

Фосфалладациклы: пути получения[†]

В.В.Дунина, О.Н.Горунова

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы, факс (095) 932–8846

В обзоре рассмотрены способы синтеза циклопалладированных соединений РС- и РСР-типа, включая внутримолекулярную активацию связей С–Н Р-донорных лигандов, окислительное присоединение к палладию(0) предварительно функционализированных субстратов, переметаллирование литигированных соединений, хелатирование фосфинофосфорилидов, а также некоторые нестандартные процессы, в которых новый лиганд образуется на металлической матрице. Особое внимание уделено структурным факторам и экспериментальным условиям, определяющим легкость прямого циклопалладирования моно- и бидентатных фосфинов, фосфитов и фосфинитов. Библиография — 384 ссылки.

Оглавление

I. Введение	339
II. Прямое внутримолекулярное циклопалладирование	340
III. Синтез фосфалладациклов окислительным присоединением	360
IV. Переметаллирование	362
V. РС-Хелатирование фосфинофосфорилидов	363
VI. Другие пути образования фосфалладациклов	364
VII. Приложение	377
VIII. Заключение	378

I. Введение

Стимулом для написания настоящего обзора послужили впечатляющие успехи, достигнутые в современном гомогенном металлокомплексном катализе при использовании металлоциклов в качестве катализаторов или прекатализаторов.^{1–5} Впервые заметное увеличение каталитической активности за счет *орто*-металлирования (на примере фосфитов) было обнаружено Льюисом в 1986 г.^{6,7} Уникальная роль фосфиновых комплексов палладия в классическом гомогенном катализе известна, поэтому неудивительно, что в его новой ветви центральное место занимают фосфалладациклы.^{1,5,8–12}

Некоторые сведения о химии моно- и бициклических соединений этого класса, включая их дендримерные формы,¹³ можно найти в обзорах прошлых лет по цикломе-

таллированию (с участием всех металлов^{14–20} или только палладия²¹) и палладийорганическим соединениям.²² Среди обобщающих работ, посвященных циклометаллированным структурам с определенными гетеродонорными атомами,^{19,23–28} известна лишь одна,¹⁹ в которой рассматриваются комплексы разных металлов с Р-донорными лигандами (по публикациям до середины 1979 г.). Монография Омы,¹⁸ суммирующая его предыдущие обзоры, носит преимущественно компилятивный характер (как отмечено в рецензии²⁹).

Интенсивное развитие этой области в последние годы потребовало целенаправленного рассмотрения известных к настоящему моменту (до конца 2002 г.) путей создания фосфалладациклов и выяснения специфики процессов их образования.

Цель данной работы — анализ способов синтеза циклопалладированных комплексов (ЦПК) с Р-донорными атомами с акцентом на факторы, определяющие легкость этих процессов. Реакции фосфалладациклов будут рассмотрены отдельно. В качестве объектов выбраны соединения, в которых металл непосредственно связан с одним или двумя атомами фосфора(III) и с одним карбанионным центром, входящими в состав анионного би- или тридентатного хелатированного лиганда (моно- или бициклические структуры типа А или В). Оптически активным соединениям этого типа будет посвящен отдельный обзор. Структуры типа С для палладия до сих пор получены не были, хотя для других переходных металлов (например, Rh, Ir и Pt) известны комплексы не только СРС-,^{30,31} но и РСРС-,³² и РСРСР-типа.³³

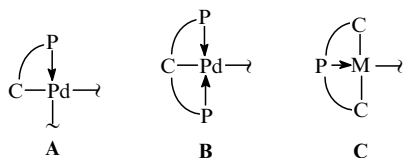
В.В.Дунина. Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры органической химии Химического факультета МГУ. Телефон: (095)939–5376, e-mail: dunina@org.chem.msu.ru

О.Н.Горунова. Кандидат химических наук, научный сотрудник той же кафедры. Телефон: (095)939–5376, e-mail: o.gorunova@org.chem.msu.ru

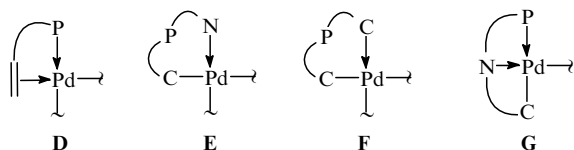
Область научных интересов авторов: активация связей С–Н, химия и стереохимия циклопалладированных соединений, разработка путей получения энантиомерно чистых аза- и фосфалладациклов, оптическое расщепление Р-хиральных фосфинов, асимметрический синтез и проблемы переноса хиральности, реакции обмена циклопалладированных лигандов, энантиоселективный гомогенный катализ.

Дата поступления 2 апреля 2003 г.

[†] Первый обзор из серии статей, посвященных химии и стереохимии фосфалладациклов.



Соединения структурных типов **D–G** в данном обзоре не рассматриваются ввиду существенного отличия их свойств от характерных для классических моно- или дианионных фосфалладациклических систем. Это соединения с фосфинами, хелатированными с металлом за счет дополнительной π -координации двойной связи (**D**);^{34–39} металациклы иных типов, например CN- (**E**)^{40, 41} или CC-типа (**F**),^{41–45} содержащие недонорный атом фосфора; а также бициклические структуры со связями Pd–C и Pd←P, локализованными в двух разных металациклах (например, типа **G**).^{46, 47}



Напротив, PC-хелатированные фосфинофосфорилы включены в рассмотрение, несмотря на формально нейтральный характер лигандов этого класса (реально — цвиттер-ионный), поскольку C-донорный атом в них обнаруживает карбанионные свойства. Дендримеры, содержащие в своем составе фосфалладациклы,¹³ не обсуждаются в данном обзоре, но их предшественники^{48–50} включены в табл. 1–4 (см. Приложение).

Принципиальное отличие металациклических систем с P-гетеродонорными атомами от CN- и NCN-аналогов заключается в способности атома фосфора функционировать не только в качестве σ -донора, но и π -акцептора.^{51–54} Целый ряд других свойств фосфалладациклических систем заставляет рассматривать их отдельно. Это больший атомный радиус фосфора, его меньшая основность и большая «мягкость» (что особенно важно для комплексообразования с «мягким» атомом палладия), и значительно большая прочность связей P→Pd по сравнению с N→Pd. Поскольку практически для всех сфер применения ЦПК чрезвычайно важна возможность их структурной модификации, направленной на оптимизацию электронных и стерических характеристик металла и его окружения, то очевидна необходимость информации о путях синтеза различных соединений данного класса.

Представление о многообразии известных фосфалладациклических соединений можно получить из приведенных в Приложении табл. 1–4, в которых даны методы синтеза комплексов, классифицированных по структурным признакам. Монохелатные соединения PC-типа (**A**) и их бициклические или «пинцетные» PCP-аналоги (**B**) включены в табл. 1 и 4 соответственно; бис(хелатные) *спиро*-комплексы и производные PC-координированных фосфинофосфорилы рассмотрены в табл. 2 и 3 соответственно. В таблицах приведены только структуры первичных продуктов циклометаллирования, дифференцированных по степени гибридизации связанного с металлом атома углерода (sp^3 или sp^2) и по размерам образующегося хелатного кольца (шести-, пяти- или четырехчленного). Указаны также условия реакций, типы интермедиатов (в случае многостадийных процессов), а также выходы на стадии собственно циклометаллирования и общий выход (для многоступенчатых схем).

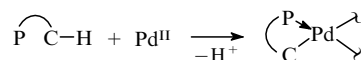
В тексте и таблицах номер комплекса соответствует верхнему индексу в шифре циклопалладированного лиганда HLⁿ, а буквами обозначаются все полученные на его основе производные; номера аналогичных комплексов других металлов помечены штрихом.

Если табл. 1–4 могут использоваться при синтезе известных комплексов, то основная цель обсуждения литературных данных сводится к выяснению закономерностей, которые могут быть полезны для дизайна новых фосфалладациклов и выбора способов их получения.

Пути создания ЦПК с P-донорными атомами разнообразны; основными являются прямая активация связей C–H (раздел II) и окислительное присоединение к металлу низкой валентности связей C–H или C–Hal лиганда (раздел III); можно использовать также комплексообразование Pd(II) с предварительно литированным лигандом (переметаллирование, раздел IV) или его простое хелатирование с формально нейтральными фосфинофосфорилными лигандами (раздел V). Некоторые экзотические превращения, сопровождающиеся замыканием фосфалладациклов, рассматриваются в разделе VI.

II. Прямое внутримолекулярное циклопалладирование

Наиболее привлекательным способом получения фосфалладациклов представляется прямая внутримолекулярная активация связей C–H P-донорных лигандов.



Эффективность этого метода определяется в первую очередь структурой лиганда; при необходимости она может быть повышена путем оптимизации условий реакции. Анализ этих факторов и посвящен настоящий раздел.

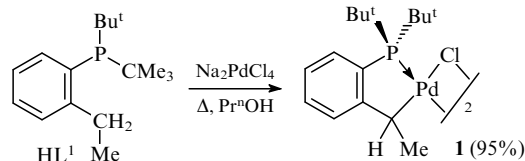
1. Структурные факторы

Легкость циклопалладирования P-донорных лигандов зависит прежде всего от их структурных особенностей, таких как расположение активируемой связи C–H (определяющее размер образующегося фосфалладацикла) и гибридизация атома углерода в ней, от стерической обстановки вблизи P-донорного атома и рядом с участком металлирования, от основности атома фосфора и др.

а. Локализация активируемой связи C–H

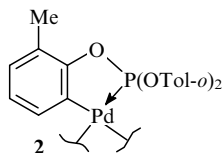
Положение активируемой связи C–H относительно P-донорного атома в значительной мере определяет легкость реакций циклопалладирования: тенденция к образованию пятичленных PC-палладациклов так же сильна, как и в случае лигандов с другими донорными атомами.²¹

Так, фосфин HL¹ образует только пятичленный металацикл в комплексе **1** за счет активации связи C–H метиленовой группы *o*-Et-заместителя,⁵⁵ несмотря на наличие алифатических связей C–H в менее стерически затрудненных метильных группах *o*-Et- и P*Bu*^t-заместителей, а также ароматической связи C–H, активация которых могла бы привести к образованию шести- или четырехчленных металациклов. В реакциях с другими арил-, бензил- и алкилфосфинами с P*Bu*^t-заместителями также замыкаются исключительно пятичленные палладациклы (см. табл. 1).

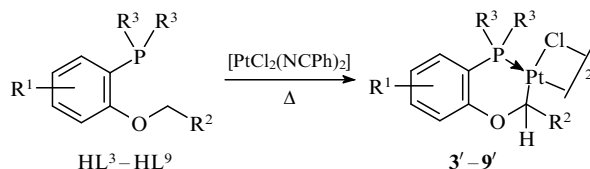


Та же закономерность проявляется и в реакциях Pd(II) с фосфитами. При циклопалладировании три(*o*-толил)фосфита (HL²) как через стандартный координационный пред-

шественник $[\text{Pd}(\kappa^1\text{-HL}^2)_2\text{Cl}_2]$,⁵⁶ так и через металлоорганическое производное $[\text{PdCl}(\eta^5\text{-Cp})(\text{HL}^2)]$ ⁵⁷ образуется только пятичленный палладацикл **2** за счет атаки палладия на бензольное кольцо, хотя, в принципе, возможно и образование шестичленного металлацикла — при активации *o*-Me-группы толильного заместителя.

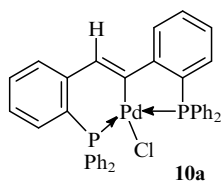


Шестиэвальные металлациклы достаточно редки; их образование затруднено и становится возможным только в безальтернативных системах. Так, безуспешными оказались все попытки замыкания шестичленных РС-палладациклов за счет активации $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ -связи *o*-AlkO-группы фосфинов $\text{HL}^3\text{--HL}^9$, даже в случае стерически затрудненных лигандов HL^4 , HL^6 , HL^8 . Следует отметить, что соответствующие платинациклы **3'–9'** образуются за счет металлирования не только метильной (лиганды $\text{HL}^3\text{--HL}^8$), но и метиленовой группы *o*-алкоксильного заместителя (лиганд HL^9).^{58, 59}

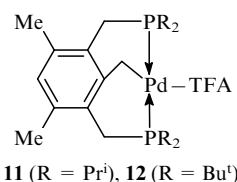


$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$; $\text{R}^3 = \text{Ph}$ (HL^3 , **3'**), Bu^t (HL^4 , **4'**);
 $\text{R}^1 = 3\text{-MeO}$, $\text{R}^2 = \text{H}$; $\text{R}^3 = \text{Ph}$ (HL^5 , **5'**), Bu^t (HL^6 , **6'**);
 $\text{R}^1 = 6\text{-MeO}$, $\text{R}^2 = \text{H}$; $\text{R}^3 = \text{Ph}$ (HL^7 , **7'**), Bu^t (HL^8 , **8'**);
 $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = \text{Ph}$ (HL^9 , **9'**).

В качестве редких примеров шестичленных фосфалладациклов можно упомянуть бициклические РСР-структуры **10a**, **11** и **12**, полученные на основе 2,2'-бис(дифенилфосфино)стильбена (HL^{10})^{60, 61} и 1,3-бис(фосфинометил)-2,4,6-триметилбензолов (HL^{11} и HL^{12}).⁶² В случае комплекса **10a** и аналогичных производных дифосфинов с дибензильным остовом (см. табл. 4) невыгодность образования шестичленного хелатного кольца частично компенсируется параллельным замыканием оптимального пятичленного фосфалладацикла.

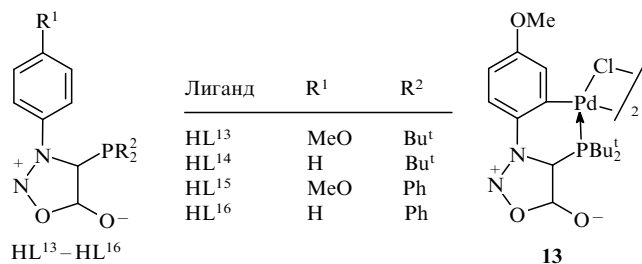


TFA — трифторацетат.



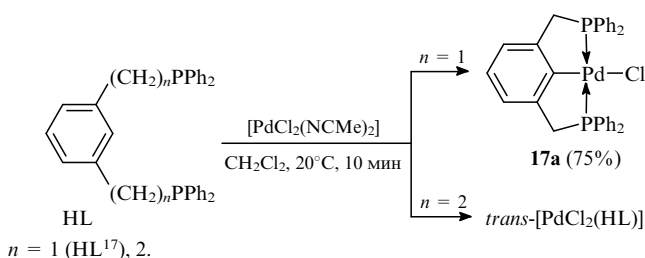
11 ($\text{R} = \text{Pr}^i$), **12** ($\text{R} = \text{Bu}^t$)

Единственный пример образования шестичленного РС-палладацикла монодентатным лигандом — *ortho*-палладирование 4-(ди-*tert*-бутилфосфино)-3-(4-метоксифенил)сиднона (HL^{13}). Структура димера **13** подтверждена методом PCA.⁶³

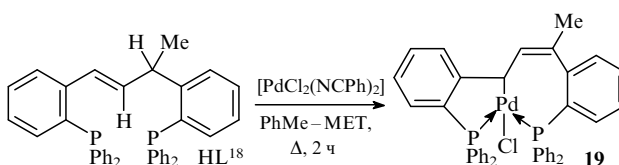


ortho-Палладирование сиднонилфосфина HL^{13} возможно лишь при одновременном содействии стерических и электронных факторов. Исследования других лигандов этого класса показали, что в отсутствие электронодонорной 4-MeO-группы в ароматическом кольце при сохранении объемистых заместителей у атома фосфора (HL^{14})⁶⁴ и особенно при замене объемистой группы P^tBu_2 на менее объемистый фрагмент PPh_2 в лигандах HL^{15} (см.⁶⁵) и HL^{16} (см.⁶⁴) в идентичных экспериментальных условиях ($\text{PdCl}_2\text{--HCl}$, $\text{EtOH--H}_2\text{O}$, 80°C , 4 ч) вместо *ortho*-палладированных соединений образуются простые координационные комплексы типа *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{HL})_2]$.

Предпочтительность образования пятичленных металлациклов в случае РСР-комплексов столь же очевидна. В отличие от *m*-ксилилен- α,α' -дифосфина (HL^{17} , $n = 1$), который легко подвергается циклопалладированию в мягких условиях (CH_2Cl_2 , 20°C) с образованием бициклической структуры **17a** с пятичленными металлациклами,⁶⁶ его гомолог с более длинными двухатомными ($n = 2$) мостиками между PPh_2 -группами и фениловым остовом не удается ввести в этот процесс. В тех же и даже в более жестких условиях он образует лишь координационный комплекс типа *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{HL})]$ с *P,P*-хелатированным дифосфином.⁶⁷

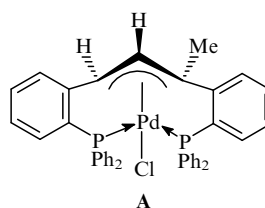


Сильным аргументом в пользу предпочтительности образования пятичленных фосфалладациклов могут служить результаты палладирования дифосфина HL^{18} . Несмотря на потенциальную возможность замыкания двух шестичленных металлациклов в реакции по винильной связи $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$, здесь реализуется РСР-структура **19** (подтвержденная методом PCA) с пятичленным и семичленным палладациклами за счет формальной 1,2-миграции двойной связи в лиганде.⁶⁸



MET — 2-метоксиэтанол.

