигандом, строение которого подобрано так, чтобы смоделировать процесс перекоординации с разрывом связи $Zn-O$. Инверсия тетраэдрической конфигурации $Zn(II)$ происходит по внутримолекулярному механизму диагонального твиста ($\Delta G_{T_c}^\ddagger = 11.8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ в CD_2Cl_2 , $T_c = -55^\circ C$). Перекоординация с разрывом связи $Zn-O$ не наблюдается в растворе нитробензола- d_5 при нагревании до температуры $150^\circ C$ ($\Delta G_{150}^\ddagger > 22 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$), выше которой начинается разложение комплекса.

Характерное для центрального иона $Zn(II)$ многообразие координационных типов — от плоского трехкоординированного в анионных комплексах, например $Zn(SR)_3^-$ (см.^{116, 117}), до гексакоординированного, реализующегося предпочтительно в катионных комплексах¹¹⁸ — в реакциях соединений тетракоординированного цинка должно проявляться соответственно в тенденциях к диссоциативным или ассоциативным реакциям. Примеры стереоизомеризации комплексов первого типа были рассмотрены выше.

При высоких концентрациях растворов механизм вырожденного лигандного обмена (путь (с) на рис. 2), связанный с образованием димерных ассоциатов с пентакоординированными атомами цинка (характерных для многих тетраэдрических комплексов $Zn(II)$ в кристаллическом состоянии⁹⁶), действительно начинает конкурировать с механизмами (а) и (б). Для пиррольных комплексов **11** механизм вырожденного

лигандного обмена для инверсии конфигурации тетраэдрического $Zn(II)$ энергетически предпочтителен даже при очень низких (при применении метода динамического ЯМР) концентрациях.

Ассоциативный механизм энантиомеризации тетраэдрических комплексов $Zn(II)$ может быть реализован и внутримолекулярным способом при соответствующем дизайне альтердентатных лигандов. Если в комплексах типа **13** пространственная структура лиганда исключает возможность увеличения координационного числа центрального атома металла за счет внутримолекулярного взаимодействия с избыточными донорными центрами в лиганде с 6,6'-альдиминовыми группами, то в комплексах типа **14** на основе бисиминов 2,5-диформилпиррола образование как пента- (**30**), так и гексакоординированных (**31**) структур комплексов пространственно не затруднено.



Спектры динамического ЯМР 1H и ^{13}C комплексов **14** ($R = i\text{-Pr}$, $cyclo\text{-}C_6H_{11}$) полностью усреднены в растворе CD_2Cl_2 даже при $-80^\circ C$ ($f_0 = 300 \text{ МГц}$), что отвечает эффективной D_{2d} -симметрии. Из двух возможностей — устойчивая

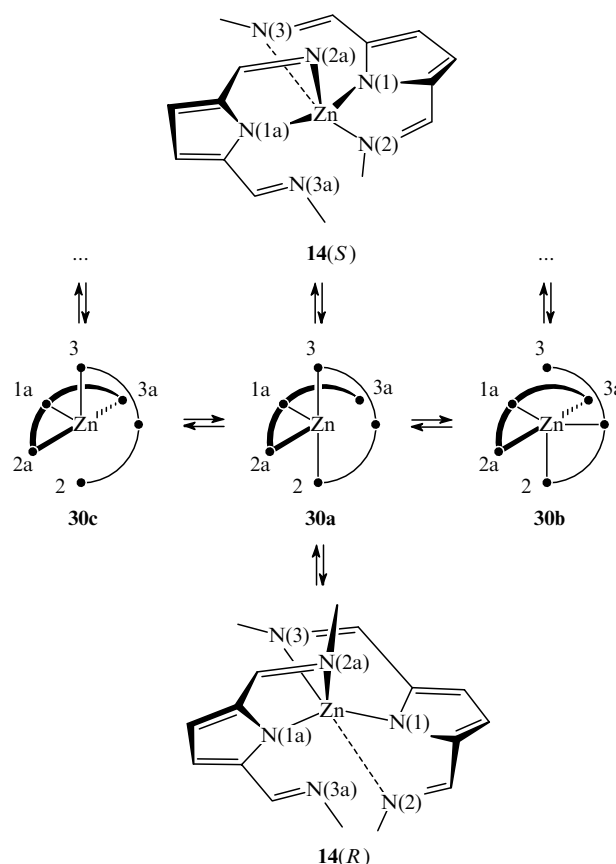


Рис. 3. Ассоциативный (S_N2 -тип) механизм внутримолекулярной инверсии тетраэдрической конфигурации $Zn(II)$ в комплексах **14** по данным ЯМР и рентгеноструктурного исследования¹⁰⁶

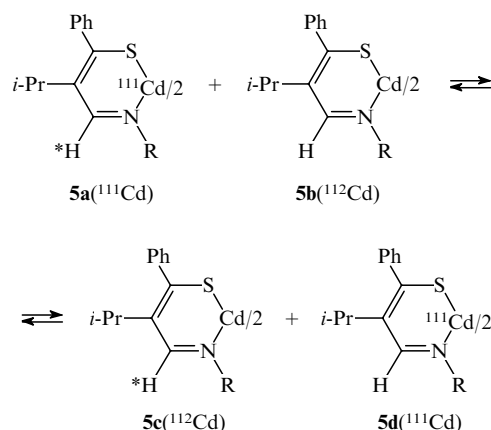
октаэдрическая структура **31** или очень быстрый динамический процесс инверсии конфигурации тетраэдрического центра Zn(II) (рис. 3) — реализуется последняя.¹⁰⁶ В пользу этого вывода свидетельствуют: а) отличные от нуля дипольные моменты комплексов **14** (3.17 D для R = *cyclo*-C₆H₁₁ в бензоле), б) рентгеноструктурные данные для этого комплекса (пентакоординированная тригонально-бипирамидальная структура с центральным атомом Zn(II), разупорядоченным по двум неравно заселенным положениям) и в) разусреднение спектра ЯМР ¹⁵N изотомера ¹⁵N=CH, достигаемое в растворе CD₂Cl₂–Et₂O при –110°C. Оцененный по спектральным данным ЯМР ¹⁵N энергетический барьер тетраэдрической инверсии равен 8.6 ккал·моль^{–1} при –70°C.

VII. Комплексы кадмия

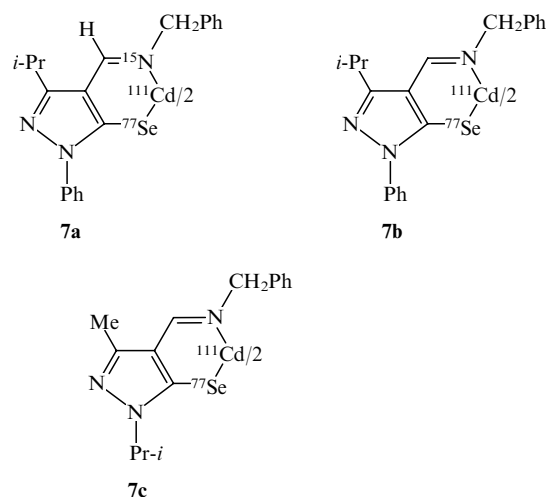
В растворах комплексов кадмия(II) **3** (см.⁵³), **5** (см.^{119, 120}), **2** (см.¹²¹), **7** (см.¹⁰⁰), **8**, **9** (см.¹²²) и **13** (см.¹²³) удается отдельно зафиксировать и количественно охарактеризовать кинетику как внутри-, так и межмолекулярных процессов стереоизомеризации. В данных работах широко применялось изучение динамического поведения изотопомеров ¹¹¹Cd (*S* = 1/2) указанных комплексов. Проявление спин-спинового взаимодействия ядер ¹¹¹Cd с ядрами ¹³C и протонами существенно обогащает спектральную информацию. Так, по температурной зависимости констант ³*J*_{111Cd–H} и ²*J*_{111Cd–¹³C}, а также ²*J*_{111Cd–X} (X — другие ядра) можно непосредственно наблюдать динамику процессов разрыва связей металл–лиганд. Весьма характерна, например, картина динамики спектра ПМР комплекса **5** (R = *i*-Pr).¹¹⁹ При температуре ниже –30°C (CD₂Cl₂) все обменные процессы «заморожены» — метильные группы в обоих прохиральных изопропильных заместителях анизотропны и константа ³*J*_{111Cd–N=CH} = 30 Гц (см.¹¹⁹). Повышение температуры раствора приводит первоначально лишь к концентрационно-независимому диастереотопному усреднению сигналов метилов изопропильных групп, которое отражает внутримолекулярную инверсию конфигурации тетраэдрического Cd(II) (при *T*_c = –1°C скорость инверсии равна *k* = 115 с^{–1}).

При температурах выше *T*_c в спектрах начинают проявляться обменные процессы, приводящие в конечном итоге к исчезновению константы спин-спинового взаимодействия протона азометинового фрагмента лиганда с ядрами ¹¹¹Cd. В противоположность наблюдаемому для первого процесса для более высокотемпературного динамического превращения установлена линейная зависимость τ от [c]^{–1}, свидетельствующая о его втором кинетическом порядке, соответствующем реализации бимолекулярной реакции (в уравнении (1) *n* = 2) вырожденного лигандного обмена в комплексе типа **2** (путь (с) на рис. 2).

Межмолекулярный характер процессов вырожденного лигандного обмена особенно наглядно иллюстрируют температурно-зависимые двумерные спектры ПМР смеси изотопомеров ¹¹¹Cd (*S* = 1/2) и ¹¹²Cd (*S* = 0) комплекса типа **5** (R = *cyclo*-C₆H₁₁) в области резонанса протонов CH=N (см.^{124, 125}). При температурах ниже 10°C в спектрах ПМР (*f*₀ = 100 МГц) присутствуют только диагональные (авто) пики, два крайних из которых соответствуют азометиновым протонам изотомера ¹¹¹Cd (³*J*_{111Cd–N=CH} = 30 Гц), а центральный — изотопу ¹¹²Cd. Повышение температуры раствора до 33°C приводит к появлению шести кросс-пиков, два из которых на резонансных частотах крайних авто-пигов индицируют химический обмен в изотопомере ¹¹¹Cd, а четыре остальных — межмолекулярный лигандный обмен изотопомеров ¹¹¹Cd и ¹¹²Cd. Такой вид спектров прямо соответствует виду обменной матрицы реакции (схема 8). При температуре выше 53°C в спектре ПМР вследствие интенсивного лигандного обмена наблюдается коалесценция всех диагональных и кросс-пиков.



Предполагалось, что наблюдение температурной зависимости констант спин-спинового взаимодействия центрального атома ¹¹¹Cd в изотопомерных комплексах типа **7**, включающих магнитные ядра ¹⁵N и ⁷⁷Se в координационном узле, позволит ответить на вопрос о том, какая из связей (Cd–Se или Cd–N) в этих и структурноподобных комплексах является наиболее лабильной в процессе реакции лигандного обмена (см. схему 1).