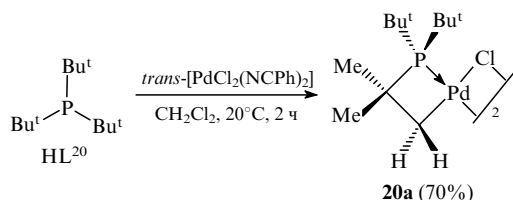
Предполагают, что этот процесс включает образование катионного η^3 -аллильного интермедиата **A** в результате депротонирования третичного атома углерода фрагмента $\text{ArC}(\text{Me})\text{H}$, C--H -связь которого наиболее «подкислена» за счет ее одновременно бензильного и аллильного положений.



Образование интермедиата **A** подтверждено его выделением в виде тетрафторбората при дегалогенировании комплекса **19** под действием AgBF_4 . Движущей силой его последующей перегруппировки в η^1 -аллильную структуру

19 является минимизация стерических напряжений в тетрациклической системе, состоящей из двух металациклов и двух ароматических колец.⁶⁸ Важность этого фактора представляется тем более убедительной, если учесть, что в случае дифосфиновых лигандов активация связей C(sp³)—H обычно более предпочтительна, чем активация связей C(sp²)—H и осуществляется заметно легче (см. ниже).

Вынужденным является и замыкание четырехчленного металацикла при циклопалладировании три-*tert*-бутилфосфина (HL²⁰), не содержащего подходящих для создания пятичленного цикла связей C—H.^{69–74}

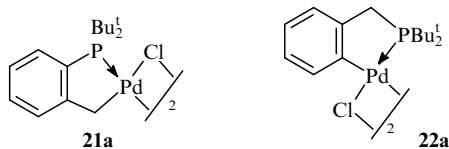


Вероятно, образованию таких стерически «неудобных» металациклов способствует достаточно большой объем атома фосфора; отчасти этот процесс стимулируют и стерические эффекты Р-заместителей⁷⁵ (см. ниже). Следует отметить, что, несмотря на меньший атомный радиус азота, соединения с четырехчленными CN-палладациклами также встречаются, хотя и довольно редко;^{40, 76–78} они образуются преимущественно с дианионными лигандами^{77, 78} и склонны к расширению цикла.⁷⁹

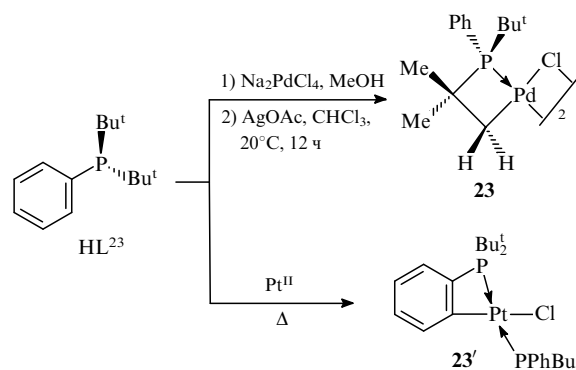
6. Гибридизация металируемого углерода

Гибридизация атома углерода в металируемой связи C—H безусловно влияет на легкость циклометаллирования. Формальные соображения относительно различной прочности ароматических и алифатических связей C—H (имеющих энергию ~110 и ~100 ккал·моль⁻¹ соответственно⁸⁰) малопродуктивны ввиду сложного сочетания различных факторов, определяющих ход этого процесса (термодинамика и кинетика, особенности механизмов, стерические эффекты и др.). Однако анализ доступных экспериментальных результатов позволяет сделать вывод, что влияние гибридизации углерода в металируемой связи C—H различно в РС- и РСР-системах.

Из сравнения условий образования пятичленных РС-палладациклов **21a** и **22a** ди-*tert*-бутилзамещенными фосфинами P(Tol-*o*)Bu₂¹ (HL²¹) (Na₂PdCl₄, MeOH—PrOH, ~60°C, 5 мин, 90%) и P*n*Bu₂¹ (HL²²) (Na₂PdCl₄, MET, 125°C, 5 сут, 64%) видно, что активация связи C(sp³)—H в первом лиганде⁸¹ облегчена по сравнению с активацией связи C(sp²)—H во втором;⁸² она требует значительно меньше времени, осуществляется при более низкой температуре, а димер образуется с более высоким выходом.

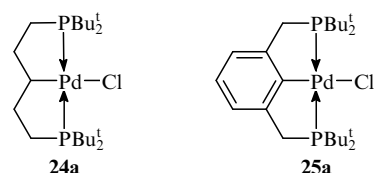


Эта закономерность сохраняется и в системах с четырехчленными металациклами: при циклопалладировании фосфина PPhBu₂¹ (HL²³) активируется алифатическая связь C—H *tert*-бутильной группы,^{83, 84} а не ароматическая *o*-C—H-связь Р-фенильного заместителя. Меньшее стерическое стимулирование потребовало применения в этом процессе ацетата серебра в качестве дегалогенирующего агента.

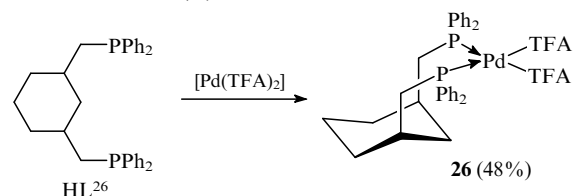


Следует отметить, что для циклоплатинирования лиганда HL²³ и родственных фосфинов характерна противоположная тенденция: предпочтительным участком атаки оказывается ароматическая связь C—H, а продуктом реакции — *ortho*-металлированный платиновый комплекс **23'** (см.^{85–87}). Более того, исследования кинетики H/D обмена показали, что в присутствии платины(II) скорость обмена *ortho*-протонов в PPh-заместителе фосфина HL²³ в 50 раз превышает скорость обмена протонов в РВu¹-группах.⁸⁸ Соединения Pd(II) с четырехчленными фосфаметаллациклами, подобные комплексу **23'**, удалось получить иным методом (см. раздел III).

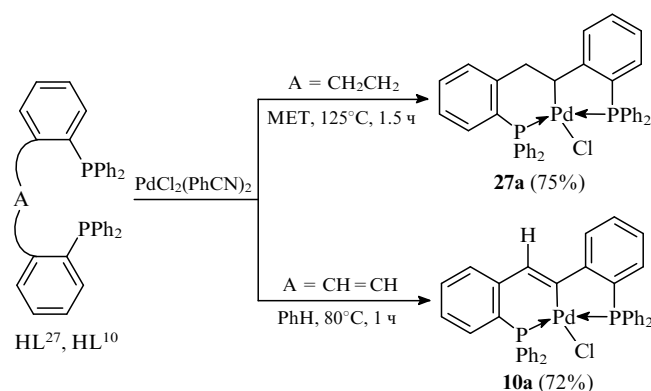
Обратная закономерность наблюдается при образовании двух сходных РСР-комплексов, **24a** (260°C, возгонка, 64%)⁸⁹ и **25a** (MET, 125°C, 25 мин, 75%),⁹⁰ в реакции дифосфинов с одним и тем же реагентом [PdCl₂(NCPh)₂]: активация алифатической связи C—H требует более высокой температуры (или применения более эффективного реагента — трифтороацетата палладия(II)⁹¹), чем палладирование по ароматической связи C—H.



Эта разница еще более заметна в аналогичных, но стерически не нагруженных системах с донорными группами PPh₂. Так, из двух дифосфинов с *m*-ксилиновым (HL¹⁷)⁶⁶ и полностью гидрированным *cis*-циклогексан-1,3-диметиленовым остовом (HL²⁶)⁹² только первый эффективно палладировался по C(sp²)—H-связи в чрезвычайно мягких условиях и под действием мягкого реагента [PdCl₂(NCMe)₂], тогда как второй образует только координационный комплекс **26** даже в реакции с более электрофильным трифтороацетатом палладия(II).



Аналогичная, хотя и менее выраженная закономерность проявляется в реакциях циклопалладирования пары дифосфинов с дибензильным (HL²⁷) или стильбеновым (HL¹⁰) мостиком: активация алифатической связи C—H в первом из них требует более длительного кипячения в более основном растворителе (MET), чем металирование по связи C(sp²)—H второго лиганда HL¹⁰ (см.^{60, 61}).



В подтверждение структуры комплекса **10a** можно упомянуть о РСА платинового аналога.^{60,93} Исследование механизма циклометаллирования двух родственных лигандов HL²⁷ и HL¹⁰ не проводилось, однако авторы предполагают, что активация связи C(sp²)—H в дифосфине HL¹⁰ может облегчаться за счет образования ионного интермедиата с π-координированной двойной связью.⁶¹

Циклопалладирование с участием связи C(sp³)—H не происходит и в случае дифосфина (2-Ph₂PC₆H₄)₂CH₂ (HL²⁸) с дифенилметановым остовом, содержащего донорные группы PPh₂. Кипячение лиганда HL²⁸ с [PdCl₂(NCPH)₂] дает лишь координационный комплекс *cis*-[PdCl₂(HL²⁸)], несмотря на потенциальную возможность замыкания двух оптимальных пятичленных фосфопалладациклов.⁹⁴

Таким образом, зависимость легкости циклопалладирования от степени гибридизации атома углерода в активируемой связи C—H для моно- и дифосфиновых лигандов противоположна. Это наводит на мысль о возможности изменения реакционных маршрутов, приводящих к образованию РС- и РСР-структур.

в. Основность донорного атома фосфора

В принципе, определенное влияние на скорость процесса могут оказывать основность и координирующая способность донорного атома фосфора^{51–53} за счет изменения электронной плотности на атоме металла в координационных предшественниках. Однако сравнение результатов циклопалладирования ацетатом палладия(II) двух пар *o*-толилфосфинов (HL²⁹, HL³⁰ и HL³¹, HL³²), различающихся природой двух других заместителей у атома фосфора, показывает, что эти факторы малозначимы.

Соединение	R	θ, град	Условия реакции	Выход, %
29a	<i>o</i> -Tol	194	50°C, 3 мин	93
30a	Bu ^t	190	60°C, 5 мин	94
31	<i>o</i> -Tol	186	20°C, 6 ч	42
32	Cy	178	20°C, 12 ч	41

Действительно, при замене ароматической *o*-толильной группы у атома фосфора на алифатическую (Bu^t или циклогексил (Cy)) основность лигандов должна существенно увеличиться; это следует из гораздо более высокой основности алифатических фосфинов RBu₃^t и PCy₃ (pK_a 11.4 и 9.70 соответственно) по сравнению с основностью их ароматического аналога P(Tol-*o*)₃ (pK_a 3.08).^{52,53} Несмотря на это, активация

связи C—H затрудняется лишь незначительно внутри каждой из приведенных выше пар с близкими стерическими характеристиками, а выходы комплексов остаются почти одинаковыми.¹⁰ Понижение выхода ЦПК при переходе от первой пары комплексов ко второй (~90 и ~40%) может быть связано как с использованием при синтезе более мягкого температурного режима, так и в некоторой степени со стерическими эффектами, мерой которых служат толмановские конусные углы (θ)[‡] исходных фосфинов.⁹⁵

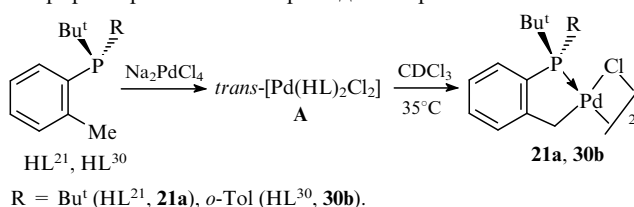
г. Стерическое стимулирование

Стерическое стимулирование активации связей C—H, впервые обнаруженное Шоу с соавт.^{85,96,97} именно на фосфиновых субстратах, превратилось в мощный инструмент в химии циклометаллирования, который активно применяют и к лигандам с другими гетероатомами, например к N-донорам.^{98–101} В соответствии с большим размером атома фосфора по сравнению с атомом азота стерическое стимулирование реакций Р-донорных субстратов требует введения больших по объему заместителей: например, для фосфинов желательны *трет*-бутильные или *о*-толильные группы, тогда как для циклометаллирования бензиламинов достаточно введения *N*-метильных групп.^{21,102} Этот эффект получил название *гем*-ди-*трет*-бутильного эффекта⁹⁷ по аналогии с известным из органической химии малых карбоциклов *гем*-диметильным эффектом Торпа—Ингольда.^{103–105}

Природа стерического стимулирования процессов циклометаллирования достаточно сложна (см. раздел II.3), и его результат не всегда предсказуем. Стерическая загруженность Р-донорных лигандов гарантирует ускорение процесса далеко не для всех типов субстратов и только при определенной локализации объемистых заместителей.

Как правило, объемистые заместители при атоме фосфора существенно облегчают активацию ароматических и алифатических связей C—H в монодентатных фосфинах, причем этот эффект обычно коррелирует с толмановскими углами лигандов.^{95,106,107} Классическим примером может служить чрезвычайная легкость замыкания напряженного четырехчленного металацикла в комплексе **20a** в реакции объемистого три(*трет*-бутил)фосфина (HL²⁰) со слабыми палладирующими агентами K₂PdCl₄ или *trans*-[PdCl₂(NCPH)₂] при комнатной температуре.^{69–71}

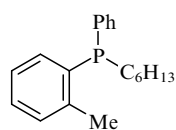
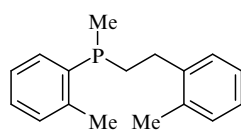
Накопление *трет*-бутильных групп у атома фосфора облегчает замыкание и пятичленных РС-палладациклов. Спектральный (ЯМР ¹H) мониторинг превращения координационных соединений типа *trans*-[PdCl₂(HL)₂] с *о*-толилфосфинами HL²¹ и HL³⁰ в ЦПК **21a** и **30b** соответственно показал, что в случае ди-*трет*-бутилзамещенного лиганда HL²¹ процесс завершается за 85 мин (выход 100%), тогда как в случае моно-*трет*-бутилзамещенного аналога HL³⁰ промежуточный координационный комплекс типа **A** остается непрореагировавшим на треть даже через 5 ч.⁸¹



Лиганды типа PRBu₂^t часто подвергаются спонтанному циклометаллированию в составе координационных предшественников типа [PdCl₂(HL)₂] уже при выдерживании их растворов при комнатной температуре (R = Bu^t)⁷⁰ или при попытках перекристаллизации (R = 2-EtC₆H₄).⁵⁵ В связи с

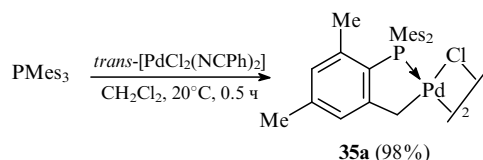
[‡] Здесь и далее величины θ взяты из работы⁹⁵.

этим вполне объяснимы неудачи всех попыток циклопалладирования *o*-толилфосфинов HL³³ и HL³⁴ с не-большими по объему заместителями у атома фосфора.¹⁰⁸

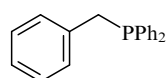
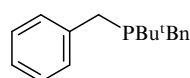
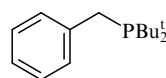
HL³³ ($\theta \approx 157^\circ$)HL³⁴ ($\theta \approx 148^\circ$)

Не привели к успеху ни использование в качестве палладирующих агентов Li₂PdCl₄ и Pd(OAc)₂ в присутствии оснований (AcONa или K₂CO₃) или без них, ни термолиз (до 160°C) промежуточно образующихся координационных комплексов [Pd(HL³³)₂NaI₂] или [{Pd(HL³⁴)NaI(μ-Hal)}₂], ни даже освобождение координационного места в последнем под действием AgBF₄ (см.¹⁰⁸).

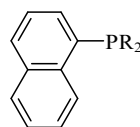
Пожалуй, наиболее ярко стерические эффекты проявляются в процессах циклометаллирования тримезитилфосфина (HL³⁵).^{10, 109–111} Рентгеноструктурное исследование этого объемистого лиганда ($\theta = 212^\circ$) показало, что отталкивание трех громоздких мезитильных групп столь велико, что приводит к сильному уплощению пирамидальной конфигурации атома фосфора: углы между связями P–C увеличены до 108–111° по сравнению с типичными для ациклических фосфинов значениями 90–104°. Циклопалладирование этого фосфина проходит в мягких условиях, причем вклад стерического стимулирования настолько велик, что варьирование таких условий реакции, как растворитель (CH₂Cl₂, PhH, CHCl₃ или EtOH) и соотношение металл:лиганд (1:2 или 1:1), практически не влияет на выходы димера **35a**, которые остаются почти количественными (87–98%) в реакциях, проводимых при ~20°C.¹¹⁰ Мониторинг (ЯМР ¹H) приведенной ниже реакции показал, что процесс реально завершается уже через 5 мин.¹⁰⁹



Аналогичная зависимость от объема Р-заместителей наблюдается и при активации связей C(sp²)–H в бензилфосфинах.^{82, 113, 114} Лиганд HL³⁶ удалось циклометаллировать с умеренным успехом только при использовании высокоэлектрофильного Pd(OAc)₂ (выход димера 19%).¹¹⁴ Внутримолекулярное металлизирование таким слабым электрофилом, как Na₂PdCl₄ (AcONa, MET, 130°C) становится возможным с появлением первой Bu^t-группы и существенно облегчается с введением второй: *орто*-палладированные производные фосфинов HL³⁷ и HL²² образуются с выходами 12 и 75% за 24 и 0.5 ч соответственно.⁸²

HL³⁶ ($\theta = 151^\circ$)HL³⁷ ($\theta = 161^\circ$)HL²² ($\theta = 177^\circ$)

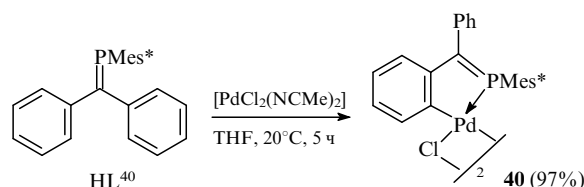
По-видимому, именно из-за отсутствия объемистых Р-заместителей оказались безуспешными попытки получения фосфалладациклов из диметил-1-нафтилфосфина (HL³⁸): ни пиролиз промежуточных координационных комплексов типа *cis*-[Pd(HL³⁸)₂X₂] (X = Cl, Br), ни длительное кипячение их растворов в присутствии основания не привели к активации связи C(sp²)–H.¹¹⁵

HL³⁸, HL³⁹

R = Me (HL³⁸), 1-Np (HL³⁹);
Np — нафтил.