Однако анализ динамических спектров ЯМР ¹¹¹Cd, ⁷⁷Se, ¹H в серии комплексов **7a–c** показал, что константы скорости и активационные барьеры процессов разрыва этих связей, индицируемые динамикой исчезновения констант спин-спинового взаимодействия ³*J*_{111Cd–N=CH} в спектрах ПМР и ²*J*_{111Cd–⁷⁷Se} в спектрах ЯМР ⁷⁷Se{H} совпадают в пределах обычных экспериментальных ошибок.¹²⁶ О синхронном характере актов разрыва-образования связей Cd–N и Cd–X (X = S, Se) в процессе лиганднообменных превращений свидетельствуют также данные о термоиндуцированном исчезновении констант спин-спинового взаимодействия ¹¹¹Cd–ядра лиганда: ⁴*J*_{111Cd–N=C–CH} = 3.5, ³*J*_{111Cd–N=CH} = 22 Гц в спектрах комплекса **6** (R = *i*-Pr, R¹ = Br; ²*J*_{111Cd–¹³C} α,β-углеродов и углеродов фенильного кольца в спектрах ¹³C{H} бисхелатов **5** (R = *i*-Pr) и **6** (R = *i*-Pr, R¹ = H), а также ²*J*_{111Cd–⁷⁷Se} и ²*J*_{111Cd–¹⁵N} в спектрах динамического ЯМР ¹¹¹Cd трижды меченного соединения **7a**.

Выборочные данные о кинетических параметрах наблюдаемых динамических превращений бисхелатных комплексов кадмия (¹¹¹Cd(II)) представлены в табл. 8 и 9. Анализ этих и других, полученных при исследовании комплексов типа **6**, данных показывает, что во всех случаях при концентрации растворов в пределах 10^{–1}–10^{–2} моль·л^{–1} внутримолекулярная реакция энантиомеризации протекает со скоростью на 1–2 порядка выше, при этом энергетические барьеры на

Таблица 8. Кинетические параметры внутримолекулярной инверсии конфигурации тетраэдрического Cd(II) в бисхелатных комплексах с координационным узлом CdN₂X₂ (растворитель — CDCl₃, *o*-Cl₂C₆H₄)

Тип комплекса	R ¹ , R ²	X	R	k_{25} , с ⁻¹	$\Delta H^\ddagger$, ккал · моль ⁻¹	$\Delta S^\ddagger$, кал · моль ⁻¹ · К ⁻¹	$\Delta G_{25}^\ddagger$, ккал · моль ⁻¹	Ссылки
3	H	O	<i>i</i> -Pr	$8.1 \cdot 10^3$	5.5	-22.1	12.1	55
	H	S	<i>i</i> -Pr	$1.2 \cdot 10^4$	5.4	-21.7	11.9	55
5		S	CH ₂ Ph	$2.1 \cdot 10^4$	8.2	-10.7	11.5	120
		S	<i>i</i> -Pr	$5.5 \cdot 10^2$	9.9	-12.7	13.7	120
		S	<i>t</i> -Bu	$9.7 \cdot 10^2$	12.8	-1.8	13.4	120
		S	Ph	$8.2 \cdot 10^3$	6.5	-18.9	12.1	120
		S	C ₆ H ₄ OMe- <i>p</i>	$1.3 \cdot 10^4$	6.5	-17.6	11.8	120
		S	C ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>	$1.0 \cdot 10^4$	6.6	-17.9	11.9	120
7	Ph, <i>i</i> -Pr	S	CH ₂ Ph	$4.7 \cdot 10^2$	5.8	-26.8	13.8	100
	<i>i</i> -Pr	S	<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁	$1.6 \cdot 10^1$	13.6	-26.6	15.9	100
	Ph, <i>i</i> -Pr	Se	<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁	$4.7 \cdot 10^2$	5.8	-26.8	13.8	—
	<i>i</i> -Pr	S	CH ₂ Ph	$7.5 \cdot 10^2$	9.5	-13.5	13.6	100
	<i>i</i> -Pr, Me	Se	CH ₂ Ph	$2.1 \cdot 10^2$	6.0	-22.9	12.9	100
	CH ₂ Ph, <i>i</i> -Pr	S	<i>i</i> -Pr	$1.6 \cdot 10^1$	14.4	-4.8	15.8	100
		Se	<i>i</i> -Pr	$3.8 \cdot 10^2$	10.0	-13.3	13.9	100
		S	<i>i</i> -Pr	$3.0 \cdot 10^3$	5.9	-23.0	12.7	122

Таблица 9. Кинетические параметры реакции вырожденного лигандного обмена (схема 8) в растворах (CDCl₃, CD₂Cl₂) бисхелатных комплексов Cd(II), полученные при изучении температурной зависимости $^3J_{\text{Cd-N}=\text{CH}}$ изотопомерных комплексов **5** и **7** (¹¹¹Cd, обогащение 95%)

R	X	k_{25} , ^a с ⁻¹	$\Delta H^\ddagger$, ккал · моль ⁻¹	$\Delta S^\ddagger$, кал · моль ⁻¹ · К ⁻¹	$\Delta G_{25}^\ddagger$, ккал · моль ⁻¹	Ссылки
Комплекс 5						
CH ₂ Ph		$4.1 \cdot 10^2$	10.6	-11.2	14.0	120
<i>i</i> -Pr		5.7	19.6	-10.7	16.4	120
<i>t</i> -Bu		6.7	12.3	-13.5	16.3	120
Ph		$1.6 \cdot 10^3$	8.5	-15.3	13.1	120
C ₆ H ₄ OMe- <i>p</i>		$5.5 \cdot 10^2$	9.8	-13.1	13.7	120
C ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>		$4.1 \cdot 10^3$	8.5	-15.3	13.1	120
Комплекс 7 (R ¹ = <i>i</i> -Pr, R ² = Me)						
Et	S	$1.0 \cdot 10^2$	8.9	-9.6	14.7	126
CH ₂ Ph	S	4.2	15.5	-3.8	16.6	—
<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁	S	$6.7 \cdot 10^{-3}$	19.3	-3.6	20.4	126
<i>t</i> -Bu	S	$2.7 \cdot 10^{-2}$	17.2	-7.9	19.6	126
Me	Se	$7.6 \cdot 10^3$	9.9	-7.5	13.6	126
Ph	S	$1.7 \cdot 10^2$	6.1	-27.8	14.3	126
C ₆ H ₄ Me- <i>p</i>	S	8.2	10.8	-18.0	16.0	126
CH ₂ Ph	Se	2.7	7.4	-3.2	16.8	126

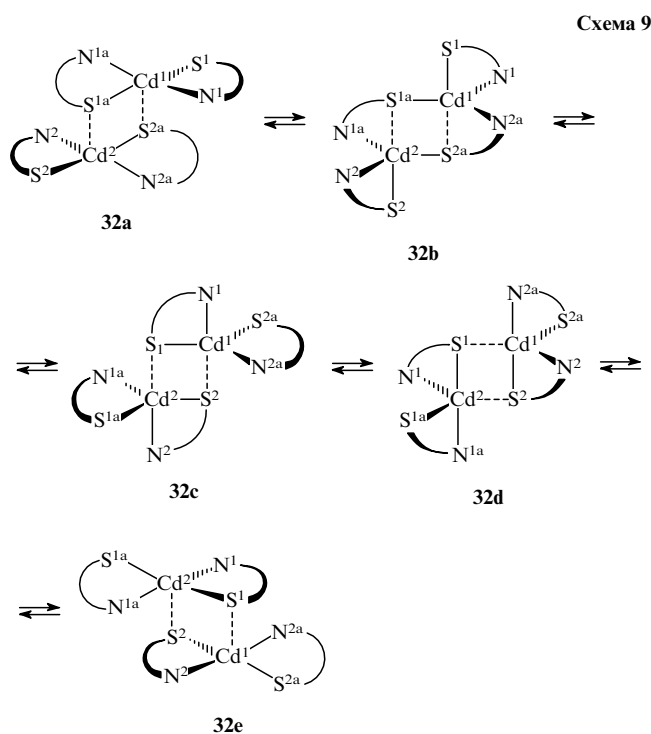
^a Все изученные реакции следуют второму кинетическому порядку. В целях сравнения с кинетическими параметрами внутримолекулярной инверсии конфигурации Cd(II) (см. табл. 8), константы скорости отнесены к псевдопервому порядку, т.е. $k = k_2[c]$ при $[c] = 3 \cdot 10^{-2}$ моль · л⁻¹.

2.5–4 ккал · моль⁻¹ ниже характерных для процесса вырожденного лигандного обмена.^{100, 119, 120}

При сравнении данных табл. 6 и 8 видно, что энергетические барьеры внутримолекулярной энантиомеризации бисхелатных комплексов кадмия(II) на 4–7 ккал · моль⁻¹ ниже наблюдаемых в ряду изолигандных комплексов цинка(II). Рассчитанные энтропии активации имеют большие отрицательные величины как для внутримолекулярного инверсионного процесса, так и для бимолекулярной ассоциативной реакции. Влияние структурных факторов на величины барьеров внутримолекулярной реакции инверсии тетраэдрической конфигурации Cd(II) и Zn(II) в изолигандных комплексах, в основном, однотипно. Некоторое исключение составляет существенно более выраженная зависимость барьера инверсии конфигурации межмолекулярной реакции (энергетические барьеры увеличиваются примерно параллельно увеличению объема заместителя: Et < Ar < CH₂Ph < *t*-Bu < *cyclo*-C₆H₁₁) по сравнению с внутримолекулярным процессом. Механизм реакции лигандного обмена (см. схему 8), позволяющий объ-

яснить синхронизацию процессов разрыва-образования связей Cd–N, Cd–S, был представлен схемой 9, предполагающей образование в растворе достаточно стабильных димерных интермедиатов с четырехчленными циклами Cd₂S₂ (см.^{119, 121, 124}).

Образование димерных структур с плоскими металлоциклами M₂X₂ (X = O, S, Se, Te) весьма характерно для фенолятов, тино-, селено- и теллуорофенолятов цинка^{117, 127} и кадмия.^{128, 129} При этом конфигурация связей у атома металла в димерных интермедиатах **32a** близка по данным рентгеноструктурных исследований к тригонально-бипирамидальной для комплексов Zn(II) (см.⁹⁵) и Cd(II) (см.^{130, 131}). Межмолекулярная координация приводит к частичному разрыхлению одной из связей металл–лиганд и способствует ее разрыву с последующим связыванием атомом кадмия другого хелатного комплекса. Серия согласованных процессов разрыва-образования связей металл–лиганд, включающая перегруппировки пентакоординированных структур по типу псевдообращения Берри, на стадиях **32b** ⇌ **32c** ⇌ **32d**



обеспечивает обмен атомами кадмия между двумя звеньями димера, т.е. вырожденный лигандный обмен. В исследованиях ^{117, 129} показано, что лигандный обмен подобного типа действительно легко осуществляется в растворах тиофенолятов цинка и кадмия путем разрыва и образования связей М—S соответственно при диссоциации и образовании димеров.

Энергетически предпочтительный механизм внутримолекулярной энантиомеризации бисхелатных комплексов с координированным узлом CdN₂X₂, наиболее вероятно, связан с разрывом-образованием связей Cd—N (путь (b) на

рис. 2), а не с диагональным твистом (a). Это подтверждается результатами исследования температурной зависимости спектров ЯМР ¹H и ¹³C бисхелатного комплекса кадмия **13** (M = ¹¹¹Cd, X = S, R = *i*-Pr, R¹ = Me) на основе бисалкилимина 2,6-диформил-4-метилтиофенола.¹²³ Как видно из рис. 4, в спектре ЯМР ¹³C{H} этого соединения при –90°C не фиксируются реакции химического обмена и наблюдается спин-спиновое взаимодействие ¹¹¹Cd—¹³C для некоторых ядер углерода лиганда. Повышение температуры раствора приводит к динамическому усреднению сигналов углеродов диастереотопных метильных групп в каждом из изопропильных заместителей и одновременно к усреднению химических сдвигов ¹³C обеих групп, а также ядер ¹³C (3,5), (7,7') и (8,8'). К аналогичному выводу о синхронном характере внутримолекулярных процессов инверсии конфигурации и переключения координации (см. схему 2) приводит также рассмотрение спектров динамического ЯМР ¹H и двумерных обменных спектров (2D EXSY) данного комплекса. Наблюдаемое в температурно-зависимых спектрах ¹³C (см. рис. 4) исчезновение констант спин-спинового взаимодействия ¹¹¹Cd-ядра с C(1)-, C(2)- и C(6)-атомами лиганда обусловлено активацией относительно более высокобарьерного межмолекулярного процесса вырожденного лигандного обмена. Таким образом, инверсия конфигурации тетраэдрического атома Cd(II) в рассматриваемом соединении определяется внутримолекулярным процессом разрыва-образования связей, приводящем к инверсии (*R*) ⇌ (*S*) (путь перекоординации показан на схеме 2). Свободная энергия активации процесса (12.8 ккал·моль^{–1}) очень близка к соответствующей величине для внутримолекулярного инверсионного процесса в бис(N-изопропилтиосалицидальдиминате)кадмия (**3**). Это служит доводом в пользу реализации аналогичного диссоциативного механизма энантиомеризации (*R*) ⇌ (*S*) в комплексах Cd(II) типа **5**, **7**, **9** (см. табл. 8).

Сохранение констант спин-спинового взаимодействия ¹¹¹Cd-ядра лиганда в температурном диапазоне фиксируемого внутримолекулярного диссоциативного процесса в комплексе кадмия **13** (M = ¹¹¹Cd, X = S, R = *i*-Pr, R¹ = Me) и в комплексах кадмия типа **3**, **5**, **7**, **9** (см. табл. 8) на основе

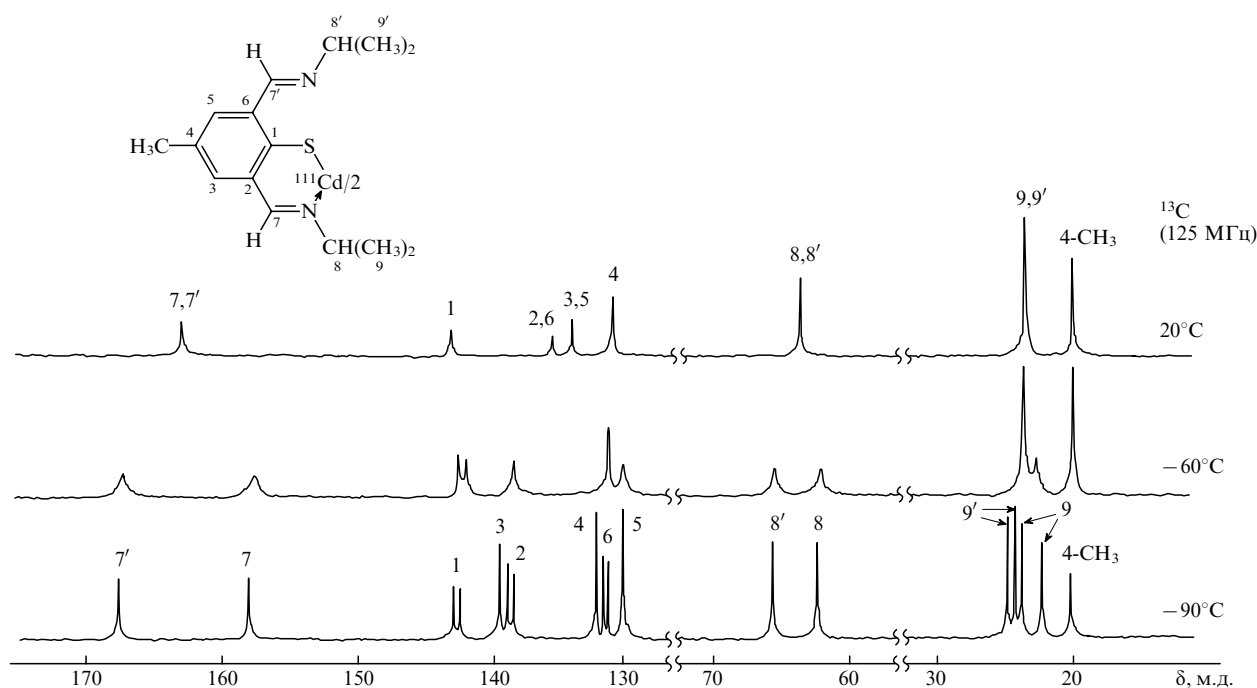
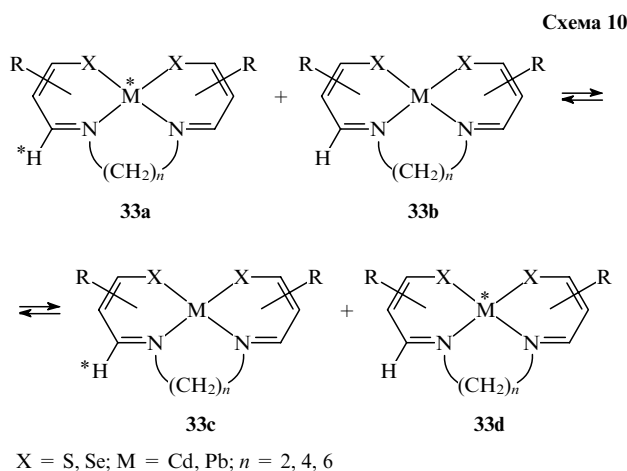


Рис. 4. Температурная зависимость спектров ЯМР ¹³C (125 МГц, CD₂Cl₂) комплексного соединения ¹¹¹Cd (95%) типа **13** (X = S, R¹ = CH₃).¹²³ J_{111Cd–¹³C} (Гц): C(1) 13.3, C(2) 28.5, C(6) 15.6; ΔG₂₅[#] = 12.8 ккал·моль^{–1}

обычных бидентатных лигандов может быть аргументировано меньшими по сравнению со временем релаксации связанных спин-спиновым взаимодействием ядер ^{111}Cd и лиганда временами жизни промежуточных трехкоординированных структур (см. рис. 1 и схему 2).

Видимо, по этой причине не удастся зафиксировать внутримолекулярный механизм разрыва-образования связей металл–лиганд в растворах стерически напряженных бисхелатных комплексов ^{111}Cd (и ^{207}Pb) **33** с вынужденной (при $n = 2$) *цис*-плоской конфигурацией металлического центра (схема 10).^{103, 124}



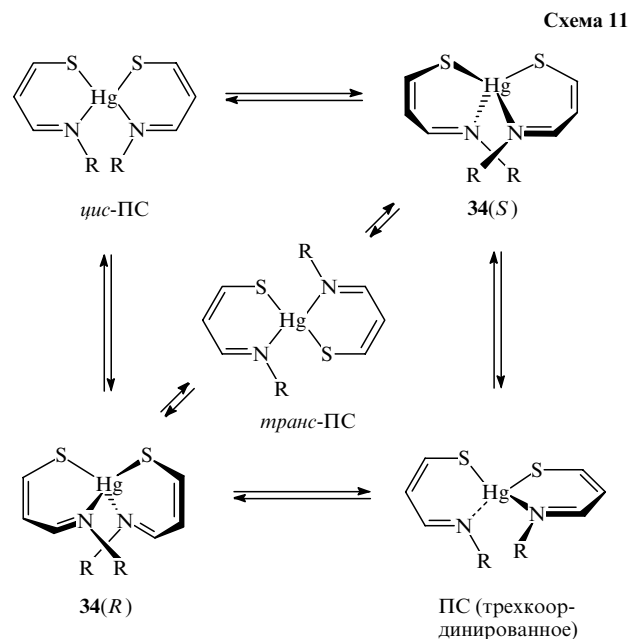
В спектрах динамического ЯМР ^1H этих соединений оказалось возможным зарегистрировать лишь процесс вырожденного лигандного обмена, протекающего с неожиданно большими скоростями и имеющего энергетические барьеры всего на 2.5–4.0 ккал·моль^{–1} выше, чем в аналогичных комплексах с тетраэдрической конфигурацией на основе бидентатных лигандов.

При удлинении и увеличении подвижности полиметилевого мостика в трициклических комплексах **33** ион кадмия приобретает (начиная с $n = 4$) тетраэдрическую конфигурацию, и эти комплексы, как и их аналоги **5** и **6**, обнаруживают два типа превращений в растворах: внутримолекулярную инверсию конфигурации тетраэдрического центра и межмолекулярный вырожденный лигандный обмен, также сопровождающийся инверсией конфигурации у атома металла (см. схему 10).

VIII. Комплексы ртути и свинца

Как внутри-, так и межмолекулярные обменные процессы, протекающие в растворах бисхелатных комплексов Hg(II) , идут намного быстрее, чем для их цинковых и кадмиевых аналогов, причем получение количественных данных затруднено ввиду малых величин диастереотопного раздвижения индикаторных сигналов. По этим причинам имеются довольно ограниченные данные о стереохимической лабильности комплексов Hg(II) . Для комплекса **7** (M = Hg, X = S, R = *cyclo*-C₆H₁₁, R¹ = *i*-Pr, R² = Me) скорость инверсионного процесса, регистрируемого по диастереотопному усреднению сигналов метилов изопропильного заместителя R¹ ($\Delta\delta = 0.01$ м.д. в CD₂Cl₂), не зависит от концентрации раствора и типа используемого растворителя, что свидетельствует о его внутримолекулярном характере ($k_{-80} = 4 \text{ с}^{-1}$, $k_{25} = 1.9 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$, $\Delta G_{25}^\ddagger = 12.9 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$).¹³²

С использованием метода MNDO проведено¹³³ теоретическое моделирование возможных механизмов внутримолекулярной энантиомеризации для тетраэдрического бисхелатного комплекса **34** (схема 11), моделирующего комплексы **7** (M = Hg).



Метод MNDO хорошо воспроизводит сильно искаженную тетраэдрическую конфигурацию связей у атома ртути в комплексе **34**, которая согласуется с данными PCA¹³² пирозольного комплекса **7** (R = *cyclo*-C₆H₁₁, R¹ = *i*-Pr, R² = Me) с идентичным хелатным узлом (валентные углы SHgS и NHgN равны 141° и 103.2°, длина связи Hg–S составляет 2.39 Å). Большое значение валентного угла SHgS свидетельствует о высокой степени ковалентного характера связей Hg–S, тогда как связи Hg–N в этом комплексе имеют преимущественно дативный характер.¹¹⁵

В результате расчетов были выявлены три структуры переходных состояний (ПС), представленных на схеме 11.