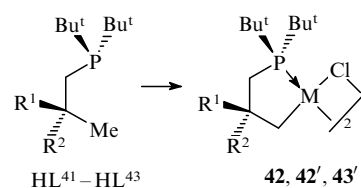
Однако аналогичный, но более объемистый три(1-нафтил)фосфин (HL³⁹) подвергается циклометаллированию под действием более электрофильного реагента — Pd(OAc)₂.¹¹⁶ Возможно, определенный вклад в повышение реакционной способности вносит и пониженная основность Р-донорного центра в фосфине HL³⁹ по сравнению с лигандом HL³⁸.

В субстратах с Р-донорными атомами других типов *орто*-палладирование также осуществляется легче при условии стерического стимулирования. Так, монодентатные фосфалкены с чрезвычайно объемистым «супермезитильным» заместителем (Mes* = 2,4,6-Bu₃C₆H₂) образуют фосфалладациклы при комнатной температуре под действием палладирующего агента умеренной электрофильности:¹¹⁷



Из сказанного выше очевидно, что циклопалладирование монодентатных фосфинов стимулируется увеличением объема Р-заместителей (например, в ряду Me < Ph < Bu^t).

Вероятно, активации алифатических связей C–H может способствовать и увеличение числа заместителей при атоме углерода, соседнем с участком металлизирования. На примере платиновых аналогов было установлено значительное ускорение процесса циклометаллирования с увеличением числа β-метильных групп в алкильном заместителе CH₂CR¹R²Me при атоме фосфора: *n*-пропилфосфин HL⁴¹ вообще не образует фосфаметаллацикла; циклоплатинирование изобутилфосфина HL⁴² идет только при нагревании, а неопентилфосфин HL⁴³ образует димер **43'** за несколько минут при комнатной температуре.^{118, 119} Циклопалладированное производное **42** известно лишь для фосфина HL⁴² (см.¹¹⁹).



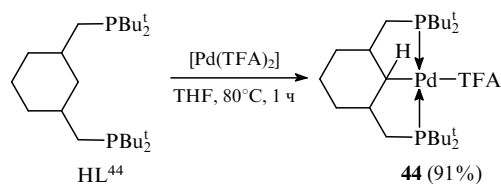
M = Pt: R¹ = R² = H (HL⁴¹); R¹ = Me, R² = H (HL⁴², **42'**);
R¹ = R² = Me (HL⁴³, **43'**); M = Pd: R¹ = Me, R² = H (**42**).

Предполагается, что бóльшая легкость циклометаллирования стерически перегруженных лигандов определяется как энтропийными, так и конформационными эффектами^{118, 119} (см. раздел II.3.a).

На первый взгляд может показаться неожиданным, что стерическое стимулирование циклопалладирования дифосфиновых лигандов объемистыми Р-заместителями не может быть гарантировано: эффект сильно зависит от гибридизации углерода в металлируемой связи C–H и, возможно, также от конформационных особенностей лиганда.

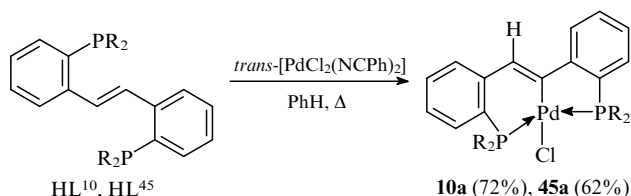
В качестве примера нормального стерического стимулирования можно упомянуть успешное циклопалладирование

по C(sp³)—H-связи дифосфина HL⁴⁴, содержащего донорные PBu₂¹-группы. При использовании Pd(TFA)₂ в качестве металлирующего агента реакция завершается быстро и с почти количественным выходом.⁹¹



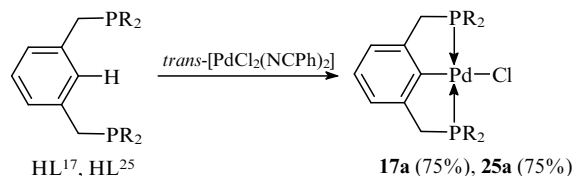
Напомним, что аналогичный лиганд HL²⁶ с донорными группами PPh₂ в тех же условиях образует лишь координационный комплекс *cis*-[Pd(κ²-HL²⁶)(TFA)₂] (**26**).⁹²

Напротив, при активации связей C(sp²)—H увеличение стерических требований Р-заместителей не только не содействует, но скорее затрудняет этот процесс. Так, циклопалладирование ощутимо замедляется при замене групп Ph₂P в дифосфине HL¹⁰ более объемистыми группами (*o*-Tol)₂P в лиганде HL⁴⁵ (для PPh₃ и PPh(*o*-Tol)₂ величины θ равны 145 и 178° соответственно). Для превращения HL¹⁰ и HL⁴⁵ в ЦПК **10a** и **45a** с сопоставимыми выходами потребовалось нагревание в течение 1 и 16 ч соответственно.^{60, 61}



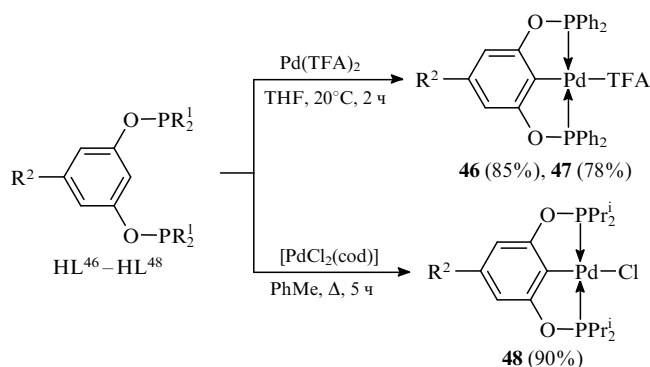
R = Ph (HL¹⁰, **10a**), *o*-Tol (HL⁴⁵, **45a**).

Превращение стерического стимулирования в стерическое затруднение еще более очевидно из сравнения условий металлирования двух *m*-ксилилен-α,α'-дифосфинов HL¹⁷ и HL²⁵: для реакции лиганда HL²⁵ с PBu₂¹-группами требуется существенно более высокая температура и более основный растворитель (MET, 130°C, 25 мин),⁹⁰ чем для реакции PPh₂-аналога HL¹⁷ (CH₂Cl₂, 20°C, 10 мин),⁶⁶ несмотря на значительно большие конусные углы Р-донорных фрагментов первого из них (для монофосфинов BnPBu₂¹ и BnPPh₂ величины θ равны 176 и 152° соответственно). Причины, по которым Мильштейн с соавт.¹²⁰ при синтезе комплекса **17a** использовал гораздо более жесткие условия (MET, 150°C), остаются неясными (выход комплекса не указан). Предполагают, что легкость циклометаллирования в этих системах определяется в основном геометрией координационных предшественников типа *trans*-[PdCl₂(κ²-HL)], а именно степенью сближения с металлом активируемой связи C—H.⁶⁶



R = Ph (HL¹⁷, **17a**), Bu^t (HL²⁵, **25a**).

Не требует стерического стимулирования и активация связи C—H в бис(фосфинитах) HL⁴⁶ и HL⁴⁷ на основе резорцинов, содержащих донорные группы PPh₂: РСР-комплексы **46** и **47** образуются под действием трифторацетата палладия(II) уже при 20°C сравнительно быстро (2 ч) и с высокими выходами (78–85%).¹²¹

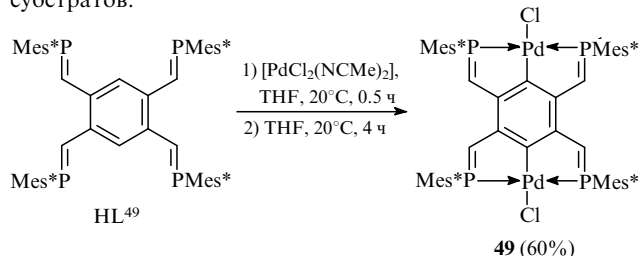


R¹ = Ph; R² = H (HL⁴⁶, **46**), Me (HL⁴⁷, **47**);

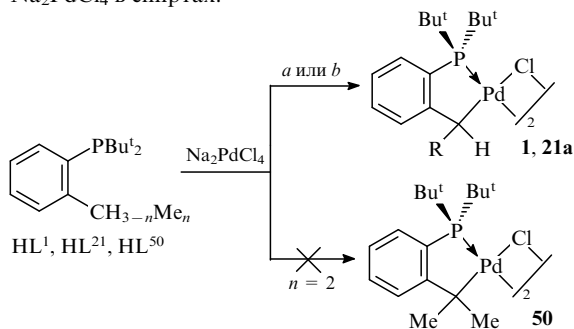
R¹ = Prⁱ, R² = H (HL⁴⁸, **48**); cod — циклоокта-1,5-диен.

Напротив, циклопалладирование более стерически затрудненного бис(фосфинитного) лиганда HL⁴⁸ с донорными группами Prⁱ₂P (для фосфинитов PhOPPh₂ и PhOPPrⁱ₂ углы θ равны 139 и 149° соответственно) явно затруднено и требует более жесткого режима: высокие выходы в реакции HL⁴⁸ с [PdCl₂(cod)] достигнуты после пятичасового кипячения в толуоле.¹²² Такое различие в поведении бидентатных лигандов с донорными группами PPh₂ и Prⁱ₂P становится тем более значимым, если учесть, что использовавшиеся при этом палладирующие агенты должны обладать ¹²³ (или обладают ¹²⁴) склонностью к образованию мооядерных координационных интермедиатов (см. раздел II.3.a).

Вероятно, оптимальная структура координационного предшественника вносит определенный вклад (наряду со стерическим содействием объемистых супермезитильных Р-заместителей) в легкое циклопалладирование бис-*m*-дифосфатенового лиганда HL⁴⁹ (см.¹¹⁷) и ряда родственных субстратов.^{125–127}



Если объемистые заместители при атоме фосфора или в боковой цепи способствуют активации связей C—H в монофосфинах, то заместители при металлируемом атоме углерода заметно затрудняют этот процесс.^{55, 81} Иллюстрацией этому могут служить условия получения РС-палладациклов из (*o*-алкилфенил)ди-*трет*-бутилфосфинов под действием Na₂PdCl₄ в спиртах.



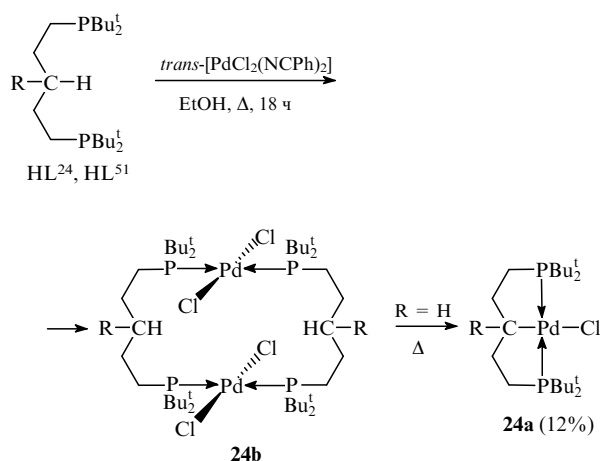
n = 0, R = H (HL²¹, **21a**, 90%); *n* = 1, R = Me (HL¹, **1**, 95%);

n = 2 (HL⁵⁰, **50**);

a) ~65°C, 5 мин; b) ~97°C, 20 мин.

Для металлирования вторичной связи C—H в фосфине HL¹ требуется большая температура и большее время, чем для металлирования первичной связи C—H в аналоге HL²¹, а третичную связь C—H в фосфине HL⁵⁰ вообще не удалось активировать.⁵⁵

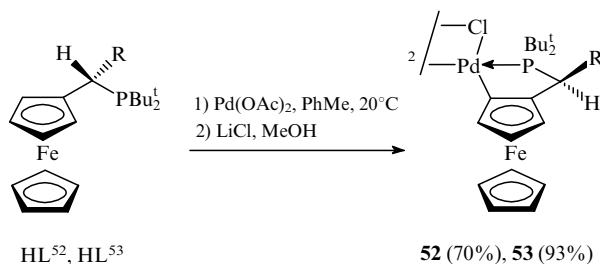
Подобные эффекты наблюдались и в реакциях алифатических дифосфинов. Так, циклопалладирование по вторичной связи C—H в лиганде HL²⁴ удалось осуществить с низким выходом (12%) при длительном термоллизе макроциклического координационного предшественника $[\{PdCl_2(\mu-HL^{24})\}_2]$ (**24b**) в спирте;¹²⁸ сублимация интермедиата **24b** в вакууме (10⁻² мм рт. ст.) позволяет повысить выход РСР-комплекса **24a** до 64%.⁸⁹ Однако третичная связь C—H в дифосфине HL⁵¹ в тех же условиях не поддается металлированию.¹²⁹



R = H (HL²⁴, **24a,b**); Me (HL⁵¹).

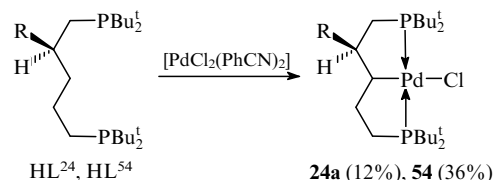
Из химии бензиламинатных CN-систем известно, что введение любого α -заместителя (даже небольшой Ме-группы,^{98, 130} а тем более объемистой^{99–101}) в боковую цепь рядом с донорным атомом существенно промотирует активацию ароматической связи C—H. К сожалению, возможности оценки влияния этого фактора на активность Р-донорных лигандов ограничены, а доступные сведения довольно противоречивы.

С одной стороны, сравнивая условия реакций и выходы продуктов циклопалладирования α -ферроценилалкилфосфинов HL⁵² и HL⁵³ ацетатом палладия(II), можно сделать вывод об ускорении процесса активации ароматической связи C(sp²)—H за счет введения заместителя в боковую цепь.^{131, 132} Реакция с α -Ме-замещенным лигандом HL⁵³ проходит значительно быстрее и позволяет получить комплекс **53** с более высоким выходом (93% за 1 ч), чем в случае α -незамещенного аналога **52** (70% за 8 ч). Этот эффект тем более значим, что он проявляется на фоне дополнительного стерического стимулирования процесса объемистыми донорными группами PBu₂^t.



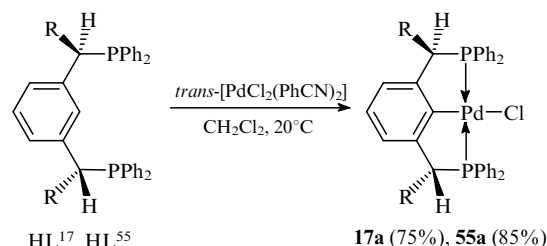
R = H (HL⁵², **52**), Me (HL⁵³, **53**).

Признаки некоторого содействия процессу активации алифатической связи C(sp³)—H за счет аналогичной модификации структуры лиганда можно найти, сравнивая условия циклопалладирования двух алифатических дифосфинов Bu₂^tPCH₂CH(R)(CH₂)₃PBu₂^t с R = H (HL²⁴) и Me (HL⁵⁴) под действием *trans*-[PdCl₂(NCPh)₂]. РСР-Комплекс на основе первого из них, **24a**, был выделен с крайне низким выходом (12%) после длительного (18 ч) кипячения в этаноле,¹²⁸ тогда как синтез 2-метилзамещенного аналога **54** с умеренным выходом (36%) потребовал лишь 15-минутного нагревания в МЕТ.¹³³



R = H (HL²⁴, **24a**), Me (HL⁵⁴, **54**).

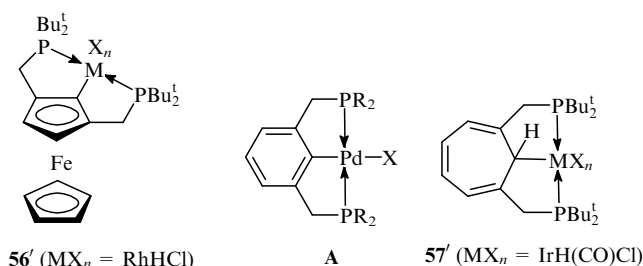
С другой стороны, сравнение продолжительности реакций, приводящих к образованию двух родственных РСР-комплексов **17a** (см.^{66, 134}) и **55a** (см.¹³⁵) из дифосфинов HL¹⁷ и HL⁵⁵ с ароматическим остовом под действием *trans*-[PdCl₂(NCPh)₂] в идентичных условиях (CH₂Cl₂, 20°C), говорит о негативном влиянии α -заместителей. Так, для палладирования незамещенного в бензиловых положениях лиганда HL¹⁷ оказалось достаточно 10 мин, в то время как для циклопалладирования его α, α' -диметилзамещенного аналога HL⁵⁵ необходимо 24 ч.