Как видно из данных расчетов (табл. 10), можно ожидать, что величины энергетических барьеров сильно зависят от стерического объема заместителя R. При R = H дигональный твист (*транс*-ПС) оказывается энергетически более предпочтительным, тогда как замена водорода на более объемную метильную группу (R = Me) приводит, как ожидается, к предпочтительности диссоциативного механизма инверсии конфигурации с разрывом связи Hg–N. В комплексе типа **7** вычисленные значения энергии активации достаточно близки к экспериментальной величине инверсионного барьера ртути. Они также наглядно иллюстрируют весьма тонкий баланс между двумя основными механизмами внутримолеку-

Таблица 10. Моделирование механизмов внутримолекулярной энантиомеризации бисхелатных комплексов Hg(II) при помощи метода MNDO (с параметрами, взятыми из работы¹³³)

Параметр	34	ПС		
		<i>цис</i>	<i>транс</i>	трехкоординированное
R = H				
$\Delta\Delta H^\ddagger$, ккал·моль ^{−1}	0	12.5	8.2	16.0
Hg–N, Å	2.16	2.19	2.18	3.30
$\nu_{im}^\ddagger$, см ^{−1}	—	61	52	64
R = Me				
$\Delta\Delta H^\ddagger$, ккал·моль ^{−1}	0	24.4	16.1	9.2
Hg–N, Å	2.23	2.27	2.40	3.01
$\nu_{im}^\ddagger$, см ^{−1}	—	141	129	94

Таблица 11. Кинетические и активационные параметры вырожденного лигандного обмена в комплексах Hg(II) и Pb(II) типа 7 (растворители — CDCl₃, (CHCl₂)₂, толуол-*d*₈)^{132, 135}

M	R	³ J _{M-N=CH} (S = 1/2), Гц	k ₂₅ , с ⁻¹	ΔH [‡] , ккал · моль ⁻¹	ΔS [‡] , кал · моль ⁻¹ · К ⁻¹	ΔG ₂₅ [‡] , ккал · моль ⁻¹
Hg	<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁	33.0	5.75	7.3	-30.7	16.4
	<i>t</i> -Bu	45.0	17.7	3.4	-41.3	15.8
	<i>i</i> -Pr	12.0	22.8	5.1	-35.1	15.6
	C ₆ H ₄ Me- <i>p</i>	13.0	13.5	6.2	-32.3	15.9
Pb	<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁	14.0	7.1 · 10 ²	8.2	-17.9	13.6
	CH ₂ Ph	16.5	2.7 · 10 ³	10.3	-8.3	12.8
	C ₆ H ₄ Me- <i>p</i>	16.0	4.3 · 10 ³	5.76	-16.2	10.6

Примечание. В комплексах ртути X = S, R¹ = *i*-Pr, R² = Me; в комплексах свинца X = Se, R¹ = *i*-Pr, R² = Me.

кулярной инверсии конфигурации псевдотетраэдрического атома ртути, свидетельствуя, в целом, в пользу протекания внутримолекулярной реакции энантиомеризации хелатов Hg(II) типа 7 по диссоциационно-рекомбинационному пути (b) (см. рис. 2).

Постепенное понижение величин энергетического барьера диссоциативной реакции инверсии конфигурации, связанной с разрывом связей M—N в хелатных комплексах типа 13 и 7, в ряду Zn > Cd > Hg коррелирует с уменьшением энергии этих связей в указанном ряду. По данным калориметрических измерений¹³⁶ теплот реакций гидролиза бис(триметилсилил)амидов цинка, кадмия и ртути M[N(SiMe₃)₂] энергии связей M—N составляют: 50.0 (Zn—N), 34.4 (Cd—N) и 25.8 ккал · моль⁻¹ (Hg—N).

Скорость процесса вырожденного лигандного обмена бисхелатных комплексов ртути типа 7 на 2–3 порядка ниже скорости внутримолекулярных инверсионных процессов. Процессы межмолекулярного лигандного обмена, имеющие второй кинетический порядок, фиксировались в растворах по температурно-зависимым изменениям ³J_{CH=N–¹⁹⁹Hg} в спектрах ЯМР ¹H и J_{Hg–¹⁵N} в спектрах ЯМР ¹⁹⁹Hg. Соответствующие кинетические данные представлены в табл. 11.

В ряду бисхелатных комплексов свинца 7 (X = Se) протоны диастереотопных групп остаются изохронными (ПМР) при охлаждении растворов в CD₂Cl₂ до –80°C, что может быть связано с крайне высокими скоростями инверсионного процесса (ΔG₂₅[‡] < 7 ккал · моль⁻¹). Однако для ряда соедине-

ний этого типа (см. табл. 11), обогащенных ²⁰⁷Pb, удается зарегистрировать межмолекулярный процесс вырожденного лигандного обмена, индицируемый по исчезновению констант спин-спинового взаимодействия J_{207Pb–⁷⁷Se} в спектрах ЯМР ⁷⁷Se{H} и ³J_{207Pb–N=CH} в спектрах ЯМР ¹H, а также при помощи метода 2D-спектроскопии ЯМР ¹H (см.¹³⁵). Как и в случае изолигандных комплексов кадмия, реакция следует второму кинетическому порядку при синхронном характере процессов разрыва-образования связей Pb—N и Pb—Se. Скорость реакции уменьшается с увеличением объема заместителя при координированном атоме азота.

IX. Комплексы меди, серебра и золота

В окислительном состоянии (1+) металлы Cu, Ag и Au обладают d¹⁰-валентной электронной оболочкой, как и рассмотренные выше комплексы Zn, Cd, Hg и Pb в окислительном состоянии (2+), поэтому в тетракоординированных структурах они имеют тетраэдрическую конфигурацию связей при металлическом центре.

Достаточно подробно изучены бисхелатные комплексы Cu(I), Ag(I) (см.¹³⁷) и Au(I) (см.¹³⁸) с нейтральными бидентатными лигандами типа 35 общей формулы [ML₂]⁺PF₆[–] (36), где L — бис(третичные асины и фосфины). Когда донорные центры в этих лигандах хиральны, как в 1,2-фенилен-бис(метилфенилфосфинах) и -арсинах,¹³⁹ образуемые ими комплексы составляют сложную смесь диастереомеров (рис. 5).

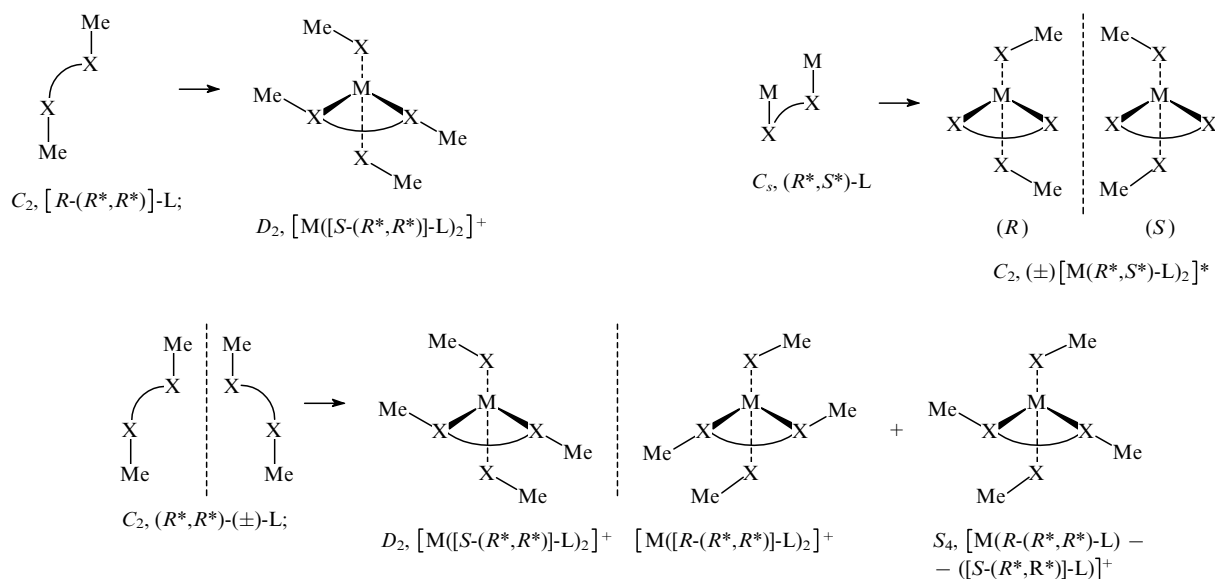
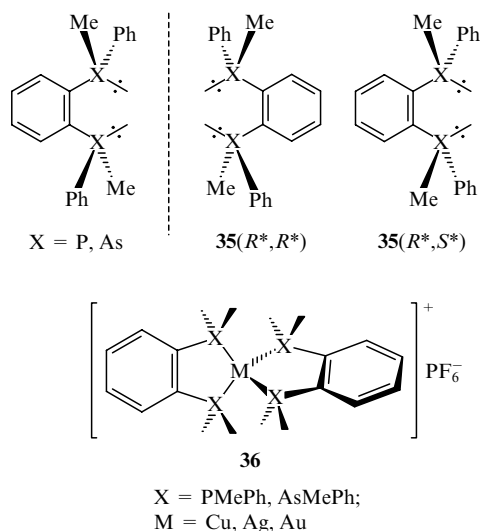


Рис. 5. Стереохимическое представление, согласно данным¹³⁷, тетраэдрических комплексов 36 с использованием стереохимических дескрипторов номенклатуры¹⁴⁰



Оптически активные формы диссимметричных лигандов **35** (C_2 -симметрия) образуют дискретные энантиомеры комплексов с симметрией D_2 , в которых группы РМе или АсМе эквивалентны. R^*, R^* -Формы дают смесь хиральных (D_2 -симметрия) и ахиральных (S_4 -симметрия) хелатных комплексов. Очевидно, что интерконверсия между этими диастереомерными формами возможна только в результате межмолекулярного обмена лигандами. Ахиральные R^*, S^* -диастереомеры лигандов **35** образуют комплексные катионы C_2 -симметрии, в которых группы РМе или АсМе диастереотопны. Возможность фиксировать внутримолекулярный процесс инверсии конфигурации в комплексах **36** появляется в тех случаях, когда тетраэдрический комплекс металла, образованный R^*, R^* -(±)-формой лиганда, устойчив по отношению к реакции перераспределения лигандов между различными металлическими центрами.

Оба типа процессов инверсии конфигурации металлического центра наблюдались в растворах бисхелатных комплексов **36**. Например, при смешивании в растворе CH_2Cl_2 зеркальных энантиомеров фосфинового медного комплекса **36** в спектре ПМР постепенно появляются сигналы групп РМе ахирального диастереомера (S_4 -симметрия). Равновесное соотношение $D_2 : S_4 = 1 : 6$ (при 20°C). Скорость установления равновесия указанных диастереомеров, вызываемого реакциями межмолекулярного лигандного обмена в растворе CD_2Cl_2 , составляет для медных комплексов **36** при обычной температуре от 1 до 20 мин, а для комплексов золота(I) — от 1 мин до 1 месяца.^{137, 138} Поскольку для всех изученных комплексов реакции лигандного обмена при этих условиях идут достаточно медленно, существует возможность независимой фиксации процесса внутримолекулярной инверсии тетраэдрической конфигурации металлического центра в комплексах **36** по диастереотопному усреднению

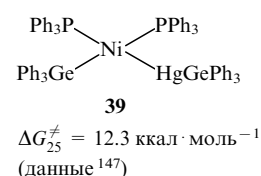
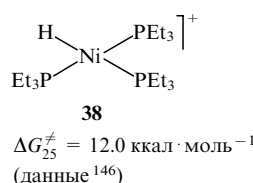
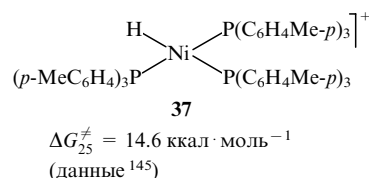
Таблица 12. Свободные энергии активации при температурах коалесценции ($f_0 = 200$ МГц) внутримолекулярной инверсии тетраэдрической конфигурации металлического центра в комплексах **36** типа (±)-[M($R^*, S^* - L$)₂] PF_6^- (L — **35**)^{137, 138}

M	X	Растворитель	$T_c, ^\circ C$	$\Delta G_{T_c}^\ddagger$, ккал · моль ⁻¹
Cu	P	NO ₂ C ₆ D ₅	> 120	20.5
Cu	As	CH ₂ Cl ₂	5	13.1
Ag	P	CH ₂ Cl ₂	5	11.9
Ag	As	CH ₂ Cl ₂	-55	10.4
Au	P	NO ₂ C ₆ D ₅	120	18.7
Au	As	CH ₂ Cl ₂	-29	11.7

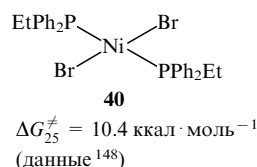
группы ХМе (X = P, As). В табл. 12 приведены свободные энергии активации инверсионного процесса, определенные при температурах коалесценции. Найденные величины достаточно близки к величинам, приведенным в табл. 7, 8 и 11 для бисхелатных комплексов Zn(II), Cd(II), Hg(II) и Pb(II). Хотя авторам¹³⁷ не удалось получить определенных свидетельств в пользу одного из двух возможных внутримолекулярных инверсионных механизмов, они высказывают предположение, что эта реакция следует схеме диагонального твиста без включения внутримолекулярных разрывов связей центрального атома с лигатирующими атомами.

Х. Комплексы никеля и других переходных металлов

Основная причина неустойчивости плоской конфигурации комплексов d^{10} -металлов — заполнение электронами анти-связывающей b_{1g} -МО — снимается уже для комплексов d^8 -металлов.^{141–143} Поэтому для 16-электронной валентной оболочки комплексов Ni(II), Pd(II), Pt(II), Au(III) и др., плоская конфигурация является энергетически предпочтительной. В ряде случаев для комплексов Cu(II) и, особенно, Ni(II), устойчивая конфигурация в кристаллическом состоянии является промежуточной между плоской и тетраэдрической, причем двугранный угол, определяющий переход от плоской ($\theta = 0^\circ$) к тетраэдрической ($\theta = 90^\circ$) координации может изменяться в очень широких пределах (см. ссылки в обзоре³⁸). Более общей является ситуация, когда тетраэдрические структуры в процессе изомеризации или топомеризации плоских форм играют роль переходных состояний реакции (см. рис. 1).^{35, 144} В ряде случаев относительные энергии этих структур — переходных состояний изомеризации — достаточно малы, и тогда плоские комплексы тетракоординированных металлов являются флуктуирующими молекулами, а сама изомеризация регистрируется в шкале времени спектров ЯМР. Некоторые примеры таких комплексов **37–39** даны ниже (указаны свободные энергии $\Delta G_{25}^\ddagger$ *цис-транс*-изомеризации).



В некоторых случаях тетраэдрические структуры представляют собой изомерные плоским формы и находятся в растворах в равновесии с ними. Обычно барьеры интерконверсии плоских и тетраэдрических структур очень малы (см. Введение), но для отдельных комплексов **40–42** величины барьеров достигают значений, которые могут быть определены при помощи метода динамического ЯМР.



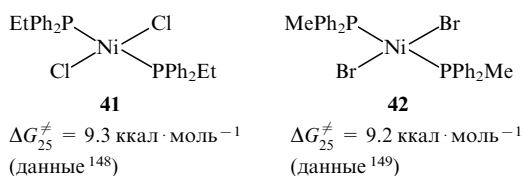
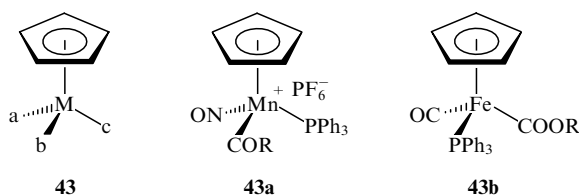


Схема 13

В рамках настоящего обзора особый интерес представляют такие комплексы переходных металлов, для которых тетраэдрические формы соответствуют структурам основных состояний, а сам тетракоординированный металлический центр является хиральным. В настоящее время известен весьма широкий круг таких комплексов общего типа **43**.

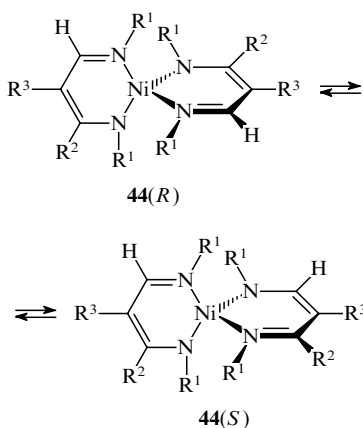


M = Mn, Fe, Ru, Cr, Mo, W, Co

Некоторые из них, например **43a** и **43b**, представляют собой конфигурационно устойчивые соединения, которые могут быть препаративно расщеплены на оптические изомеры.^{150, 151} Механизмы инверсии тетраэдрической конфигурации атома металла в комплексах типа **43** были подвергнуты тщательному кинетическому анализу, а также изучены расчетным путем.¹⁵² Наиболее вероятен диссоциативный механизм, связанный, например, в комплексе **43a** с отщеплением фосфинового лиганда и образованием хирального интермедиата с трехкоординированным пирамидальным атомом металла, претерпевающим быструю инверсию.

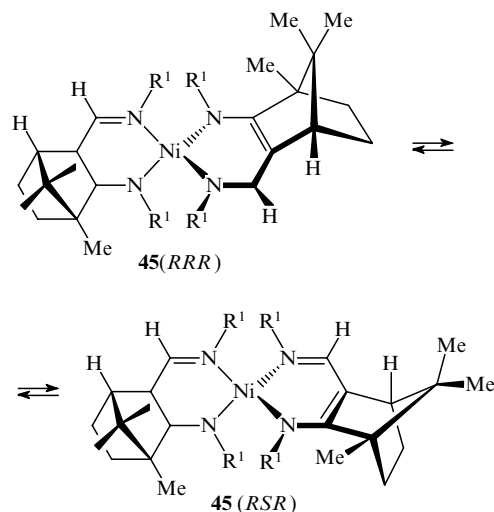
Кнорром и сотр.^{153–156} были получены бисхелатные конфигурационно стабильные комплексы никеля **44** и **45** с высокими значениями барьеров тетраэдрической инверсии.

Инверсионный процесс в комплексах **44** (схема 12) исследовался по температурно-зависимому диастереотопному усреднению сигналов метиленовых групп этильного заместителя (R^3) или метильных групп *o*-толильного заместителя (R^3). Энергетические барьеры инверсионного процесса при температурах коалесценции индикаторных сигналов (при температуре 95–180°C в циклогексане или тетралине) находятся в пределах 17.2–23.8 ккал·моль^{–1} (см. ^{153, 155}).



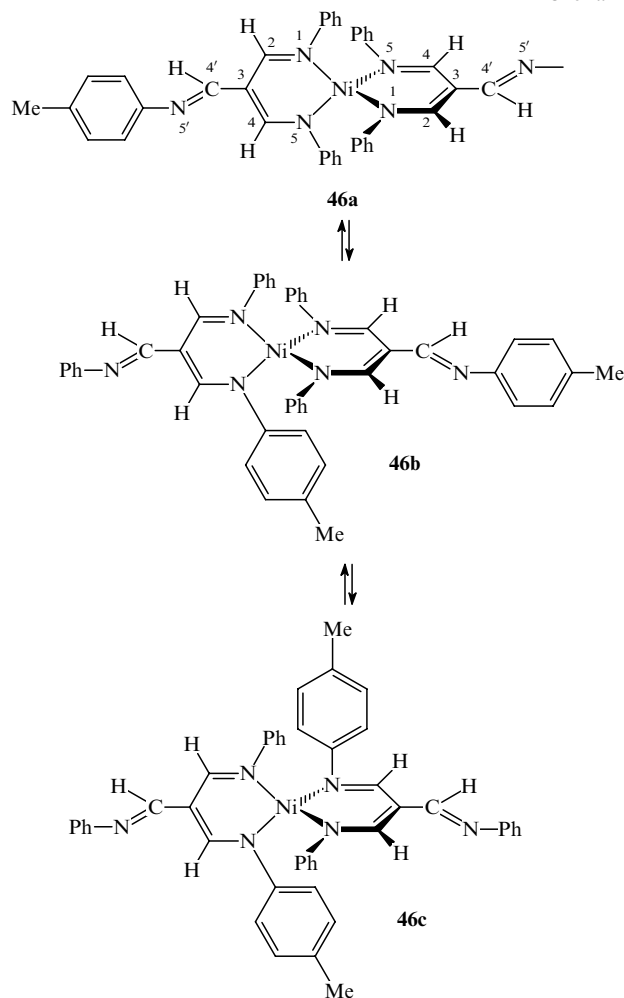
$R^1 = \text{Me, Ph}; R^2 = \text{Me, Pr}; R^3 = \text{Et, C}_6\text{H}_4\text{Me-}o$

Бисхелатные комплексы **45** содержат дополнительную хиральную единицу — фрагмент *R*-камфоры, поэтому инверсия тетраэдрического Ni(II) (схема 13) представляет со-



бой не энантиомеризацию, а диастереоизомеризацию, причем оба диастереомера хиральны. Было установлено,¹⁵⁴ что этот процесс имеет чисто внутримолекулярный характер. Его кинетика изучалась как посредством интегрирования сигналов пар включенных в обмен водородных атомов (ввиду парамагнетизма комплексов **44** и **45** химические сдвиги протонов в них очень велики), так и поляризметрически (медленная мутаротация). Найденные для комплекса **45** ($R^1 = \text{Ph}$) величины $\Delta H^\ddagger$ и $\Delta S^\ddagger$ ($\Delta H^\ddagger = 22.5 \pm 0.8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\Delta S^\ddagger = -15 \pm 3 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ в тетралине) указывают

Схема 14



на возможность препаративного разделения энантиомеров тетраэдрических парамагнитных бисхелатных комплексов Ni(II). Для комплекса **45** ($R = \text{Me}$) величина барьера $\Delta G^\ddagger$ составляет 17 ± 1 ккал·моль⁻¹.

Возможность включения диссоциативного внутримолекулярного механизма энантиомеризации бисхелатных комплексов типа **44** с хелатным узлом NiN₄ с разрывом связи Ni—N была продемонстрирована при изучении перекоординации атома металла в комплексе **46** (схема 14).¹⁵⁶ Установлено, что реакция перекоординации протекает очень медленно ($k = (38 \pm 5) \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$ при 24.5°C в растворе CCl₄:CDCl₃ = 3:1) и не может в силу этого внести заметный вклад в наблюдаемые инверсионные превращения.