R = H (HL¹⁷, **17a**), Me (HL⁵⁵, **55a**).

Такая аномалия в поведении дифосфиновых лигандов может быть связана либо с энтропийными эффектами (за счет которых в этих системах «не работают» объемистые заместители у атома фосфора (см. выше)), либо с изменением конформации лиганда на стадии образования координационных интермедиатов. Однако не исключена и возможность изменения механизма активации связей C—H при переходе от N- к Р-донорным лигандам, от монодентатных фосфинов к бидентатным, а также от связей C(sp³)—H к связям C(sp²)—H.

В заключение следует упомянуть еще один важный для циклопалладирования дифосфинов фактор — величину «угла захвата» (bite angle) при Р,Р-хелатировании на стадии образования координационного предшественника. Этот параметр определяется преимущественно геометрией мостикового фрагмента между двумя Р-донорными атомами. По-видимому, именно вследствие слишком большого раструба между боковыми ветвями в лиганде HL⁵⁶ с 1,3-ферроцендиметиленовым остовом (обусловленного геометрическими требованиями пятичленного Ср-кольца) оказалось невозможным его циклопалладирование с образованием комплекса **56** (MX_n = PdCl),¹³⁶ тогда как аналогичные «пинцетные» комплексы типа А (например, **17a**, **25a** и др., см. табл. 4) с шестичленным *m*-ксилиленовым скелетом вполне доступны.



Впрочем, в этом случае не исключены определенные механистические ограничения, поскольку образование гидридного РСР-комплекса **56'** ($\text{MX}_n = \text{RhHCl}$) оказалось возможным через окислительное присоединение (ОП) лиганда HL^{56} к димеру $[\{\text{Rh}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\mu\text{-Cl})\}_2]$.¹³⁶ Для палладия(II) неизвестен и РСР-комплекс с мостиком, включающим семичленное циклопентадиенильное кольцо, хотя аналогичный иридиевый комплекс **57'** ($\text{MX}_n = \text{IrH}(\text{CO})\text{Cl}$) был получен в реакции HL^{57} с иридием(I).¹³⁷

Вероятно, истинную роль геометрических требований пяти-, шести- и семичленных циклов в мостике, соединяющем два донорных атома фосфора в дифосфинах, в реакциях внутримолекулярного палладирования с образованием РСР-структур типа **56**, **A** и **57**, можно будет оценить только после синтеза (или попыток синтеза) этим методом последнего представителя ряда — комплекса **57** ($\text{M} = \text{Pd}$).

2. Условия прямого внутримолекулярного циклопалладирования

Из предыдущего раздела очевидно, что легкость активации связи $\text{C}-\text{H}$ Р-донорных лигандов в значительной мере зависит от их структурных особенностей. При заданной структуре лиганда успех реакции циклопалладирования во многом определяется выбором условий: типом палладирующего агента и основания, соотношением реагентов, природой растворителя и температурным режимом. При этом должны быть решены две одинаково важные задачи: обеспечение координации лиганда с палладием через атом(ы) фосфора и создание условий для последующей внутримолекулярной активации связи $\text{C}-\text{H}$ в образующемся координационном предшественнике.

а. Стандартные пути и классические реагенты

Набор палладирующих агентов, пригодных для прямой активации связей $\text{C}-\text{H}$ фосфинов, фосфитов и фосфинитов, достаточно широк (см. табл. 1, 4). Он включает простые соли (PdCl_2), карбоксилаты ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и $\text{Pd}(\text{TFA})_2$) и комплексные соединения палладия(II) — анионные ($[\text{PdHal}_4]^{2-}$), нейтральные ($[\text{PdCl}_2(\text{Q})_2]$, где $\text{Q} = \text{MeCN}$, PhCN или cod) и катионные ($[\text{Pd}(\text{NMe})_4]^{2+}$). Однако относительная эффективность реагентов часто не коррелирует с эффективностью, характерной для реакций субстратов с более жесткими донорными атомами.²¹

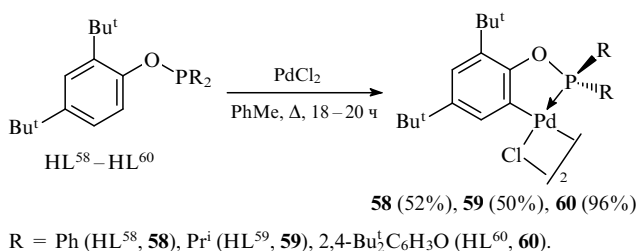
Активность палладирующего агента зависит от природы связанных с металлом анионных и нейтральных лигандов, а также от заряда на атоме металла.

1. Электронная плотность на металлическом центре определяет его электрофильное или нуклеофильное поведение.
2. Способность к диссоциации связанных с ним лигандов важна для освобождения координационного места.
3. Природа связанных с Pd лигандов регулирует стерические эффекты в координационной сфере.

В зависимости от используемого реагента могут изменяться как структура образующегося на первой стадии координационного предшественника, так и маршрут реакции в целом (см. раздел II.3.а).

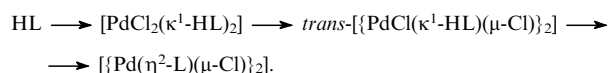
Для практического применения важна также растворимость палладирующего агента в органических средах.

Наиболее простой и доступный реагент — нерастворимый полимер $\{\text{PdCl}_2\}_n$ — применяется довольно редко, но даже он в некоторых случаях работает вполне удовлетворительно. Так, при *орто*-палладировании фосфинитов HL^{58} и HL^{59} выходы димеров **58** и **59** составляют 50–52% независимо от электронных свойств заместителей у атома фосфора (ароматических или алкильных),¹³⁸ а с увеличением их объема (например, при $\text{R} = 2,4\text{-Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}$) выход РС-комплекса **60** становится почти количественным.¹³⁹



Реагент $\{\text{PdCl}_2\}_n$ способен активировать и алифатические связи $\text{C}-\text{H}$ при условии дополнительного стерического стимулирования. Так, при циклопалладировании тримезитилфосфина HL^{35} под действием PdCl_2 хорошие выходы (70–80%) достигаются даже при 20°C, хотя процесс идет существенно медленнее (8–10 ч), чем при использовании растворимого комплекса $[\text{PdCl}_2(\text{NCPh})_2]$ (0.5 ч).¹¹⁰ Скорее всего, пониженная активность хлорида палладия связана с замедлением стадии предварительной Р-координации лиганда в гетерогенных условиях. Тем не менее великолепные Р-донорные свойства лигандов (например, $\text{HL}^{58} - \text{HL}^{60}$) обеспечивают раскрытие хлоридных мостиков полимерного палладирующего агента, а их богатое углеводородное обрамление позволяет проводить реакции в неполярных растворителях (толуол, дихлорметан).

Следует отметить, что хлорид палладия(II) иногда применяют для превращения мооядерных бис(фосфиновых) интермедиатов в более реакционноспособные биядерные комплексы в экспериментах, проводимых по трехстадийной схеме.^{56, 140–142}

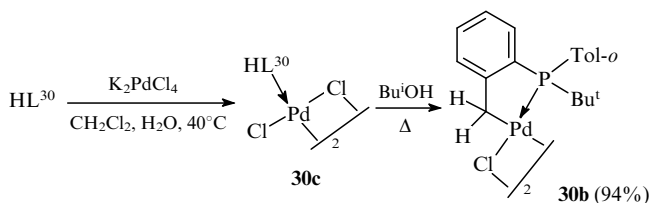


О различиях, обусловленных природой донорного атома, говорит тот факт, что тетрахлоропалладаты, малоактивные в циклопалладировании N-донорных лигандов,²¹ во многих случаях обеспечивают почти количественные выходы ЦПК РС-типа (в основном в условиях стерического стимулирования). Чаще всего используют Na_2PdCl_4 , реакцию проводят в спиртах (MeOH , EtOH , Pr^nOH или MeT). Иногда стадии монодентатной Р-координации и собственно активации связи $\text{C}-\text{H}$ разделяют. В этих условиях циклопалладирование по *Me*-группам объемистых *o*-толилфосфинов обеспечивает высокие выходы пятичленных РС-палладациклов (76–97%,^{55, 81} см. табл. 1); они снижаются до 60% при генерировании реагента *in situ*.⁵⁷ Эффективность Na_2PdCl_4 понижается в реакциях с менее объемистыми лигандами ($\text{Bu}^i\text{PBu}_2^{51, 119}$ PhPBu_2^{84} выходы 40–43%), а также при активации ароматических связей $\text{C}-\text{H}$ как фосфинов (для VnPBu_2^1 выход 49%,⁸² для не слишком объемистого Vn_2PBu^1 выход 13%⁸²), так и триарилфосфитов $\text{P}(\text{OAr})_3$ (выходы 40–64%).^{143, 144} Возможно, отчасти понижение выходов может быть связано с использованием реагентов в соотношении металл:лиганд = 1:2; в этом случае необходим термолиз коор-

динационного предшественника в высококипящих растворителях (МЕТ или декалин).

К недостаткам тетрахлооропалладата натрия следует отнести его аморфность, создающую определенные проблемы при очистке реагента, а к преимуществам — вполне удовлетворительную растворимость в спиртах. Как ни странно, но литиевая соль Li_2PdCl_4 , прекрасно растворимая в спиртах и наиболее популярная (несмотря на гигроскопичность) в циклопалладировании N-донорных лигандов,²¹ до сих пор не использовалась для синтеза РС-палладациклов.

От этого недостатка свободен кристаллический тетрахлооропалладат калия, однако он практически нерастворим в спиртах, что до последнего времени сильно ограничивало его применение в циклопалладировании. Реально известен лишь один прецедент использования K_2PdCl_4 в реакции с PBu_3^t , которую пришлось проводить в ДМФА (выход 72%).^{69, 70} Однако эта проблема успешно решается с переходом к двухфазной системе на стадии образования координационного интермедиата, так как тетрахлооропалладат калия прекрасно растворим в воде. Иллюстрацией этого подхода может служить циклопалладирование фосфина $\text{PBu}^t(\text{Tol-}o)_2$ (HL^{30}), включающее генерирование *in situ* биядерного координационного предшественника **30c** в двухфазной системе CH_2Cl_2 – H_2O .¹⁴⁵

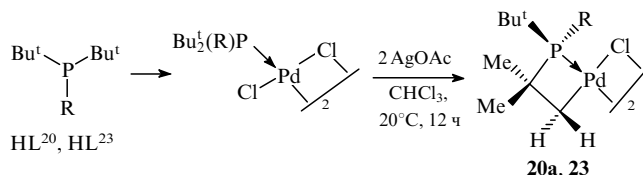


Для сравнения отметим, что при циклопалладировании *трет*-бутил-ди-*о*-толилфосфина с применением Na_2PdCl_4 в спиртах (см. табл. 1) димер **30b** был выделен с выходами 84–97%.⁸¹

Для создания РСР-структур тетрахлооропалладаты вообще не применяют, а случаи использования их бромидных (K_2PdBr_4) и иодидных аналогов (Na_2PdI_4) крайне редки (см. ниже).^{60, 61}

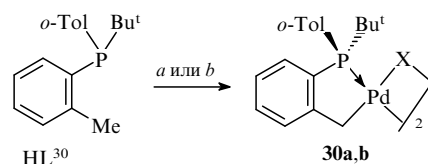
Для активации связей $\text{C}(\text{sp}^3)$ – H в монодентатных Р-донорных субстратах широко применяют ацетат палладия(II), имеющий макроциклическую трехъядерную структуру.¹⁴⁶ Однако и в этом случае результат сильно зависит от стерических требований лиганда. При термическом промотировании процесса (50–60°C) прекрасные выходы ЦПК (>90%) могут быть получены за 3–5 мин в реакциях объемистых ди-*о*-толилфосфинов ($(o\text{-Tol})_2\text{PR}$ с $\text{R} = o\text{-Tol}$, Bu^t ($\theta = 194$ и 190° соответственно)).^{10, 147, 148} Более того, возможно проведение реакции и при 20°C с увеличением ее продолжительности до 6–12 ч; при этом выходы коррелируют со стерическими требованиями Р-заместителей: от ~40% в реакциях с $\text{P}(\text{Tol-}o)_2\text{Cu}_2$ и $\text{P}(\text{Tol-}o)_2\text{Cu}$ ($\theta = 178$ и 186° соответственно) до 80–90% для $\text{P}(\text{Tol-}o)\text{Bu}_2^t$ и PMes_3 ($\theta = 186$ и 212° соответственно).¹⁰

Циклопалладирование по алифатическим фрагментам проходит легче при замене хлоридных лигандов в промежуточных координационных комплексах на ацетатные под действием ацетата серебра. Так, этим методом из фосфинов PBu_2^tR в мягких условиях (20°C) были получены димерные РС-комплексы **20a** и **23** с напряженными четырехчленными фосфалладациклами. При этом выходы ЦПК возрастали по мере стерического стимулирования процесса от 55% при $\text{R} = \text{Ph}$ ($\theta = 170^\circ$) до 100% при $\text{R} = \text{Bu}^t$ ($\theta = 182^\circ$).⁸⁴



$\text{R} = \text{Bu}^t$ (HL^{20} , **20a**), Ph (HL^{23} , **23**).

Однако в реакциях с монодентатными фосфинами ацетат палладия(II) далеко не всегда обнаруживает заметные преимущества перед галогенидными солями. Реагенты обоих классов одинаково хорошо работают со стерически затрудненными субстратами, например с *о*-толилфосфинами HL^{21} и HL^{30} (см. ^{10, 81}).



$\text{X} = \text{OAc}$ (**a**), Cl (**b**); а) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PhMe , 60°C, 5 мин, 90%; б) Na_2PdCl_4 , Pr^nOH – MeOH , 3 мин, Δ, 96%.

Как ни странно, но электрофильный ацетат палладия(II) до последнего времени редко использовали для активации ароматических связей $\text{C}(\text{sp}^2)$ – H монодентатных фосфинов. Редкие примеры его успешного применения — реакции циклопалладирования объемистых α-ферропенилалкилфосфинов HL^{52} и HL^{53} (выходы от 70 до 93%).^{132, 149} В отсутствие стерического стимулирования этот реагент малоэффективен: при *орто*-палладировании бензилфосфина PBnPh_2 (HL^{36} , $\theta = 152^\circ$) в MeOH при нагревании (60°C, 3 ч) РС-димер $[\{\text{Pd}(\eta^2\text{-L}^{36})(\mu\text{-OAc})\}_2]$ (**36b**) был получен с выходом лишь 19%.¹¹⁴ Более высокий выход (85%) был достигнут в реакции с более объемистым лигандом PBn_2Ph ($\theta = 158^\circ$), но это потребовало более длительного нагревания (50°C, 16 ч).¹⁵⁰

Ацетат палладия(II) до сих пор не использовали в реакциях с дифосфинами, хотя для создания РСР-структур часто применяют его более электрофильный трифторацетатный аналог. Последний реагент достаточно успешно активирует как алифатические,^{62, 91} так и ароматические^{151, 152} связи C – H , обеспечивая выходы ЦПК от 75 до 100%, однако в этом случае необходима термическая активация процесса (70–130°C). Исключение составляют бис(фосфиниты) HL^{46} и HL^{47} , которые под действием $\text{Pd}(\text{TFA})_2$ образуют РСР-комплексы за 2 ч при 20°C с выходами 78–85% без стерического стимулирования.¹²¹

Следующую группу реагентов составляют нейтральные моноядерные комплексы палладия(II) со вспомогательными лигандами. Наиболее популярны координационные соединения типа $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\text{NCR})_2]$ ($\text{R} = \text{Ph}$, Me); бензонитрильный комплекс известен как реактив Караша.¹⁵³ Реагенты этого типа удобны практически, поскольку они хорошо растворимы в органических средах: как в спиртах и тетрагидрофуране, так и в углеводородах (бензол, толуол, дихлорметан). Более важно то, что входящие в их состав нитрилы относятся к разряду «слабосвязанных»¹⁵⁴ лигандов, поэтому их замещение Р-донорными субстратами не вызывает проблем.