Возможность достаточно высокобарьерной внутримолекулярной тетраэдрической инверсии Ni(II) в ряду металлохелатов с координационным узлом NiN₂X₂ (X = O, S, Se), скорость которой отвечает характеристической шкале времени динамического ЯМР ¹H, была впервые продемонстрирована для комплексов пиразольного ряда типа **7** (схема 15).^{157–160}

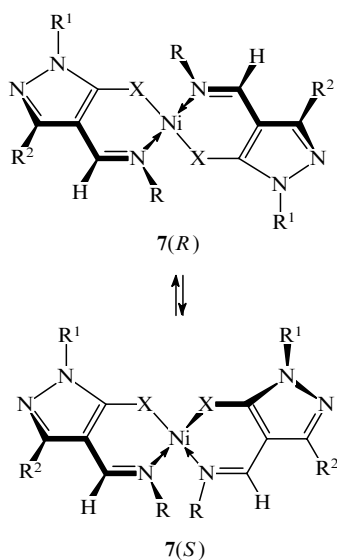


Схема 15

Аннелирование пиразольного кольца к хелатному циклу в комплексах **7** резко стабилизирует тетраэдрическую конфигурацию по отношению к плоской структуре,^{43, 157, 161–163} что объясняется стерическим напряжением хелатного кольца, вызываемым аннелированием к нему пятичленного гетероцикла.¹⁶⁴ Псевдотетраэдрическое строение комплексов **7** в твердом состоянии подтверждено рентгеноструктурными исследованиями.^{38, 111, 165}

Инверсия тетраэдрической конфигурации (см. схему 15) исследовалась по температурно-зависимому диастереотопному усреднению соответствующих групп прохиральных заместителей (*i*-Pr, CH₂Ph) при координированном атоме азота и в положениях 1 и 3 пиразольного кольца. Хотя мультиплетная структура сигналов протонов диастереотопных групп в спектрах не разрешена ввиду типичного для парамагнитных комплексов уширения сигналов ($\Delta\nu_{1/2} \sim 12$ Гц), разность их химических сдвигов при малых скоростях обменных процессов составляет 25–500 Гц ($f_0 = 100$ МГц), что обеспечивает достаточную точность определения констант скоростей и энергетических барьеров инверсионного процесса при температурах коалесценции индикаторных сигналов.

Энергетические барьеры инверсии тетраэдрической конфигурации Ni(II) в бисхелатных комплексах **7** представлены в табл. 13. Можно видеть, что величины инверсионных барьеров возрастают при увеличении стерического объема заместителя R, причем особенно заметно при $R = \text{Bu-}t$. Этот

Таблица 13. Энергетические барьеры инверсии тетраэдрической конфигурации Ni(II) в бисхелатных комплексах **7** (растворитель — CDCl₃)^{158, 159}

X	R	R ¹	R ²	T _c , °C	$\Delta G_{T_c}^\ddagger$, ккал·моль ⁻¹
S	Me	<i>i</i> -Pr	Me	–50	10.2
S	<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	Me	–20	12.1
S	<i>t</i> -Bu	<i>i</i> -Pr	Me	100	17.6 ^a
Se	Me	<i>i</i> -Pr	Me	–25	11.5
Se	<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	Me	–10	12.5
S	C ₆ H ₄ NMe ₂ - <i>p</i>	<i>i</i> -Pr	Me	–20	12.3
S	C ₆ H ₄ Me- <i>p</i>	<i>i</i> -Pr	Me	–40	11.4
S	C ₆ H ₄ NO ₂ - <i>p</i>	<i>i</i> -Pr	Me	–50	11.0
Se	C ₆ H ₄ Me- <i>p</i>	<i>i</i> -Pr	Me	–20	12.3
S	<i>i</i> -Pr	CH ₂ Ph	Me	–20	11.6
Se	<i>i</i> -Pr	Ph	Me	–5	12.4
S	<i>i</i> -Pr	Ph	<i>i</i> -Pr	–43	11.1
S	<i>t</i> -Bu	Ph	<i>i</i> -Pr	60	16.9
Se	<i>i</i> -Pr	Ph	<i>i</i> -Pr	–48	11.1

^a Растворитель — ДМСО-*d*₆.

эффект находится в полном соответствии с хорошо известной для комплексов тетракоординированного Ni(II) с хелатными узлами NiN₂X₂ (комплексы типа **2**, **3**, **5**, **9**, **11**) закономерностью — смещением равновесия квадрат–тетраэдр вправо в ряду R: *n*-Alk < *sec*-Alk < *t*-Alk (см.^{1, 27, 28}).

Из данных^{158, 159} следует, что регистрируемый инверсионный процесс протекает по механизму дигонального твиста (путь (a) на рис. 2) с реализацией в переходном состоянии плоской ахиральной *цис*-структуры, типичной для комплексов NiN₂S₂ и NiN₂Se₂ (см.^{157, 160, 167–169}). Можно ожидать, что в связи с быстрым развитием методов ЯМР для изучения кинетики реакций парамагнитных соединений,¹⁷⁰ информация о динамике стереоизомеризации тетраэдрических комплексов Ni(II) будет в скором времени существенно расширена.

XI. Заключение

Приведенные в настоящем обзоре данные свидетельствуют о том, что в процессах энантиомеризации диссимметрических хелатных комплексов непреходных металлов в растворах присутствуют все теоретически возможные типы механизмов инверсии тетраэдрической конфигурации. Большинство этих соединений относится к стереохимически нежестким структурам, и энергетические барьеры тетраэдрической инверсии укладываются в шкалу характеристического времени спектроскопии ЯМР. При наличии подходящих прохиральных заместителей в молекулах комплексов процессы стереоизомеризации могут быть исследованы и количественно охарактеризованы при помощи метода динамического ЯМР без предварительного разделения энантиомерных форм, а при помощи структурного моделирования лиганда, особенно при использовании альтердентатных лигандов, удастся надежно дифференцировать различные внутримолекулярные стереоизомеризационные механизмы.

Таблица 14 суммирует основные результаты выполненных в данной области исследований. Для сравнения в таблице приведены также энергетические барьеры внутримолекулярной инверсии тетраэдрической конфигурации *sp*³-углеродных центров. Предпочтительный путь энантиомеризации определяется, главным образом, природой инвертируемого центра.

Имеющиеся к настоящему времени данные по кинетике и механизму процессов инверсии тетраэдрической конфигурации в комплексах непреходных металлов, рассмотренные в настоящем обзоре, еще далеко не полны. Тем не менее они уже достаточны для того, чтобы выявить некоторые общие тенденции в поведении стереохимически нежестких комплексов.

Таблица 14. Энергетические барьеры (ккал·моль⁻¹) инверсии тетраэдрической конфигурации тетракоординированных d⁰-, d¹⁰-металлов и Ni(II)

M(R ¹ , R ² , R ³ , R ⁴)	Дигональный твист	Разрыв-обра- зование связей M—R	Межмолеку- лярный ассоциативный механизм
C(IV)	Не найден ^a	18–28 ^b	(RR ¹ CHLi) ₄ ^c
Be(II)	»	18–25	20–27
B(III)	»	20–22	22–25
Ga(III)	Не изучен	18	(RR ¹ R ² Ga) _n ^d
In(III)	»	12	(RR ¹ R ² In) _n ^d
Zn(II)	9–20	> 15	17–22
Cd(II)	9–14 ^e	> 11	11–17
Hg(II)	11–13 ^e	13	14–17
Pb(II)	Не изучен	10	9–14
Cu(I)	13–20	Нет данных	См. ^g
Ni(II)	3–18	> 26	14–20

^a См. табл. 1.

^b Энергетические барьеры определены методом динамического ЯМР для внутримолекулярных изомеризаций индолиноспиробензопиранов и 2-оксаиндано-спиробензопиранов, связанных с термическим разрывом связей C_{sp³}—O (см. ^{170–173}).

^c Данный механизм легко осуществляется при обычной температуре в растворах ассоциатов литийорганических ¹⁷⁴ и других металлоорганических соединений.

^d Данный механизм легко реализуется в растворах димеров и полимерных ассоциатов органических соединений Ga и In (см. ¹⁷⁵).

^e Выбор между внутримолекулярными механизмами дигонального твиста и разрывом-образованием связи M—N неоднозначен.

^g При смешивании энантиомеров комплексов Cu(I) с лигандами типа **35** рацемизация происходит с полупериодом τ_{1/2} = 1 ÷ 20 мин в растворе CH₂Cl₂ при 25°C (см. ^{137, 138}).

сов этого типа и сопоставить их со значительно более подробными результатами, полученными при изучении стереодинамики и реакций лигандного обмена для комплексов переходных металлов.

Работа осуществлена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-03-18692).

Литература

1. R.H.Holm. In *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* (Eds L.M.Jackman, F.A.Cotton). Academic Press, New York, 1975. P. 319
2. V.I.Minkin, L.P.Olekhovich, Yu.A.Zhdanov. *Molecular Design of Tautomeric Compounds*. Reidel, Dordrecht, 1988
3. R.B.King. *Coord. Chem. Rev.*, **122**, 91 (1993)
4. J.Brocas, M.Gielen, R.Willem. *The Permutational Approach to Dynamic Stereochemistry*. McGraw-Hill, New York, 1983
5. V.I.Sokolov. *Introduction to Theoretical Stereochemistry*. Gordon and Breach, New York, 1991
6. J.Jeener, B.H.Meier, P.Bachmann, R.R.Ernst. *J. Chem. Phys.*, **71**, 4546 (1979)
7. K.G.Orrell, V.Sik, D.Stephenson. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **22**, 141 (1990)
8. C.L.Perrin, T.J.Dwyer. *Chem. Rev.*, **90**, 935 (1990)
9. L.E.Kay, G.M.Clore, A.Bax, A.M.Gronenborn. *Science*, **249**, 411 (1990)
10. S.L.Hawthorne, A.H.Bruder, R.C.Fay. *Inorg. Chem.*, **22**, 3368 (1983)
11. E.L.Muetterties. *Acc. Chem. Res.*, **3**, 266 (1970)
12. R.R.Holmes. *Prog. Inorg. Chem.*, **32**, 119 (1984)
13. R.Luckenbach. *Dynamical Stereochemistry of Pentacoordinated Phosphorus and Related Elements*. Georg Thieme, Stuttgart, 1973
14. N.Serpone, D.G.Bickley. *Prog. Inorg. Chem.*, **17**, 391 (1972)
15. R.Willem, M.Gielen, H.Pepermans, J.Brocas, D.Fastenakel, P.Finocchiaro. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1146 (1985)
16. R.Willem, M.Gielen, H.Pepermans, K.Hallenga, A.Recca, P.Finocchiaro. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1153 (1985)
17. R.C.Fay, A.F.Lindmark. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2118 (1983)
18. K.G.Orrell. *Coord. Chem. Rev.*, **96**, 1 (1989)
19. D.G.Bickley, N.Serpone. *Inorg. Chem.*, **18**, 2200 (1979)
20. H.-M.Gau, R.C.Fay. *Inorg. Chem.*, **29**, 4974 (1990)
21. A.Werner. *Chem. Ber.*, **45**, 3061 (1912)
22. F.Basolo, R.G.Pearson. In *Mechanisms of Inorganic Reactions*. Wiley, New York, 1958. P. 284
23. A.J.Deeming. In *Mechanisms of Inorganic and Organometallic Reactions. V.2.* (Ed. M.V.Twigg). Plenum, New York, 1984. P. 319
24. E.W.Abel, S.K.Bhargava, K.G.Orrell. *Prog. Inorg. Chem.*, **32**, 1 (1984)
25. *Nomenclature of Inorganic Compounds*. Butterworths, London, 1977; *Pure Appl. Chem.*, **28**, 1 (1971)
26. L.M.Jackman. In *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. (Eds L.M.Jackman, F.A.Cotton). Academic Press, New York, 1975. P. 203
27. M.Nögrádi. *Stereochemistry. Basic Concepts and Applications*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1981
28. D.A.Dixon, A.J.Arduengo. *J. Phys. Chem.*, **91**, 3195 (1987)
29. D.L.Kepert. *Inorganic Stereochemistry*. Springer-Verlag, Berlin, 1982
30. E.L.Muetterties. *Tetrahedron*, **30**, 1595 (1974)
31. R.Hoffmann, B.F.Beier, E.L.Muetterties, A.R.Rossi. *Inorg. Chem.*, **16**, 511 (1977)
32. J.K.Burdett, R.Hoffmann, R.C.Fay. *Inorg. Chem.*, **17**, 2553 (1978)
33. P.J.McDongall. *Inorg. Chem.*, **25**, 4400 (1986)
34. H.G.Brittain. *Inorg. Chem.*, **14**, 2858 (1975)
35. G.K.Anderson, R.J.Cross. *Chem. Soc. Rev.*, **9**, 185 (1980)
36. M.C.Favas, D.L.Kepert. *Prog. Inorg. Chem.*, **28**, 310 (1981)
37. B.F.G.Johnson, R.Malloes, E.Parisini, Y.V.Roberts. *Polyhedron*, **12**, 897 (1993)
38. A.D.Garnovskii, A.L.Nivorozhkin, V.I.Minkin. *Coord. Chem. Rev.*, **126**, 1 (1993)
39. M.S.Gordon, M.W.Schmidt. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 7486 (1993)
40. M.P.McGrath, L.Radom. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3320 (1993)
41. S.Yamada, A.Takeuchi. *Coord. Chem. Rev.*, **43**, 187 (1982)
42. R.H.Holm, C.J.Hawkins. In *NMR of Paramagnetic Molecules*. (Eds G.H.LaMar, W.D.Horrocks, R.H.Holm). Academic Press, New York, 1973
43. Л.С.Минкина, В.П.Курбатов, О.А.Осипов, В.И.Минкин, Л.Е.Ниворожкин. *Журн. неорг. химии*, **16**, 1075 (1971)
44. В.П.Курбатов, О.А.Осипов, В.И.Минкин, Л.Е.Ниворожкин. *Журн. неорг. химии*, **19**, 2191 (1974)
45. R.Knoch, A.Wilk, K.J.Wannowius, D.Reinen, H.Alias. *Inorg. Chem.*, **29**, 3799 (1990)
46. L.L.Lohr. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1093 (1978)
47. W.J.Hehre, L.Radom, P.V.R.Schleyer, J.A.Pople. In *Ab initio Molecular Orbital Theory*. Academic Press, New York, 1986. P. 428
48. А.И.Болдырев, О.П.Чаркин. *Журн. структ. химии*, **26**, 158 (1985)
49. V.I.Minkin, R.M.Minayev, Yu.A.Zhdanov. *Nonclassical Structures of Organic Compounds*. Mir, Moscow, 1987
50. M.-B.Krogh-Jespersen, J.Chandrasekhar, E.U.Würthwein, J.B.Collins, P.V.R.Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2263 (1980)
51. D.A.Dixon, A.J.Arduengo. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 498 (1987)
52. O.Gropen, U.Wahlgren, L.Peterson. *Chem. Phys. Lett.*, **66**, 453 (1982)
53. F.Hirota, S.Shibata. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **137**, 373 (1986)
54. S.S.Eaton, R.H.Holm. *Inorg. Chem.*, **10**, 1446 (1971)
55. В.И.Минкин, Л.Е.Ниворожкин, Л.Е.Константиновский, М.С.Коробов. *Координац. химия*, **3**, 174 (1977)
56. F.A.Bottino, A.Recca, P.Finocchiaro. *J. Organomet. Chem.*, **160**, 373 (1978)
57. Л.Е.Ниворожкин, Л.Е.Константиновский, М.С.Коробов, В.И.Минкин. *Координац. химия*, **5**, 508 (1979)
58. H.Meyer, G.Nagorsen. *Angew. Chem.*, **91**, 587 (1979)
59. E.Würthwein, P.V.R.Schleyer. *Angew. Chem.*, **91**, 588 (1979)

60. J.C.Martin, W.H.Stevenson, D.Y.Lee. In *Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry*. (Ed. H.Sakurai). Ellis Horwood, Chichester, 1985. P. 141
61. A.J.Arduengo, D.A.Dixon, D.C.Roe, M.Kline. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4437 (1988)
62. A.von Zelewsky. *Inorg. Chem.*, **20**, 4448 (1981)
63. K.Mislow, M.Raban. *Top. Stereochem.*, **1**, 3 (1967)
64. G.Binsh, E.Eliel, H.Kessler. *Angew. Chem.*, **83**, 618 (1971)
65. W.B.Jennings. *Chem. Rev.*, **75**, 307 (1981)
66. J.P.Jesson, E.L.Muetterties. In *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. (Eds L.M.Jackman, F.A.Cotton). Academic Press, New York, 1975. P. 253
67. J.C.Lockart. *Redistribution Reactions*. Academic Press, New York, 1970
68. W.H.Mills, R.A.Gotts. *J. Chem. Soc.*, 3121 (1926)
69. H.Burgess, T.M.Lowry. *J. Chem. Soc.*, 2081 (1924)
70. F.A.Bottino, P.Finocchiaro. *Polyhedron*, **8**, 1507 (1985)
71. Л.Е.Ниворожкин, М.С.Коробов, Н.И.Борисенко, Г.С.Бородкин, Ю.Е.Черныш, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **55**, 2149 (1985)
72. Г.С.Бородкин. Дисс. ... канд. хим. наук, РГУ, Ростов-на-Дону, 1990
73. В.И.Минкин, В.А.Пичко, И.А.Абубикерова, Б.Я.Симкин. *Журн. общ. химии*, **62**, 481 (1992)
74. G.Ronsisvalle, F.A.Bottino, E.Libertini, O.Puglisi, A.Recca. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 1 (1980)
75. E.Ferroni, R.Cini. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2427 (1960)
76. О.Е.Компан, Н.Г.Фурманова, Л.М.Ситкина, В.А.Брень, В.И.Минкин. *Журн. структ. химии*, **21**, 90 (1980)
77. V.I.Bregadze, N.G.Furmanova, L.M.Golubinskaya, O.E.Kompan, Yu.T.Struchkov, V.A.Bren, A.E.Lyubarskaya, V.I.Minkin, L.M.Sitkina. *J. Organomet. Chem.*, **192**, 1 (1980)
78. М.С.Коробов, Л.Е.Ниворожкин, Л.В.Беленькая, Л.Е.Константиновский. *Журн. общ. химии*, **52**, 860 (1982)
79. M.S.Korobov, G.S.Borodkin, N.I.Borisenko, T.A.Ryskina, L.E.Nivorozhkin, V.I.Minkin. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **200**, 61 (1989)
80. M.S.Korobov, L.E.Nivorozhkin, L.E.Konstantinovskiy, V.I.Minkin. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 169 (1982)
81. K.Krogh-Jespersen, D.Cremer, D.Poppinger, J.A.Pople, P.V.R.Schleyer, J.Chandrasekhar. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4843 (1979)
82. P.V.R.Schleyer, E.-U.Würthwein. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 542 (1982)
83. Р.М.Миняев, Г.В.Орлова, В.И.Минкин. В кн. *III Всесоюзная конференция «Успехи химии азотистых гетероциклов»*. (Тез. докл.). РГУ, Ростов-на-Дону, 1983. С. 192
84. A.J.Boulton, G.S.Prado. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1008 (1982)
85. H.Kessler, G.Zimmermann, H.Fietze, H.Möhrle. *Chem. Ber.*, **111**, 2606 (1978)
86. A.H.Cowley, J.L.Mills. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2911 (1969)
87. E.Vedejs, S.C.Fields, M.R.Schrimpf. *Pure Appl. Chem.*, **65**, 723 (1993)
88. T.Burgameister, R.Grobe-Einsler, R.Grotstollen, A.Mannschreck, G.Wulff. *Chem. Ber.*, **114**, 3403 (1981)
89. S.Toyota, M.Oki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1168 (1990)
90. S.Toyota, M.Oki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 1554 (1991)
91. M.Oki. *Pure Appl. Chem.*, **61**, 699 (1989)
92. М.С.Коробов, Г.С.Бородкин, Л.Е.Ниворожкин, В.И.Минкин, В.И.Брегадзе, Л.М.Голубинская. В кн. *IV Всесоюзная конференция по металлоорганической химии*. (Тез. докл.). Казань, 1988. С. 396
93. J.T.B.Jastzebski, G.Van Koten, D.Tuck, H.Meinema, J.G.Noltes. *Organometallics*, **1**, 1492 (1982)
94. R.J.P.Williams. *Polyhedron*, **6**, 6 (1987)
95. T.P.E.Auf der Heyde, R.L.Nassimbeni. *Acta Crystallogr.*, **1340**, 582 (1984)
96. C.Zhang, R.Chanda, H.K.Reddy, G.N.Schrauzer. *Inorg. Chem.*, **30**, 3865 (1991)
97. *Zinc Enzymes*. V.1. (Eds J.Bartini, C.Luchiat, W.Muret, M.Zeppezaner). Birkhauser, Boston, 1986
98. E.Kimura. *Pure Appl. Chem.*, **65**, 355 (1993)
99. Л.Е.Ниворожкин, М.С.Коробов, Р.Я.Олехнович, Л.Е.Константиновский, В.И.Минкин. *Координац. химия*, **8**, 1080 (1982)
100. Л.Е.Ниворожкин, М.С.Коробов, А.Л.Ниворожкин, Л.Е.Константиновский, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **55**, 1125 (1985)
101. З.Н.Бударина, Л.С.Минкина, Л.П.Олехнович, О.А.Осипов. *Координац. химия*, **3**, 409 (1981)
102. A.Recca, F.A.Bottino, P.Finocchiaro. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 479 (1980)
103. М.С.Коробов, Р.Я.Олехнович, Л.Е.Константиновский, Н.И.Борисенко, Л.Е.Ниворожкин, В.И.Минкин. *Координац. химия*, **15**, 1622 (1989)
104. Л.Е.Константиновский, Р.Я.Олехнович, М.С.Коробов, Л.Е.Ниворожкин, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **60**, 1930 (1990)
105. L.E.Konstantinovskii, R.Ya.Olekhovich, M.S.Korobov, L.E.Nivorozhkin, V.I.Minkin. *Polyhedron*, **10**, 77 (1991)
106. V.I.Minkin, M.S.Korobov, L.E.Nivorozhkin, O.E.Kompan, R.Ya.Olekhovich, G.S.Borodkin, Yu.T.Struchkov. *Mendeleev Commun.*, **2**, (1993)
107. М.С.Коробов, Г.С.Бородкин, Л.Е.Ниворожкин, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **61**, 929 (1991)
108. М.С.Коробов, Р.Я.Олехнович, Е.В.Сухоленко, Г.С.Бородкин, Л.Е.Ниворожкин, В.И.Минкин. В кн. *XVII Всесоюзное Чугаевское совещание по химии комплексных соединений*. (Тез. докл.), Минск, 1990. С. 429
109. Л.Е.Ниворожкин. Дис. ... д-ра хим. наук, РГУ, Ростов-на-Дону, 1987
110. В.И.Усачева, В.А.Брень, Л.О.Атовмян, В.В.Ткачев, В.И.Минкин. *Координац. химия*, **2**, 1514 (1976)
111. Т.Г.Тахиров, О.А.Дьяченко, Д.Б.Тагиев, А.Л.Ниворожкин, Л.Е.Ниворожкин, В.И.Минкин. *Координац. химия*, **14**, 237 (1988)
112. P.Orioli, L.Sacconi. *Inorg. Chem.*, **5**, 400 (1966)
113. J.Mocksen. *Acta Crystallogr., Sect. B, Struct. Crystallogr.*, **34**, 429 (1978)
114. В.В.Литвинов, В.В.Сергеев, М.И.Княжанский, М.А.Порай-Кошиц, А.Д.Гарновский, А.Э.Мистрюков. *Координац. химия*, **16**, 1360 (1990)
115. A.Naaland. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28**, 992 (1990)
116. E.S.Gruff, S.A.Koch. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8762 (1989)
117. M.Bochmann, G.Bwembya, R.Grinter, J.Lu, K.J.Webb, D.J.Williamson, M.V.Hursthouse, M.Mazid. *Inorg. Chem.*, **32**, 537 (1993)
118. H.J.Kneppers, K.Wieghardt, B.Nuber, J.Weiss. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **577**, 155 (1989)
119. Л.Е.Ниворожкин, В.И.Минкин, Н.И.Борисенко, Л.Е.Константиновский, М.С.Коробов, Р.Я.Олехнович. *Докл. АН СССР*, **260**, 1176 (1981)
120. Л.Е.Ниворожкин, Р.Я.Олехнович, М.С.Коробов, Л.Е.Константиновский. *Координац. химия*, **12**, 899 (1986)
121. Л.Е.Ниворожкин, Р.Я.Олехнович, М.С.Коробов, Н.И.Борисенко, Л.Е.Константиновский, В.И.Минкин. *Координац. химия*, **13**, 466 (1987)
122. В.А.Брень, О.А.Осипов, В.И.Минкин, Ж.В.Брень, Л.С.Минкина, Л.О.Атовмян, С.М.Алдошин, О.А.Дьяченко. *Координац. химия*, **5**, 1058 (1979)
123. М.С.Коробов, Г.С.Бородкин, Л.Е.Ниворожкин, В.И.Минкин. *Докл. АН СССР*, **309**, 367 (1989)
124. Л.Е.Ниворожкин, Ю.Е.Черныш, Г.С.Бородкин, Р.Я.Олехнович, Ю.А.Жданов, В.И.Минкин. *Докл. АН СССР*, **273**, 144 (1983)
125. Л.Е.Константиновский, Ю.Е.Черныш, Г.С.Бородкин. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **30**, 197 (1985)
126. Л.Е.Ниворожкин, Г.А.Калабин, А.Л.Ниворожкин, Р.Б.Валеев, В.И.Минкин. *Координац. химия*, **12**, 608 (1986)
127. D.M.Knotter, M.D.Janssen, D.M.Grove, W.J.J.Smeets, E.Horn, A.L.Spek, G.Van Koten. *Inorg. Chem.*, **30**, 4361 (1991)
128. M.Bochmann, K.Webb, K.Harman, M.V.Hursthouse. *Angew. Chem.*, **102**, 703 (1990)
129. M.Bochmann, K.Webb, M.V.Hursthouse, M.Mazid. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2317 (1991)
130. H.B.Bürgi. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **14**, 460 (1975)