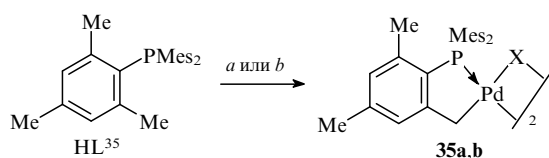
Несмотря на сравнительно низкую электрофильность металлического центра в нитрильных реагентах, они традиционно применяются для синтеза РСР-комплексов (см. табл. 4), обеспечивая при активации ароматических связей C – H выходы 60–90% (за редкими исключениями¹⁵⁵). Показателем их эффективности может служить тот факт, что некоторые дифосфиновые и бис(фосфаалкеновые) лиганды

удается ввести в реакцию даже при 20°C,^{66, 117, 125–127, 134, 135} при этом выходы ЦПК, близкие к количественным (75–90%), могут быть достигнуты за 10–30 мин.^{66, 126} Тем не менее в большинстве случаев активацию связей C(sp²)–H стимулируют термически (80–150°C).^{90, 120, 155, 156} Высокая эффективность нитрильных реагентов по отношению к бифункциональным субстратам с жестким, ароматическим остовом связана, скорее всего, с фактически вынужденным характером циклометаллирования, обусловленным сближением активируемой связи C–H с металлом в координационном предшественнике, если он имеет *транс*-P,P-геометрию.⁶⁶

Возможно, именно этим объясняется меньшая эффективность реагента *транс*-[PdCl₂(NPh)₂] в процессах активации алифатических связей C(sp³)–H в конформационно подвижных дифосфинах с полиметиленовым мостиком.^{89, 128, 133, 157} Даже в условиях высокотемпературного термоллиза (> 260°C)¹²⁸ или возгонки в вакууме^{89, 157} выходы ЦПК, полученных из пентаметилен-1,5-дифосфинов HL²⁴ и HL⁵⁴, не превышают 40%. Однако при циклопалладировании дифосфина HL²⁷ с более жестким дибензильным остовом тем же реагентом высокий выход РСР-комплекса **27a** (75%) достигается в более мягких условиях.^{60, 61}

Несколько реже нитрильные палладирующие агенты используют для получения моноциклических РС-комплексов, хотя (за редкими исключениями¹⁴⁰) они достаточно эффективны в активации связей C(sp²)–H и C(sp³)–H (см. табл. 1). Для достижения высоких выходов при *орто*-палладировании монодентатных бензилфосфинов (83–85%)¹¹³ и фосфитов (70–90%)^{56, 138, 141, 142} обычно требуется нагревание, однако циклопалладирование фосфаалкена HL⁴⁰ с суперметилтильным заместителем идет уже при 20°C (выход димера **40** 97%).¹¹⁷

В столь же мягких условиях (20°C, 0.5–2 ч) осуществляется активация алифатических связей C–H объемистых фосфинов PPh₃ и PMes₃ (выходы > 80%^{70, 71} и 98%^{109, 110} соответственно). При этом (бензонитрил)хлоридный комплекс вполне успешно конкурирует с таким мощным металлирующим агентом, как Pd(OAc)₂: циклопалладирование тримезитилфосфина HL³⁵ с его использованием¹⁰⁹ идет быстрее и с более высоким выходом, чем с Pd(OAc)₂ (см.¹⁰).



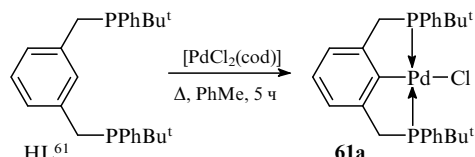
X = OAc (**35a**, 81%), Cl (**35b**, 98%); a) Pd(OAc)₂, PhMe, 60°C, 12 ч; b) *транс*-[PdCl₂(NPh)₂], 20°C, 30 мин.

Эффективность реагентов типа *транс*-[PdCl₂(NCR)₂] определяется прежде всего легкостью замещения слабокоординированного нитрила P- или P,P-донорным лигандом. Реально такие нитрильные комплексы можно рассматривать как сольватно-стабилизированные формы моноядерного хлорида палладия(II). При замене нитрила в таких комплексах на η²:η²-связанный диен в реагенте [PdCl₂(cod)] затруднения, вероятно, возникают уже на стадии координации лиганда с металлом через атомы фосфора как за счет более прочного связывания диена с металлом, так и по стерическим причинам.

Например, все попытки внутримолекулярной активации диеновым реагентом связи C(sp³)–H тримезитилфосфина HL³⁵ (θ = 121°)⁹⁵ даже в условиях длительного термоллиза в высококипящих растворителях (толуол, ксилол) оказались безуспешными, тогда как с бензонитрильным реагентом ЦПК **35a** образуется с количественным выходом при 20°C.

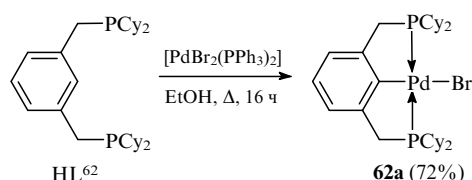
Причина неудачи — неспособность стерически перегруженного фосфина вытеснить диен из исходного комплекса [PdCl₂(cod)].¹¹⁰ Диеновый реагент заметно проигрывает бензонитрильному аналогу и в реакции с объемистым фосфином PPh₃, циклопалладирование которого потребовало 8 сут (при этом выход не указан),⁶⁹ в то время как при использовании *транс*-[PdCl₂(NPh)₂] за 2 ч достигнут выход 70%.⁷¹

Несколько эффективнее [PdCl₂(cod)] активирует ароматические связи C–H в бидентатных P,P-донорных лигандах. Хотя циклопалладирование дифосфинита HL⁴⁸ с *мета*-фениленовым остовом^{122, 158} и *м*-ксилилен-α,α'-дифосфина HL⁶¹ (см.¹⁵⁹) с образованием РСР-комплексов **48** и **61a** идет с почти количественными выходами (90–98%), для этого требуется длительное (5 ч) кипячение в толуоле.



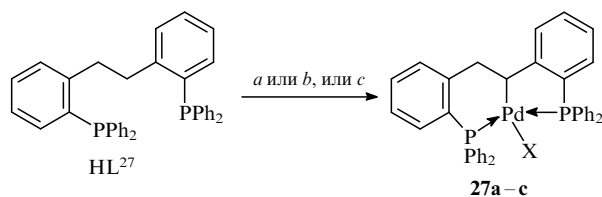
Для сравнения отметим, что использование других реагентов (ацетонитрильного комплекса⁶⁶ или трифторацетата палладия(II)¹²¹) в реакциях с родственными P,P-лигандами позволяет достичь весьма высоких выходов (75–85%) уже при 20°C за короткое время (от 10 мин до 2 ч, см. табл. 4).

Если считать, что эффективность нитрильных реагентов в основном определяется легкостью замещения вспомогательных нейтральных лигандов, то следовало бы ожидать, что с появлением в палладирующем реагенте фосфинов (гораздо прочнее удерживаемых металлическим центром) стадия образования координационного интермедиата должна осложняться. С этой точки зрения довольно неожиданными представляются результаты циклопалладирования лиганда HL⁶² фосфиновым реагентом *транс*-[PdBr₂(PPh₃)₂]: РСР-комплекс **62a** удалось синтезировать с вполне удовлетворительным выходом.¹⁵⁵



Напротив, основным продуктом взаимодействия того же лиганда HL⁶² с нитрильным реагентом [PdCl₂(NPh)₂] оказался полимерный координационный комплекс *транс,транс*-[{PdCl₂(μ-HL⁶²)}_n], связь C–H в котором удалось активировать с умеренным успехом только длительным термоллизом (МЕТ, 48 ч, выход 31%).¹⁵⁵

Можно было предположить, что в рассмотренном выше примере определенную положительную роль играет замена хлорида в нитрильном металлирующем агенте на бромид в фосфиновом аналоге. Однако это представляется маловероятным, если учесть поведение дифосфинов с дибензильным (HL²⁷) и стильбеновым остовом (HL¹⁰ и HL⁴⁵) по отношению к различным палладирующим реагентам (см. табл. 4). Так, активация алифатической связи C–H в дифосфине HL²⁷ явно затрудняется при замене хлоридного реагента [PdCl₂(NPh)₂] на бромидный, K₂[PdBr₄] и, тем более, на иодидный Na₂[PdI₄]. В сходных условиях выход РСР-комплексов **27** либо резко уменьшается (X = Cl, 75%; X = Br, 26%), либо для достижения сопоставимого выхода (X = I, 86%) требуется увеличение продолжительности реакции в 5–7 раз.^{60, 61}



X = Cl (a), Br (b), I (c); a) $[\text{PdCl}_2(\text{NCPh})_2]$, MET, Δ , 1.5 ч, 75%;
b) K_2PdBr_4 , MET, Δ , 2 ч, 26%; c) $[\text{PdI}_2(\text{PPh}_3)_2]$, MET, Δ , 10 ч, 86%.

Подобные эффекты наблюдаются и в циклопалладировании винильного фрагмента в дифосфинах HL^{10} и HL^{45} со стильбеновым остовом. При переходе от $[\text{PdCl}_2(\text{NCPh})_2]$ к K_2PdBr_4 и затем к $[\text{PdI}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ужесточается температурный режим и возрастает длительность реакции; одновременно уменьшается выход ЦПК (см. табл. 4).^{60, 61}

Сходный галогенидный эффект был обнаружен при исследовании *ortho*-металлирования фосфитов типа $\text{P}(\text{OAr})_3$ ($\text{Ar} = \text{Ph}$, *o*-, *m*-, *p*-Tol, *p*-ClC₆H₄).^{143, 144} Термическая активация связи $\text{C}(\text{sp}^2)\text{—H}$ в координационных комплексах $[\text{Pd}(\text{HL})_2\text{Hal}_2]$ заметно затрудняется при варьировании галогенида в ряду $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$: в одинаковых условиях (декалин, Δ , 3 ч) выход на этой стадии уменьшается в 2.5 раза при замене Cl^- на Br^- , а в случае иодидного аналога РС-палладацикл образуется лишь в следовых количествах.

К сожалению, для монодентатных фосфинов подобное сравнение не проводили, хотя в этом случае можно было бы ожидать ускорения процесса при замене Cl^- на Br^- и далее на I^- . Несколько соображений позволяют сделать такое предположение.

1. Циклоплатинирование фосфинов в координационных комплексах типа $[\text{Pt}(\text{HL})_2\text{Hal}_2]$ ^{86, 160} ускоряется в ряду $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$, тогда как для фосфитов характерен обратный порядок.¹⁴⁴

2. При комплексообразовании фосфина PPhBu^1 (HL^{23}) с палладием(II) именно в этой последовательности ($\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$) возрастает склонность к образованию биядерных комплексов, в которых последующее циклопалладирование осуществляется легче за счет освобождения координационной вакансии путем раскрытия галогенидных мостиков. Так, комплекс $[\text{Pd}(\text{HL}^{23})_2\text{Cl}_2]$ при взаимодействии с LiI превращается в биядерный интермедиат $[\{\text{Pd}(\text{HL}^{23})\text{I}(\mu\text{—I})\}_2]$.⁸³

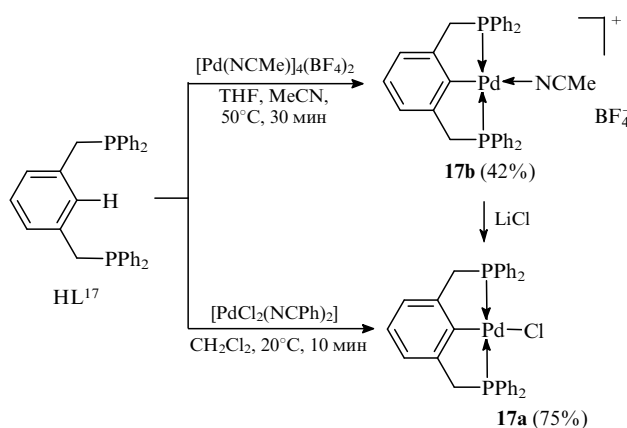
3. Такая же зависимость от природы галогенида ($\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$) наблюдалась при межмолекулярной активации связей C—H комплексами типа $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Hal}_2]$.^{161, 162}

К сожалению, целенаправленные исследования роли анионов в палладирующих агентах одинаковой структуры или в одноптипных координационных интермедиатах крайне редки. Истинные причины галогенидных эффектов остаются неясными; скорее всего, конечный результат зависит от сложного сочетания электроотрицательности и размеров атомов галогенов, их способности быть уходящими группами и склонности к осуществлению мостиковой функции. Все это накладывается на стерические эффекты, обусловленные металлируемым лигандом. Существенный вклад в замедление циклопалладирования при изменении природы галогенидов ($\text{Cl} < \text{Br} \ll \text{I}$) может вносить увеличение прочности их связывания с металлом — льюисовой кислотой класса «b».¹⁵⁴

На первый взгляд особенно привлекательными представляются свободные от галогенидов катионные реагенты типа $[\text{Pd}(\text{NCR})_4]^{2+}$ (см.¹⁶³) с легкодиссоциирующими нитрильными лигандами. Положительный заряд металлического центра должен обеспечивать его высокую электрофильность при активации ароматических связей C—H . Однако анализ доступных литературных данных показывает, что ситуация не столь однозначна.

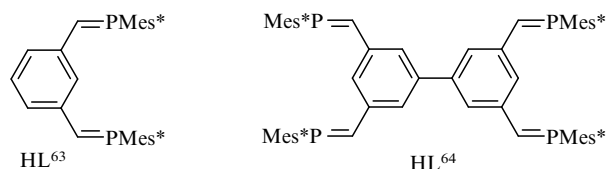
Применение реагентов этого класса до сих пор было ограничено циклопалладированием только бидентатных субстратов с ароматическим остовом, преимущественно *m*-ксилилен- α, α' -дифосфинов и их дендримерных аналогов.^{48–50, 164, 165} Чаще всего используют предварительно синтезированный комплекс $[\text{Pd}(\text{NCMe})_4](\text{BF}_4)_2$;^{163, 166, 167} однако он может быть генерирован *in situ*, например, обработкой суспензии хлорида палладия в ацетонитриле стехиометрическим количеством AgBF_4 при нагревании.⁴⁹

К преимуществам этого подхода следует отнести возможность выделения промежуточно образующегося ацетонитрильного сольвата **17b**, который особенно полезен для последующего введения слабокоординирующихся лигандов. Однако чаще всего такой сольват без выделения превращают в стандартный хлоридный РСР-комплекс, например **17a**.



К сожалению, эффективность столь электрофильного катионного реагента явно не соответствует ожидаемой (см. табл. 4). В большинстве случаев РСР-комплексы выделяют с умеренными (42–67%)^{48, 49, 164} или даже низкими выходами (15–20%);^{50, 165} не всегда реакцию можно проводить при 20°C,^{48, 127, 165} часто необходимо кипение в ацетонитриле.^{49, 50, 164} Наилучшие результаты были получены при генерировании сольватированного реагента $[\text{Pd}(\text{NCMe})_4](\text{BF}_4)_2$ *in situ*: при этом ацетонитрильное производное **17b** удалось выделить с выходом 90%.⁴⁹

Катионный комплекс $[\text{Pd}(\text{NCMe})_4](\text{BF}_4)_2$ явно проигрывает по активности нейтральному хлоридному аналогу $[\text{PdCl}_2(\text{NCPh})_2]$. Выход РСР-комплекса **17a** при использовании первого реагента¹⁶⁴ ниже, чем в реакции со вторым,⁶⁶ при большей длительности и более высокой температуре. Тот же вывод следует из сравнения результатов циклопалладирования бис(фосфаалкеновых) лигандов HL^{63} (см.¹²⁷) и H_2L^{64} (см.¹²⁶) (см. табл. 4). Причина пониженной эффективности катионного реагента неясна, однако можно предположить, что это связано главным образом с его восстановлением (в работе¹⁶⁵ отмечалось интенсивное выделение палладиевой черни в ходе реакции).

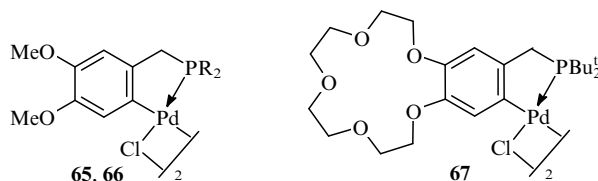


Роль оснований в процессах циклопалладирования Р-донорных субстратов также отличается от таковой для N-аналогов.²¹ Основность фосфинов и фосфитов понижена по сравнению с N-донорными лигандами сходной структуры, но изменяется в довольно широких пределах в зависимости от природы заместителей при атоме фосфора. Из величин pK_a для соответствующих сопряженных кислот

$[\text{HPR}_3]^+$ (см.^{52–54}) видно, что основность алифатических третичных фосфинов PAlk_3 достаточно высока ($\text{p}K_a$ 8.0–11.4); она существенно понижается при переходе к триарилфосфинам ($\text{p}K_a$ 2.7–5.3) и резко падает в случае фосфитов ($\text{p}K_a$ от –1.8 до –2.0).

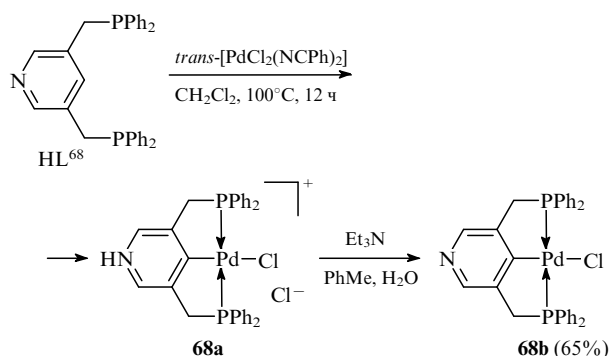
Тем не менее Р-донорные субстраты часто удается успешно циклопалладировать и без введения дополнительного основания. В этой роли могут выступать сами фосфиновые лиганды — известны факты выделения из реакционной смеси (после циклопалладирования) соответствующих фосфониевых солей в виде хлорида $[\text{HPBu}_3]^+ \text{Cl}^-$ (см.⁷⁰), тетрафенилбората $[\text{HPBu}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{Et-2})]^+ \text{BPh}_4^-$ (см.⁵⁵) или тетрахлоропалладата $[\text{HPBu}_3]_2^+ [\text{PdCl}_4]^{2-}$ (см.⁶⁹).