131. A.Domeniciano, L.Torelli, A.Vaciado, L.Lambonelli. *J. Chem. Soc., A*, 1351 (1968)
132. A.L.Nivorozhkin, E.V.Sukholenko, L.E.Nivorozhkin, N.I.Borisenko, V.I.Minkin, Yu.K.Grishin, O.A.Diachenko, T.G.Takhirov, D.B.Tagiev. *Polyhedron*, **8**, 569 (1988)
133. V.I.Minkin, V.A.Pichko, B.Ya.Simkin, I.A.Abubikero. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **227**, 481 (1992)
134. M.J.S.Dewar, G.L.Grady, K.M.Merz, J.J.P.Stewart. *Organo-metallics*, **4**, 1964 (1985)
135. Л.Е.Ниворожкин, Ю.Е.Черныш, А.Л.Ниворожкин, Г.С.Бородкин, Н.И.Борисенко, В.И.Минкин. *Докл. АН СССР*, **296**, 358 (1987)
136. J.E.Gümrükcüoglu, J.Jeffrey, M.F.Lappert, J.B.Pedley, A.K.Rai. *J. Organomet. Chem.*, **341**, 53 (1988)
137. G.Salem, A.Shier, S.B.Wild. *Inorg. Chem.*, **27**, 3029 (1988)
138. S.A.Palmer, S.B.Wild. *Inorg. Chem.*, **22**, 4054 (1983)
139. N.K.Roberts, S.B.Wild. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6254 (1979)
140. R.S.Cahn, C.K.Ingold, V.Prelog. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **5**, 385 (1966)
141. T.A.Albright, J.K.Burdett, M.-H.Whangbo. In *Orbital Interactions in Chemistry*. Wiley, New York, 1985. P. 304
142. E.A.Halevi, R.Knorr. *Angew. Chem.*, **94**, 307 (1982)
143. T.Ziegler. *Inorg. Chem.*, **24**, 1547 (1985)
144. R.H.Cayton, M.H.Chisholm, D.L.Clark, C.E.Hammond. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2751 (1989)
145. D.R.Eaton, M.J.McGlinchey, K.A.Moffat, R.J.Buist. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 8110 (1984)
146. A.D.English, P.Meakin, J.P.Jesson. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 422 (1976)
147. Yu.K.Grishin, V.A.Domrachev, Yu.A.Ustynyuk, S.N.Titova, G.A.Domrachev, G.A.Rasuvayev. *Polyhedron*, **2**, 895 (1983)
148. G.N.LaMar, E.O.Sherman. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2691 (1970)
149. L.H.Pignolet, W.De, W.Horrock, R.H.Holm. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1855 (1970)
150. H.Brunner. *Adv. Organomet. Chem.*, **18**, 152 (1980)
151. W.G.Jackson. In *Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds*. V.I. Academic Press, New York, 1986. P. 255
152. P.Hofman. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **16**, 536 (1977)
153. R.Knorr, A.Weiss, H.Polzer, E.Räppe. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 650 (1977)
154. R.Knorr, F.Ruf. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 5424 (1979)
155. R.Knorr, A.Weiß. *Chem. Ber.*, **114**, 2104 (1981)
156. R.Knorr, F.Ruf. *Angew. Chem.*, **96**, 350 (1984)
157. О.А.Осипов, А.Д.Гарновский, В.И.Минкин, В.А.Коган, В.П.Курбатов, Л.Е.Ниворожкин, Л.С.Минкина, И.Я.Квитко. *Изв. Сев.-Кавк. науч. центра высш. школы. естеств. науки*, **2**, 11 (1975)
158. Л.Е.Ниворожкин, Л.Е.Константиновский, М.С.Коробов, А.Л.Ниворожкин, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **52**, 205 (1982)
159. Л.Е.Ниворожкин, А.Л.Ниворожкин, М.С.Коробов, Л.Е.Константиновский, В.И.Минкин. *Polyhedron*, **4**, 1701 (1985)
160. А.Л.Ниворожкин, М.С.Коробов, Л.Е.Константиновский, Л.Е.Ниворожкин, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **55**, 849 (1985)
161. Л.Е.Ниворожкин, Л.Е.Константиновский, М.А.Воронов, В.И.Минкин, О.А.Осипов, В.П.Курбатов, Л.С.Минкина. *Журн. неорг. химии*, **18**, 2456 (1973)
162. Л.Е.Ниворожкин, Л.Е.Константиновский, В.И.Минкин, О.А.Осипов, А.Д.Гарновский, В.П.Курбатов, И.Я.Квитко. *Журн. неорг. химии*, **20**, 3012 (1975)
163. Л.Е.Ниворожкин, Л.Е.Константиновский, В.И.Минкин, М.С.Коробов, И.Я.Квитко. *Координац. химия*, **6**, 568 (1980)
164. Н.Н.Харабаев, В.А.Коган. *Докл. АН СССР*, **282**, 396 (1985)
165. А.И.Ураев, А.Л.Ниворожкин, А.С.Френкель, А.С.Антсискина, М.А.Порай-Косиц, Л.Е.Константиновский, Г.К.-И.Магомедов, А.Д.Гарновский. *J. Organomet. Chem.*, **308**, 303 (1989)
166. Т.Г.Тахиров. *Дисс. ... канд. хим. наук*, РГУ, Ростов-на-Дону, 1988
167. A.Cour, D.Adhikari, H.Toftlund, A.Hazell. *Inorg. Chem. Acta*, **202**, 145 (1992)
168. О.А.Дьяченко, Л.О.Атовмян, С.М.Алдошин, В.В.Ткачев. *Журн. структ. химии*, **19**, 829 (1978)
169. В.А.Коган, Н.Н.Харабаев, О.А.Осипов, С.Г.Кочин. *Журн. структ. химии*, **22**, 126 (1981)
170. L.Banci, M.Piccioli, A.Scozzafava. *Coord. Chem. Rev.*, **120**, 1 (1992)
171. W.D.Ollis, K.L.Ormand, I.O.Sutherland. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1697 (1968)
172. С.П.Макаров, Б.Я.Симкин, В.И.Минкин. *Хим. гетероцикл. соединений*, 171 (1988)
173. С.М.Алдошин, В.А.Локшин, А.И.Резонов, Н.В.Волбушко, Н.Е.Шелепин, М.И.Княжанский, Л.О.Атовмян, В.И.Минкин. *Химия гетероцикл. соединений*, 744 (1987)
174. B.J.Wakefield. *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon Press, Oxford, 1974
175. D.G.Tuck. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*. V.I. Pergamon Press, Oxford, 1982. P. 683

STEREODYNAMICS AND DEGENERATE LIGAND EXCHANGE REACTIONS IN SOLUTIONS OF TETRACOORDINATE NON-TRANSITION METAL CHELATE COMPLEXES

V.I.Minkin, L.E.Nivorozhkin, M.S.Korobov

Institute of Physical and Organic Chemistry, Rostov State University

194/3, Prosp. Stachky, 344104 Rostov-on-Don, Russian Federation, Fax +7(863-2)28-5667

Non-transition metal (d^0 , d^{10}) chelate complexes possessing tetrahedral configuration at the metal centre undergo in solution fast intramolecular stereoisomerisation and intermolecular ligand exchange reactions. The inversion of stereochemical configuration is governed by two types of intramolecular interconversions: 1) polytopal rearrangement of the digonal twist type and 2) dissociation-recombination reaction due to the cleavage of one of the metal-ligand bonds. The energy preferable mechanism for the inversion is chiefly determined by the nature of a metal, but also depends on the type of ligating atoms and the more distant structural environment of the metal centre. The values of the energy barriers against the inversion of the tetrahedral configuration fall into the range of 10–30 kcal·mol⁻¹. In the case of cadmium and heavier metal complexes, values of the activation energy of intermolecular degenerate ligand exchange reactions are comparable with those of intramolecular inversion processes. A comparison of the stereodynamics of the non-transition metal chelate complexes with the planar-tetrahedral interconversion of bis-chelate Ni(II) complexes is made.

Bibliography — 175 references.

Received 14th February 1994