Необходимость введения основания возникает в случае малореакционноспособных лигандов. Обычно в качестве основания используют ацетат натрия, гораздо реже — триэтиламин⁸² или карбонат калия,¹⁴⁰ которые менее эффективны. Примеры существенного ускорения процесса с введением акцептора протонов немногочисленны и относятся в основном к реакциям бензилфосфинов. Так, металлизирование $\text{PBu}_3^t \text{Bn}$ (HL^{22}) под действием $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ в кипящем МЕТ в присутствии AcONa идет значительно быстрее (0.5 ч, 75%), чем в отсутствие основания (5 сут, 64%).⁸² *орто*-Палладирование менее объемистого субстрата $\text{PBu}^t \text{Bn}_2$ (HL^{37}) удалось реализовать (с выходом лишь 12%) только при добавлении AcONa .⁸² Эффект основания наиболее выражен в случае диалкоксизамещенных бензилфосфинов: активация С–Н-связи в лигандах HL^{65} и HL^{66} под действием *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{NPh})_2]$ без основания вообще невозможна, а в лиганде HL^{67} осуществляется лишь на 10%. Те же реакции в присутствии AcONa в кипящем МЕТ обеспечивают высокие выходы *орто*-палладированных димеров **65** и **66** (81–84%); при этом время реакции (2 и 0.5 ч) зависит от степени ее стерического стимулирования Р-заместителями ($\theta = 152$ и 176° соответственно).¹¹³



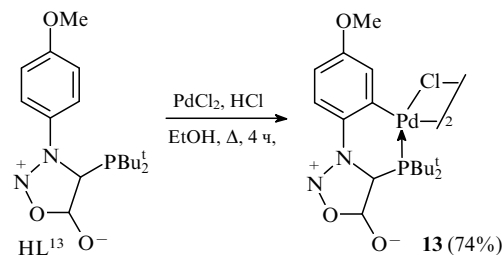
R = Ph (**65**), Bu^t (**66**).

При циклопалладировании дифосфина HL^{68} с лутидиновым остовом пиридиновое кольцо лиганда само служит акцептором выделяющегося протона, и первоначальным продуктом реакции оказывается ионный РСР-комплекс **68a**, который под действием основания превращается в нейтральное соединение **68b**.¹⁶⁸



Однако в определенных условиях основание может не только не облегчать процесс циклометаллирования, но даже ингибировать его. Кроме известного случая катализируемого кислотами циклопалладирования HPMe_2 (см. раздел

П.2.6),¹⁶⁹ можно упомянуть еще активацию связи $\text{C}(\text{sp}^2)\text{—H}$ в (3-арилсиднонил)фосфине HL^{13} с образованием невыгодного шестичленного РС-металлацикла в димере **13**, которая реализуется в кислой среде (EtOH , конц. HCl).⁶³



Возможность стимулировать циклопалладирование путем изменения природы растворителей целенаправленно не изучалась; выбор среды определялся преимущественно структурой палладирующего агента и стремлением проводить реакцию в гомогенных условиях. Из общих соображений можно предположить, что полярные и протонные растворители с высокой сольватирующей способностью должны способствовать созданию координационной вакансии. Возможно, именно поэтому для превращения хлоридных координационных предшественников в ЦПК обычно используют спирты (смесь MeOH—EtOH ,⁸¹ Pr^nOH ,⁵⁵ Bu^tOH ,¹⁴⁵ МЕТ^{82, 119}).

При выборе растворителя следует учитывать его способность конкурировать с субстратом за место у металлического центра. Так, циклопалладирование вторичного фосфина HPMe_2 идет быстрее в ТГФ или CH_2Cl_2 , чем в ацетоне, и становится невозможным в таком хорошо координирующем растворителе, как ацетонитрил.¹⁶⁹ Вероятно, по этой же причине для циклопалладирования *три-мет*-бутилфосфина под действием тетрахлоропалладата калия в ДМФА требуется 12 ч, тогда как реакция того же фосфина с $[\text{PdCl}_2(\text{NPh})_2]$ в CH_2Cl_2 завершается за 2 ч в тех же условиях (20°C , соотношение реагентов 2 : 1).⁷⁰

Соотношение реагентов в циклопалладировании — один из важнейших факторов, определяющих скорость процесса, прежде всего в его «галогенидных» маршрутах. От соотношения металл : лиганд зависит эффективность освобождения координационной вакансии, необходимой для активации связи С–Н. Эта задача затруднена при соотношении $\text{Pd} : \text{HL} = 1 : 2$ ввиду прочного связывания с металлом всех лигандов в бис(фосфиновом) интермедиате типа $[\text{Pd}(\text{HL})_2\text{Hal}_2]$. Поэтому неудивительно, что для реакций с такой стехиометрией часто необходимы довольно жесткие условия (вплоть до кипячения в декалине),^{143, 144} а выходы ЦПК в них оставляют желать лучшего^{82, 143, 144} (см. табл. 1). Кроме того, в этих условиях часто продуктом реакции является не димерный комплекс, а его аддукт с исходным Р-донорным лигандом.^{69, 143, 144, 170}

При использовании эквимольных количеств реагентов проблема освобождения координационного места легко решается за счет разрыва галогенидных мостиков в биядерном интермедиате типа $[\{\text{PdHal}(\text{HL})(\mu\text{-Hal})\}_2]$, что позволяет проводить реакцию в более мягких условиях и достигать лучших выходов.^{57, 81}

Соотношение реагентов становится практически несущественным только при эффективном стерическом стимулировании процесса — например, в реакциях таких фосфинов, как PBu_3^t (см.^{70, 71}), PMes_3 (см.^{109, 110}) и $\text{P}(\text{Tol-}o)_2\text{Bu}^t$ (см.⁸¹).

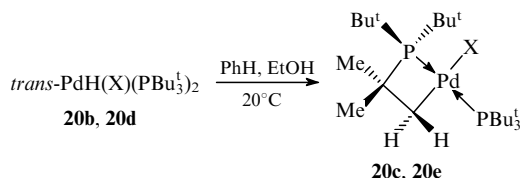
6. Металлоорганические реагенты в циклопалладировании

Особую группу процессов циклометаллирования составляют реакции, идущие с участием металлоорганических или гид-

ридных реагентов или интермедиатов. Как правило, такие синтетические схемы обнаруживают явные преимущества перед рассмотренными выше классическими методами, возможно, за счет принципиально иных механизмов превращений.

Так, активация связи C—H монодентатных фосфинов может осуществляться в рамках гидридных интермедиатов $[\text{PdH}(\text{X})(\text{HL})_2]$. Этот подход разрабатывался преимущественно на ди- и три-*трет*-бутилфосфиновых лигандах.^{71, 171} Стандартный путь получения таких гидридов^{71, 172, 173} включает окислительное присоединение кислоты HX к комплексу палладия(0) с соответствующим фосфином типа $[\text{Pd}^0(\text{HL})_2]$;¹⁷⁴ возможны и альтернативные варианты, основанные на восстановлении бис(фосфиновых) комплексов $\text{Pd}(\text{II})$, например, под действием боргидрида натрия.¹⁷⁵ С практической точки зрения более удобен и эффективен способ, включающий кратковременное (0.5 ч) нагревание PdCl_2 с фосфином PBu_3^t в ДМФА при 115°C (выход гидридного комплекса 90%).⁷³

Хотя гидридные комплексы рассматриваемого типа довольно стабильны в твердой фазе, в растворах фосфиновые лиганды в них достаточно легко (при 20°C) подвергаются циклометаллированию.⁷³ Этот процесс сильно зависит как от растворителя, так и от природы аниона. Реакция идет быстрее в дихлорметане, чем в бензоле и существенно ускоряется при добавлении спирта.^{71, 171} Влияние природы аниона отчетливо выражено и отличается от характерного для классических реагентов (см. раздел II.2.a). Например, гидридохлоридный комплекс **20b** превращается в фосфиновый аддукт **20c** в шесть раз быстрее (0.5 ч), чем его трифторацетатный аналог **20d** (2–3 ч), а гидридо-бромидный предшественник образует фосфаллладацикл мгновенно, причем (вероятно, по стерическим причинам) в форме димера **20a**, а не его мономерного фосфинового производного.^{71, 171}



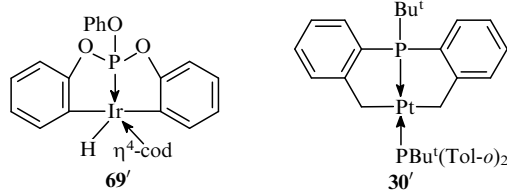
Столь же легко и с той же зависимостью от природы анионов подвергаются циклометаллированию моно- и дигидридные фосфиновые комплексы платины.¹⁷⁶ Гидрид $[\text{PtH}(\text{Cl})(\text{AsBu}_3)_2]$ с объемистыми асиновыми лигандами тоже легко образует палладацикл (в необычной форме димера с двумя гидридными мостиками),¹⁷⁷ тогда как стандартные координационные комплексы не удается ввести в этот процесс.¹⁷⁸

Иллюстрацией высокой эффективности гидридных комплексов может служить замыкание дополнительного четырехчленного палладацикла за счет внутримолекулярной активации связи C—H PBu^t -группы в РСР-комплексе иридия(III) типа $[(\eta^3\text{-HL}')\text{IrH}(\text{Cl})]$ ($\text{H}_2\text{L}'$ — 4- MeO -замещенный аналог лиганда HL^{25}), приводящее к образованию [5.5.4]-трициклического РСРС-комплекса $[(\eta^4\text{-L}')\text{Ir}(\text{Cl})]$.³² О подобных превращениях в химии пинцетных комплексов палладия не сообщалось, хотя их гидридные производные известны.

Электронное состояние металла в координационных предшественниках меняется кардинально с появлением в его окружении C-связанных лигандов, которые могут служить эффективными акцепторами протона, освобождающегося в ходе циклометаллирования, или участвовать в восстановительном элиминировании вместе с гидридным лигандом, образующимся в результате окислительного присоединения связи C—H фосфина. Альтернативным объяснением их роли

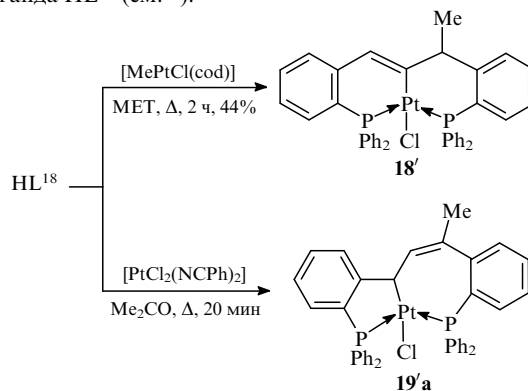
может служить легкое освобождение координационной вакансии за счет протолиза связи $\text{Pd}—\text{C}$.

Высокая активность интермедиатов со связью $\text{M}—\text{Me}$ хорошо известна. Можно упомянуть *орто*-металлирование трифенилфосфина в комплексе $[\text{MeRh}(\text{PPh}_3)_3]$, приводящее к образованию напряженного четырехчленного РС-металлацикла с выделением метана,¹⁷⁹ а также двойное *орто*-металлирование простейшего фосфита $\text{P}(\text{OPh})_3$ (H_2L^{69}) через координационный интермедиат $[\text{MeIr}(\text{cod})(\text{H}_2\text{L}^{69})]$, приводящее к образованию бициклической СРС-структуры **69'**.³¹



Эффективность замены галогенидов на Me -группы в координационных интермедиатах типа $[\text{M}(\text{HL})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Me}$) показана на примере соединений платины(II).¹¹⁵ Иллюстрацией активности металлоорганических интермедиатов может служить образование бис(хелатных) комплексов $[\text{Pt}(\eta^2\text{-L})_2]$ из фосфиновых аддуктов типа $[\text{MePt}(\eta^2\text{-L})(\kappa^1\text{-HL})]$ ($\text{HL} = \text{PBu}_n^t(\text{Tol-}o)_{3-n}$, где $n = 1, 2$) за счет активации связи C—H монодентатно связанного фосфина,^{30, 180} а также двойное циклометаллирование $\text{PBu}^t(\text{Tol-}o)_2$ по обоим *о*-толильным фрагментам, приводящее к СРС-структуре **30'**.³⁰ К сожалению, подобные превращения на палладиевых аналогах не исследовались; *спиро*-комплексы палладия доступны только через *орто*-литиированные лиганды (см. раздел IV), а СРС-комплексы палладия(II) до сих пор неизвестны. Возможно, это различие в реакционной способности соединений двух d^8 -металлов может служить косвенным указанием на различные механизмы активации связей C—H.

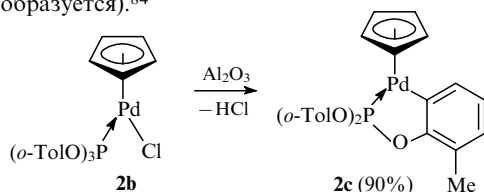
Переход от классических к металлоорганическим реагентам может приводить к изменению участка металлирования за счет иного механизма реакции. Примером могут служить два разных платинацикла, полученные из одного и того же лиганда HL^{18} (см. ⁶⁸).



Хотя сопоставление поведения реагентов двух типов в циклопалладировании лиганда HL^{18} не проводилось, тем не менее потенциально такой подход может быть полезен не только для облегчения процесса, но и для модификации реакционных маршрутов в системах, предоставляющих несколько альтернативных реакционных участков.

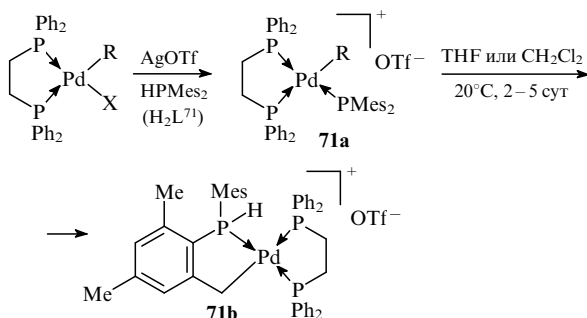
Можно лишь сожалеть, что металлоорганические реагенты редко используются для циклопалладирования. Один из немногих примеров — легкая активация связи $\text{C}(\text{sp}^2)—\text{H}$ фосфита HL^2 в комплексе $[\text{Pd}(\eta^5\text{-Cp})\{\text{P}(\text{OTol-}o)_3\}\text{Cl}]$, которая осуществляется в нестандартных условиях — при его хромотографировании на нейтральном оксиде алюминия.⁵⁷ При

этом сохраняются характерные для классических систем закономерности (см. раздел II.2.а), а именно, «галогенидный» эффект (йодидный аналог **2b** неактивен)⁵⁷ и предпочтительность образования пятичленного PC-металлацикла (четырёхчленный цикл из комплекса $[\text{Pd}(\eta^5\text{-Cp})(\text{PBu}_2\text{Ph})\text{Cl}]$ не образуется).⁸⁴



В качестве еще одного примера активации связей C—H с участием носителя можно упомянуть количественное образование ЦПК $[(\eta^2\text{-L}^{70})\text{Pd}(\mu\text{-Cl})_2]$ (**70**) при пропускании через силикагель координационного комплекса $[(\kappa^1\text{-HL}^{70})\text{PdCl}(\mu\text{-Cl})_2]$ с ариновым лигандом AsMes_3 (HL^{70}). Эффект представляется тем более впечатляющим, что циклопалладирование лиганда HL^{70} не удалось достичь в реакции с $[\text{PdCl}_2(\text{NCPH})_2]$ даже в кипящем бензоле.¹⁰⁹

Совершенно иную роль играют связанные с палладием арильные или алкильные группы (Ph, Me) при циклометаллировании вторичного димезитилфосфина HPMes_2 (H_2L^{71}). Монодентатная Р-координация этого объемистого лиганда с образованием катионных интермедиатов типа $[(\text{dppe})\text{PdR}(\kappa^1\text{-H}_2\text{L}^{71})]\text{OTf}^-$ (**71a**) (dppe — 1,2-бис(дифенилфосфино)этан, OTf^- — трифторметансульфонат) возможна только после удаления из реагента галогенид-иона. Связь $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—H}$ одной из *o*-Me-групп мезитильного заместителя активируется при длительном выдерживании растворов этих координационных предшественников в CH_2Cl_2 или ТГФ при 20°C с образованием катионного комплекса **71b**.¹⁶⁹



R = Me, Ph.

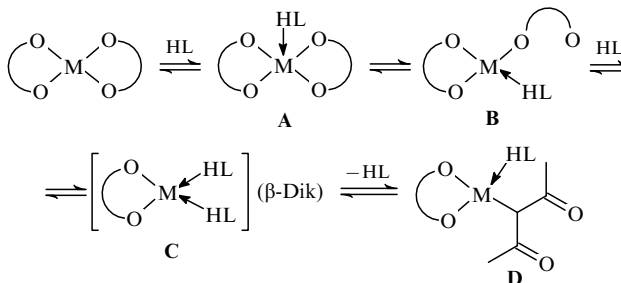
О высокой активности интермедиатов, содержащих связанные с металлом алкильные или арильные группы, свидетельствует тот факт, что циклопалладирование вторичного фосфина H_2L^{71} не удалось достичь с использованием ацетата $\text{Pd}(\text{II})$. Детальные исследования реакций HPMe_2 с палладием(II) показали, что процесс циклопалладирования катализируется кислотами (предположительно, присутствующими в качестве примесей в используемых растворителях или реагентах) и ингибируется основаниями. Протолиз связи Pd—R , необходимый для генерирования координационно ненасыщенных 14-электронных частиц $\{(\text{dppe})\text{Pd}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{L}^{71})\}$, подтвержден идентификацией соответствующих углеводородов RH (спектральной и с использованием модельных соединений, меченных изотопом ^{13}C). Однако авторы не исключают возможности альтернативных схем, включающих ОП связи Р—Н или бензильной связи С—Н к палладию(II) с последующим восстановительным элиминированием углеводорода RH.¹⁶⁹

Случаи кислотного катализа (через металлоорганические интермедиаты) известны и в химии циклоплатинирования. Так, только в присутствии каталитических количеств HCl фосфин

PPri_3 (HL^{72}) в промежуточном комплексе $[\text{MePt}(\kappa^1\text{-HL}^{72})_2(\text{OTf})]$ образует четырехчленный металацикл.¹⁸¹

Селективность превращения PHMes_2 (H_2L^{71}) → **71a** → **71b** удивительна ввиду наличия в молекуле лиганда еще двух потенциальных реакционных участков: активации могут подвергаться как связь Р—Н вторичного димезитилфосфина H_2L^{71} (через депротонирование или ОП), так и связь Р—C(Mes) (процессы последнего типа известны в химии арилфосфиновых комплексов переходных металлов¹⁸²). Следует отметить, что оба эти направления реакций фосфина H_2L^{71} реализуются на платиновом(0) центре, приводя к образованию фосфидных комплексов $[(\text{dppe})\text{PtH}(\text{PMes}_2)]$ и $[(\text{dppe})\text{Pt}(\text{Mes})(\text{PHMes})]$ соответственно.¹⁸³

Интересные возможности открывает использование в качестве палладирующих агентов бис(β-дикетонатных) комплексов палладия(II). Пути синтеза реагентов этого класса просты и хорошо известны,¹⁸⁴ а процессы их комплексообразования с N-,^{185–189} и Р-донорными лигандами^{185–187, 190–194} много лет были предметом детального изучения. Набор трансформаций β-дикетонатов на палладиевых центрах, обусловленных введением дополнительного лиганда, довольно разнообразен.¹⁹⁵ На основании кинетических исследований^{188, 192} предполагали, что первоначально образуются пятикоординатные частицы **A** с O,O'-хелатированными β-дикарбонильными лигандами, один из которых далее подвергается дехелатированию (**B**). При избытке льюисова основания (HL) β-дикетонатный лиганд может вытесняться из внутренней координационной сферы металла (**C**) и снова возвращаться в нее после перегруппировки в γ-С-связанное состояние (**D**). Структура участников этих многостадийных превращений убедительно подтверждена как спектрально (*in situ* или после выделения), так и методом РСА, например, для пятикоординатных аддуктов типа $[\text{Pd}(\text{hfac})_2(\text{PR}_3)]$ (hfac^- — гексафторацетилацетонат; R = *o*-Tol^{191, 196} или Ph¹⁹⁷).

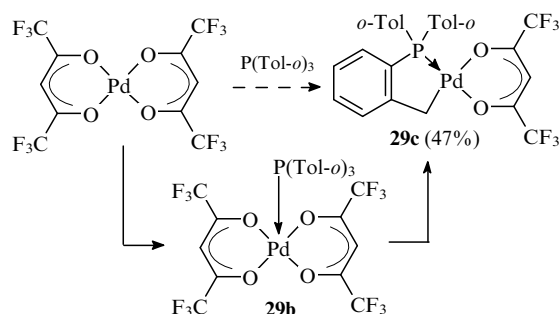


Dik — дикетонат.

Что касается применения β-дикетонатных комплексов для циклометаллирования, то наиболее ценными представляются частицы типа **B** и **D**. В первых монодентатный O-координированный β-дикетонат с жестким донорным атомом слабо связан с металлом и должен легко уходить, освобождая координационное место, необходимое для активации связи С—Н. В металлоорганических частицах типа **D** γ-С-связанная диацетилметильная группа $(\text{RCO})_2\text{CH}^-$ не только может служить хорошим акцептором выделяющегося протона, но и должна значительно снижать электронную плотность на металлическом центре за счет сопряжения, улучшая тем самым его электрофильные свойства. В этом отношении гексафторацетилацетонатный реагент должен быть более активным, чем его ацетилацетонатный аналог.

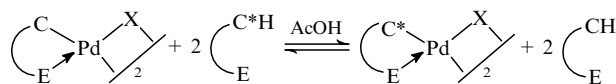
Эффективность β-дикетонатных реагентов в процессах циклометаллирования впервые была продемонстрирована на примере *орто*-палладирования первичного бензиламина,^{189, 198} которое долгое время считалось принципиально невозможным.²¹ К сожалению, применение этого подхода к циклопалладированию фосфинов ограничено лишь двумя примерами,^{116, 196} причем количественные данные приведены лишь в работе¹⁹⁶. Активация связи С—Н три(*o*-толил)-

фосфина под действием бис(гексафторацетилацетоната) палладия(II) проходит с умеренным успехом (выход 47%), но реакция идет в мягких условиях (20°C) и превращение промежуточного пятикоординационного аддукта $[\text{Pd}(\text{hfac})_2\text{P}(o\text{-Tol})_3]$ (**29b**) в ЦПК **29c** возможно даже в твердой фазе — при длительном хранении образца.¹⁹⁶



Возможно, определенную роль в этом процессе играет стерическое стимулирование: вследствие большого объема фосфинового лиганда ($\theta = 194^\circ$)⁹⁵ существенно затрудняется вращение относительно связи $\text{P} \rightarrow \text{Pd}$ в пятикоординационном предшественнике **29b**, что проявляется в неэквивалентности трех *o*-метильных групп в спектрах ЯМР ^1H , измеренных при -55°C (δ 1.72, 2.10 и 2.94 м.д.).¹⁹⁶ Значительная дисперсия этих сигналов ($\Delta\delta > 2.2$ м.д.) может быть связана с влиянием парамагнитной анизотропии металла на протоны одной из этих групп, локализованной в апикальном положении вблизи палладия. Таким образом, стереохимия координационного интермедиата способствует активации связи $\text{C} - \text{H}$ фосфина.

Следует упомянуть также о синтетических возможностях, которые открывает применение в качестве металлирующих агентов более доступных циклопалладированных комплексов. Речь идет о реакциях обмена циклопалладированных лигандов (ОЦЛ),^{199, 200} для обозначения которых недавно был предложен термин «перещиклометаллирование» (transcyclometalation §).^{201, 202} Детальные исследования этого процесса на *N*-донорных лигандах^{99, 200, 203, 204} показали, что он достаточно эффективен по отношению к «трудным» *N*-донорным субстратам и может быть полезен для получения тех палладациклов, которые недоступны или труднодоступны другими, более простыми методами. В упрощенном виде общая схема ОЦЛ такова:

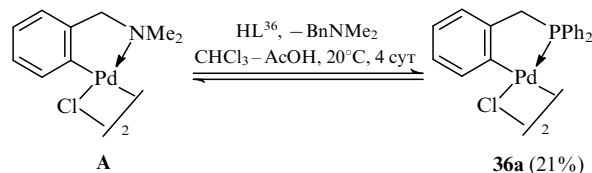


E — гетеродонорный атом.

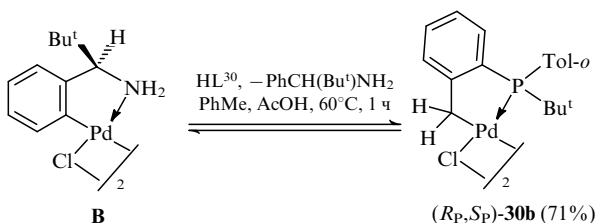
Представления о механизме обмена циклопалладированных лигандов довольно противоречивы. Рассматривался как диссоциативный маршрут, предполагающий разрушение исходного палладацикла до стадии замыкания нового,^{199, 200} так и ассоциативная схема с бис(хелатным) интермедиатом, содержащим одновременно как исходный, так и новый палладациклы.²⁰³ Независимо от представлений о механизме, реакции данного типа проводят в протонной среде, обычно в уксусной кислоте или ее смесях с апротонными органическими растворителями.

§ При всей привлекательности этого более лаконичного термина, он не совсем адекватен описываемому процессу, так как аналогичный термин «transmetalation» используется для характеристики процессов, основанных на замене одного металла на другой (а не одного лиганда на иной). Возможно, более целесообразно ввести термин «перелигандирование» палладациклов, который характеризует замену именно лигандов при одном и том же металлическом центре.

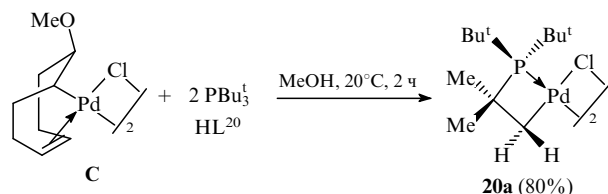
Можно лишь сожалеть, что применение этого подхода к фосфалладациклам ограничено единичными примерами. Так, сообщалось²⁰⁵ об использовании простейшего CN-палладацикла (**A**) на основе *N,N*-диметилбензиламина для активации ароматической связи $\text{C} - \text{H}$ дифенилбензилфосфина (HL^{36}). Однако циклопалладированный CN-комплекс оказался малоэффективным в этом процессе, так же как и более простой, но высокоэлектрофильный $\text{Pd}(\text{OAc})_2$: димер **36a** получен с выходом лишь 21%²⁰⁵, а его μ -ацетатный аналог (**36b**) — с выходом 19%.¹¹⁴



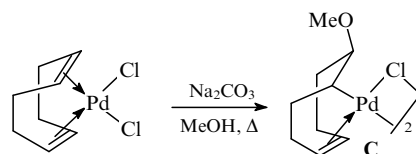
Некоторый прогресс в этой области был достигнут за счет структурной модификации CN-реагента. При использовании циклопалладированного производного первичного бензиламина (**B**) в реакции с фосфином $\text{P}(o\text{-Tol})_2\text{Bu}^t$ (HL^{30}) в присутствии уксусной кислоты при нагревании димер **30b** был получен с выходом 71%.^{206, 207}



Формально к этому же типу процессов следует отнести циклопалладирование три-*tert*-бутилфосфина HL^{20} под действием димерного металлоорганического реагента **C**.⁷⁴ Он может рассматриваться как специфический аналог ЦПК, в котором двойная связь алкенового фрагмента заменяет гетеродонорный центр.



К сожалению, эта реакция никак не обсуждается авторами, но из приведенных в экспериментальной части сведений очевидно, что она успешно проходит в мягких условиях с образованием димера **20a** с высоким выходом. Реагенты типа **C** вполне доступны через метоксипалладирование²⁰⁸ связанного с металлом циклоокта-1,5-диена в коммерчески доступном комплексе $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$, который может быть также генерирован *in situ*.^{209, 210}



Из рассмотренного в данном разделе материала можно видеть, что металлоорганические реагенты обладают высокой (а иногда и необычной) активностью в процессах циклопалладирования. Хотя эта область развития еще явно недостаточно, дальнейший прогресс в ней может принести интересные результаты.

3. О механизмах прямого внутримолекулярного циклопалладирования Р-донорных лигандов

Две особенности отличают процессы циклопалладирования Р-донорных лигандов от реакций субстратов с более жесткими донорными атомами: во-первых, сильно выраженные стерические эффекты и, во-вторых, высокая стабильность промежуточно образующихся координационных соединений. Последнее свойство чрезвычайно удобно практически, так как проблема окислительной нестабильности фосфиновых лигандов снимается при их координации через гетероатом(ы). Кроме того, уже эта предварительная стадия во многом предопределяет возможность (и легкость) последующей активации связи С—Н. Поэтому анализ структурных особенностей координационных предшественников заслуживает внимания прежде всего как способ оценки истинных причин стерического стимулирования процессов циклопалладирования.

а. Координационные интермедиаты

Обычно рассматривают три фактора, лежащие в основе стерических эффектов в циклопалладировании: энтропийный (потеря значительной части внутренней вращательной энтропии уже в координационных предшественниках), энтальпийный (уменьшение числа невыгодных взаимодействий в результате циклизации) и конформационный (ограничение конформационной подвижности координированного через гетероатом лиганда или вынужденное его закрепление в ротамерном состоянии, обеспечивающем сближение подходящей для активации связи С—Н с металлическим центром).^{68, 96, 97, 118, 119} При достаточно высокой стерической загруженности фосфиновых лигандов барьеры вращения относительно связей Р→Pd и Р—С в их координационных комплексах бывают повышены настолько, что ротамерные частицы можно фиксировать спектрально,^{55, 81, 180, 211–214} иногда даже при 20°C.

Чтобы координационный интермедиат был оптимально подготовлен к последующей стадии собственно циклометаллирования, его структура должна обеспечивать не только сближение подлежащей активации связи С—Н с металлом, но и возможность освобождения координационного места в экваториальной плоскости. Можно полагать, что эффективное решение последней проблемы в стерически перегруженных системах вносит существенный вклад в эффект стерического промотирования активации связей С—Н.

Реакции монодентатных Р-донорных лигандов с галогенидными палладирующими агентами часто (особенно в ранних работах) проводят в две или даже в три стадии с выделением промежуточных моно- или биядерных комплексов типа $[Pd(\kappa^1-HL)_2Hal_2]$ или $[Pd(\kappa^1-HL)Hal(\mu-Hal)]_2$ в зависимости от используемого соотношения реагентов. Проблема освобождения координационного места в этих предшественниках может быть решена несколькими способами. В комплексах с объемистыми Р-донорными лигандами связи Р→Pd ослаблены,²¹⁵ что должно облегчать диссоциацию фосфина. Так, частичная диссоциация *трет*-бутил-ди-*о*-толилфосфина (HL^{30}) из промежуточного координационного комплекса $[Pd(\kappa^1-HL^{30})_2Cl_2]$ была подтверждена измерением молекулярной массы последнего (508 против рассчитанной величины 718).⁸¹ В фосфиновых комплексах палладия(0) координационное число металла уменьшается от четырех до двух по мере роста стерических требований лигандов^{174, 215–218} независимо от их основности.²¹⁶

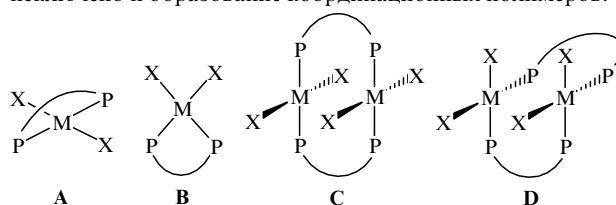
Предполагается также,⁹⁷ что объемистые лиганды могут стабилизировать координационно ненасыщенные частицы, образующиеся вследствие диссоциации одного из лигандов, за счет стерического экранирования вакантного места. Определенную стабилизирующую роль могут играть и вто-

ричные взаимодействия с металлом.^{174, 217} В этих условиях структура первоначального интермедиата (моно- или биядерного) практически не имеет значения. По-видимому, именно поэтому циклометаллирование стерически перегруженных лигандов так мало зависит от условий реакции (см. раздел II.1).

Кроме того, вследствие большого числа невыгодных взаимодействий между объемистыми заместителями фосфина и *цис*-расположенными лигандами (обычно галогенидными) в бис(фосфиновых) комплексах появляется тенденция к их превращению в биядерные галогенидо-мостиковые соединения^{55, 219} (которые образуются даже при соотношении металл:лиганд = 1:2⁵⁵). Такие биядерные комплексы легко диссоциируют за счет раскрытия галогенидных мостиков с образованием координационно ненасыщенных частиц. Известно, что склонность к трансформации мономер → димер возрастает с увеличением объема галогенида или его способности функционировать в виде мостика в последовательности $Cl^- < Br^- < I^-$. Так, при обмене хлорида в комплексе *trans*- $[Pd(PPhBu_5)_2Cl_2]$ на иодид вместо моноядерного аналога *trans*- $[Pd(PPhBu_5)_2I_2]$ образуется биядерный комплекс $[PdI(PPhBu_5)(\mu-I)]_2$.⁸³ Однако зависимость легкости циклометаллирования от природы галогенида имеет обратный порядок, что предполагает доминирующую роль других факторов на последующих стадиях.

В отсутствие стерического стимулирования предпочтительность биядерных координационных предшественников для последующего циклопалладирования становится более существенной. В подтверждение можно привести результаты исследования Н/Д-обмена в моно- и биядерных комплексах $[Pd(HL)_2Cl_2]$ и $[Pd(HL)Cl(\mu-Cl)]_2$ ($HL = (o-Tol)P(Ph)Hex$ (HL^{33}) и $(o-Tol)P(Me)CH_2CH_2Tol-o$ (HL^{34})).¹⁰⁸ Только в случае биядерных соединений при длительном выдерживании их растворов в d_4 -метаноле при 20°C был обнаружен Н/Д-обмен протонов *о*-метильной группы толильного Р-заместителя, свидетельствующий об обратимой активации связей С—Н. Хотя соответствующие фосфопалладациклы не удалось синтезировать (вследствие слишком слабого стерического стимулирования процесса), их образование было зафиксировано при масс-спектральных исследованиях тех же биядерных координационных предшественников. Однако в случае моноядерных бис(фосфиновых) интермедиатов активация связи С—Н не наблюдалась.¹⁰⁸

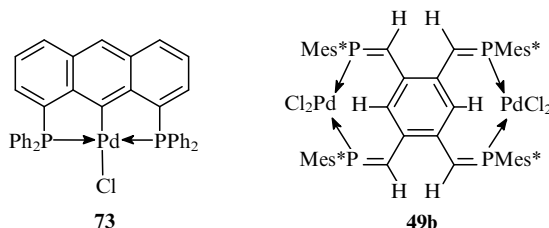
Структура координационных интермедиатов важна и для процессов циклопалладирования дифосфиновых лигандов. Можно лишь сожалеть, что целенаправленные исследования таких промежуточных комплексов крайне редки. Типы координации дифосфинов разнообразны и включают как моноядерные структуры с Р,Р-хелатированным лигандом в *транс*- (А) или *цис*-геометрии (В), так и биядерные комплексы с мостиковым Р,Р-лигандом, связывающим два металлических центра в *транс*- (С) или *цис*-конфигурации (D).¹²³ Не исключено и образование координационных полимеров.



Резонно предположить, что оптимальная геометрия координационного предшественника должна в значительной мере определяться строением фрагмента, соединяющего два Р-донорных атома. В самом общем случае для последующего циклопалладирования должно быть предпочтительным *транс*-Р,Р-хелатирование. Такая геометрия обеспечивает максимальное сближение с металлом активируемой

связи С—Н, которая в подавляющем большинстве известных лигандов локализована в центре мостикового фрагмента. Однако структура подобных координационных интермедиатов убедительно подтверждена лишь в немногих случаях.

При координации дифосфина с жестким антрацен-1,8-диильным остовом (HL⁷³) сближение центральной связи С—Н с Pd приобретает вынужденный характер. Взаимодействие лиганда с металлом не может ограничиться только *транс*-P,P-хелатированием (несмотря на вполне допустимое расстояние между двумя донорными атомами фосфора в 5 Å) вследствие стерических препятствий, создаваемых связью C(9)—H антраценового остова, поэтому формальное внедрение металла в эту связь с образованием PCP-комплекса **73** становится неизбежным.¹⁵⁶

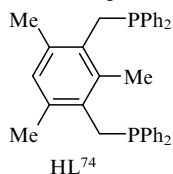


Вынужденный характер сближения металла с подлежащей активации связью С—Н в координационном предшественнике **49b** (зафиксированном спектрально) предполагался при циклопалладировании лиганда H₂L⁴⁹ (см.¹¹⁷). Такое пространственное сближение может вносить свой вклад (наряду со стерическим содействием объемистых супермезитильных Р-заместителей) в последующее чрезвычайно легкое циклометаллирование этого и аналогичных лигандов^{125–127} (см. табл. 4).

Необходимость мономерной *транс*-хелатной структуры координационного интермедиата типа **A** предполагалась и для процессов циклопалладирования дифосфинов с достаточно жестким *м*-ксилиленовым остовом.^{66,67,155} Однако до сих пор не сообщалось о выделении или достоверной спектральной идентификации подобных комплексов.

Возможность управления типами предварительной координации лигандов представляется весьма привлекательной, однако исследования такого рода редки.^{123,155} Например, при изучении циклопалладирования *м*-ксилилен- α,α' -дифосфина HL⁶² под действием [PdCl₂(PhCN)]₂ было установлено преимущественное образование малоактивного полимерного координационного комплекса *trans,trans*-[PdCl₂(μ -HL⁶²)]_n, тогда как при использовании фосфинсодержащего реагента [PdBr₂(PPh₃)₂] сравнительно легко идет циклопалладирование. Обсуждая роль фосфинового лиганда в реагенте [PdBr₂(PPh₃)₂], авторы предполагают, что он может служить катализатором перегруппировки полимерного координационного интермедиата в мономерные частицы *транс*-P,P-геометрии, необходимой для сближения активируемой связи С—Н с металлом.¹⁵⁵

Более детальное исследование¹²³ влияния нейтральных лигандов в палладирующих агентах на структуру координационных интермедиатов было проведено на примере их комплексообразования с дифосфином HL⁷⁴.

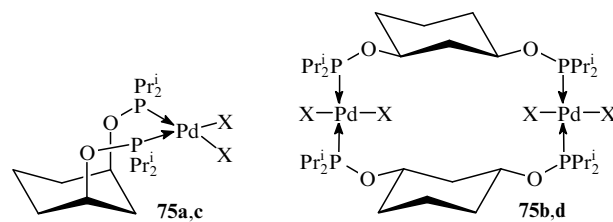


Циклопалладированное производное этого дифосфина неизвестно, однако сообщалось⁶² о синтезе его аналогов **11** и **12** с двумя шестичленными металлациклами.

Требования к структуре оптимального координационного предшественника могут изменяться в зависимости от положения активируемой связи С—Н относительно металлического центра. Именно это и происходит при переходе от *м*-ксилилендифосфина HL¹⁷ к его гомологу HL⁷⁴. По мнению авторов работы¹²³ из трех возможных структурных типов координационных комплексов **B–D** (мономерные *транс*-структуры типа **A** в этой работе не рассматриваются) максимальное сближение активируемой связи C(sp³)—Н с металлом могут обеспечивать только мономерные частицы типа **B** *цис*-P,P-геометрии.

Важный результат данной работы — установление зависимости типа координации от природы палладирующих агентов. Так, в реакции лиганда HL⁷⁴ с нитрильными реагентами типа [MCl₂(NCR)₂] (M = Pd, Pt; R = Ph, Me) при 20°C селективно и количественно образуются только биядерные макроциклические соединения *транс,транс*-конфигурации с мостиковым дифосфином (типа **C**). Структура комплекса *trans,trans*-[PdCl₂(μ -HL⁷⁴)]₂ подтверждена методом PCA. Однако при комплексообразовании HL⁷⁴ с диеновым реагентом [PtCl₂(cod)] столь же селективно образуется мономерный комплекс *cis*-[PtCl₂(κ^2 -HL⁷⁴)] с P,P-хелатированным дифосфином типа **B** с восьмичленным циклом.¹²³ Хотя причины этих различий остались невыясненными, возможность управления процессом на стадии координационных предшественников безусловно полезна. Для последующего циклометаллирования, которое часто проводится при повышенной температуре, важно также то, что биядерный комплекс платины(II) типа **C** превращается в термически более стабильное мономерное соединение типа **B** в довольно жестких условиях (CH₂Cl₂, 140°C, автоклав).¹²³

Возможно, что мономерные комплексы типа **A** или **B** промежуточно образуются и в реакциях с трифторацетатом палладия(II). Во-первых, именно с этим реагентом были получены циклопалладированные производные PCP-типа (комплексы **11** и **12**) на основе аналогичных HL⁷⁴ дифосфинов с донорными группами R¹Bu¹ и R¹Pr¹ (см.⁶²). Во-вторых, мономерный комплекс **75a** *цис*-P,P-конфигурации (типа **B**) оказался основным продуктом (72%) реакции Pd(TFA)₂ с бис(фосфинитом) HL⁷⁵, тогда как биядерное макроциклическое соединение **75b** *транс,транс*-геометрии является в этих условиях лишь минорным компонентом (8%). Структура обоих координационных комплексов, выделенных в виде иодидов **75c** и **75d**, подтверждена методом PCA.¹²⁴

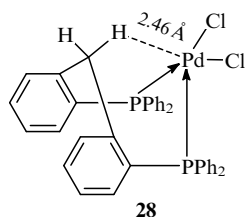


X = TFA (**75a,b**), I (**75c,d**).

Можно предположить, что эффективность трифторацетата палладия(II) в циклопалладировании P,P-донорных лигандов отчасти объясняется его склонностью к образованию мономерных (а не биядерных или полимерных) координационных интермедиатов. Неудачная попытка циклопалладирования бис(фосфинита) HL⁷⁵ через предшественник **75a** *цис*-P,P-геометрии¹²⁴ наводит на мысль, что активации связи C(sp³)—Н в лигандах этого типа должна предшествовать перегруппировка мономерного координационного интермедиата из *цис*-P,P- в *транс*-P,P-конфигурацию, которая затруднена вследствие конформационных особенностей циклогексанового фрагмента. Действительно, из структурных параметров комплекса **75a** очевидно, что *эндо*-водород

центральной метиленовой группы удален от металла на расстояние ($\text{CH}\cdots\text{Pd} = 3.725 \text{ \AA}$),[†] большее, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов ($3.1 \text{ \AA}$ (см.^{220, 221})). Активация этой связи $\text{C}-\text{H}$ потребовала бы существенной структурной реорганизации.

Однако, даже если структура координационного предшественника представляется оптимальной, это еще не может гарантировать успех последующей стадии активации связи $\text{C}-\text{H}$. Примером такого рода ограничений может служить неудавшаяся попытка циклопалладирования дифосфина HL^{28} . В его реакции с $[\text{PdCl}_2(\text{NPh})_2]$ даже после длительного (3 ч) кипячения образуется лишь координационный комплекс $\text{cis}[\text{PdCl}_2(\kappa^2\text{-HL}^{28})]$ (**28**), несмотря на потенциальную возможность образования двух оптимальных пятичленных фосапалладациклов.⁹⁴



28

Этот факт тем более удивителен, что при исследовании координационного предшественника **28** методом РСА был обнаружен тесный контакт *эндо*-водорода метиленовой группы дифосфина с металлом на расстоянии $2.46 \text{ \AA}$. Значительное слабopольное смещение сигнала этого протона в спектре ЯМР ^1H по сравнению с сигналом *экзо*-протона ($\Delta\delta = 2.7$ м.д.) подтверждает сохранение конформации «ванна» и в растворах. Следовательно, геометрическое сближение потенциально пригодной для активации связи $\text{C}-\text{H}$ с металлом — условие необходимое, но не достаточное.

Образование мооядерных комплексов с *транс*-P,P-хелатированным лигандом (типа **A**) представляется более реальным в случае дифосфинов с гибким и достаточно длинным полиметиленовым мостиком. Структура таких комплексов была предметом пристального внимания на начальном этапе исследований их циклометаллирования.^{222–224}

Считается, что предпочтительность *транс*-P,P-хелатирования длинноцепочечных дифосфинов на стадии координационных интермедиатов определяется присутствием объемистых групп $\text{P}(\text{Bu})_2^1$ (по контрасту с PPh_2 -аналогами, которые на этом этапе обычно образуют линейные полиядерные частицы). Объемистые донорные группы ограничивают свободу вращения не только относительно связей $\text{P}\rightarrow\text{Pd}$ и $\text{P}-\text{C}$, но и относительно связей $\text{C}(\alpha)-\text{C}(\beta)$ и $\text{C}(\beta)-\text{C}(\gamma)$ полиметиленового мостика, предопределяя его конформацию.^{96, 128, 222–224} Такой тип предварительной координации должен приводить к локализации одной из центральных метиленовых групп в аксиальной позиции над металлом, обеспечивая тем самым необходимое сближение одной из связей $\text{C}-\text{H}$ с металлом. Однако координационный комплекс типа **A** — *транс*-P,P- $[\text{Pd}(\text{HL}^{76})\text{Cl}_2]$ — удалось выделить только в реакции с декаметилендифосфином $\text{Bu}_2^1\text{P}(\text{CH}_2)_{10}\text{PBu}_2^1$ (HL^{76}), тогда как в случае его пентаметиленового аналога HL^{24} признаков образования мооядерных частиц обнаружено не было.²²⁴ Наиболее типичная форма координационных комплексов таких лигандов — биметаллические макроциклы с мостиковым дифосфином типа **C**.^{128, 129, 222, 224} Структуры комплексов типа *транс, транс*- $[\{\text{Pd}(\mu\text{-HL})\text{Cl}_2\}_2]$ с пентаметилендифосфинами HL^{24} (см.¹²⁸) и HL^{44} (см.¹²⁹) подтверждены методом РСА.

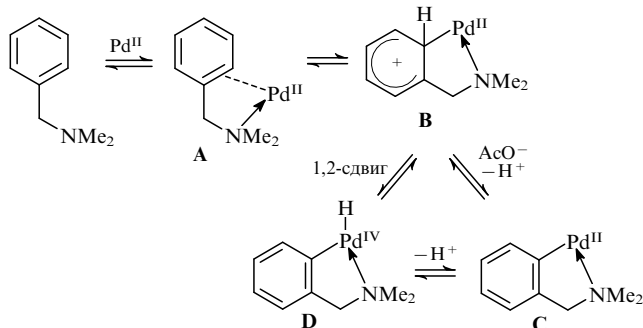
В заключение этого раздела можно сделать некоторые предположения относительно причин различий в поведении

моно- и дифосфинов в реакциях циклопалладирования (см. раздел II.1). Скорее всего, разница между ними определяется энтропийными эффектами. Если образование PС-палладацикла из координационного интермедиата с монодентатным фосфином обычно связано со значительным уменьшением энтропии системы, то в случае дифосфинов энтропия ощутимо снижается уже на стадии их мостиковой P,P-координации и, тем более, P,P-хелатирования.

б. Стадия активации связей $\text{C}-\text{H}$

Важность процессов активации связей $\text{C}-\text{H}$ с участием комплексов переходных металлов (особенно в каталитическом режиме^{225–227}) определяет непреходящий интерес к экспериментальным^{80, 162, 228} и теоретическим^{229–234} исследованиям в этой области. Однако большинство известных обзоров на эту тему относится к межмолекулярным процессам.^{80, 226, 235, 236} Анализ специфики внутримолекулярной активации связей $\text{C}-\text{H}$ различными переходными металлами посвящено лишь несколько работ,^{14, 237–241} и только в некоторых из них уделяется внимание механизмам реакций с участием палладия.^{238–240} Некоторые общие представления о механизмах внутримолекулярной активации связей $\text{C}-\text{H}$ можно найти в обзорах по циклометаллированию.^{15, 17, 19}

Принято считать, что активация ароматических связей $\text{C}-\text{H}$ осуществляется через предварительную η^2 -координацию аренового фрагмента с металлом, что позволяет провести процесс по маршруту с более низкой энергией.^{14, 80, 240} Это объясняет кажущуюся аномалию: многие металлы способны даже межмолекулярно активировать прочные ароматические связи $\text{C}-\text{H}$ (~ 110 ккал·моль⁻¹), но в случае менее прочных алифатических связей $\text{C}-\text{H}$ ($96–102$ ккал·моль⁻¹) этот процесс невозможен или сильно затруднен.⁸⁰ Аналогичный механизм предполагается и для циклопалладирования.²⁴⁰



Внутримолекулярная активация $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{H}$ -связи в диметилбензиламинe включает предварительную η^2 -координацию металла с ароматическим кольцом N-связанного лиганда с последующим превращением интермедиата **A** в арениониевую частицу **B**. В классических версиях электрофильного циклометаллирования^{14, 238} процесс образования металацикла **C** из **B** завершается элиминированием протона под действием основания. Однако не исключена возможность и 1,2-сдвига водорода от *ипсо*-атома углерода арениониевой частицы **B** к металлу с промежуточным образованием гидридного производного металацикла **D**, содержащего $\text{Pd}(\text{IV})$.²⁴⁰

Такая версия развития событий представляется тем более вероятной, что комплексы $\text{Pd}(\text{IV})$ ^{242–245} за последнее десятилетие вышли из разряда экзотических соединений. Получена обширная серия металлоорганических производных $\text{Pd}(\text{IV})$, включая и соединения с фосфиновыми лигандами,^{246, 247} а также структуры с CC -²⁴⁸ и CN -палладациклами.²⁴⁹ При наличии стабилизирующих лигандов соединения $\text{Pd}(\text{IV})$ становятся достаточно устойчивыми и

[†] Данные Кембриджского банка структурных данных; код MEXRID.

могут быть выделены,^{248–252} некоторые из них стабильны в растворах даже при повышенной температуре.²⁴⁰ Структура большинства таких комплексов подтверждена методом РСА.^{248, 249, 251, 252}

η^2 -Ареновые комплексы, моделирующие интермедиат А, также известны, многие из них выделены и исследованы не только спектрально, но и методом РСА.^{253–257} Детальный анализ их структурных параметров²⁵⁶ привел к предположению, что тип координации аренового фрагмента с палладием скорее следует рассматривать как промежуточный между η^2 - и η^1 -связыванием,²⁵⁸ так как основным донором π -электронной плотности является *инсо*-углерод аренового кольца. Кроме того, недавно удалось наблюдать прямое превращение одного из таких комплексов в СС-палладацикл.^{259, 260}

В большинстве общепризнанных схем, предложенных для циклопалладирования, существенная роль отводится агостическим взаимодействиям с металлом активируемых связей С–Н, как алифатических,^{261, 262} так и ароматических.^{263, 264} Считают, что окислительному присоединению алканов предшествует η^1 -, η^2 - или η^3 -координация фрагментов CH_n с металлом.²³⁵ Легкость этого процесса зависит от степени замещения металлируемого атома углерода как из чисто статистических соображений ($\text{CH}_3 > \text{CH}_2 \gg \text{CH}$), так и по стерическим причинам, поскольку доступ металла к связи С–Н усложняется по мере увеличения числа заместителей в ее окружении.²⁴¹ Аргументом в пользу возможности последующего ОП алифатической связи С–Н к палладиевым центрам может служить спектральная идентификация гидридо(алкильных) частиц $[\text{PdH}(\text{Cy})\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_2]$ при межмолекулярной активации циклогексана комплексом $[\text{PdBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$.¹⁶²

Контакты типа $\text{Pd} \cdots \text{H}$ кристаллографически были зафиксированы во многих соединениях палладия с объемистыми фосфинами.^{174, 217, 265, 266} Так, в структуре комплекса *trans*- $[\text{PdI}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ расстояние $\text{Pd} \cdots \text{H}$ между атомом Pd и *о*-водородом фенильного кольца (в аксиальном положении) укорочено до $\sim 2.8 \text{ \AA}$ (см.²⁶⁵). Значительное слабopольное смещение сигнала *о*-протонов в спектрах ЯМР ^1H ($\delta > 9$ м.д.) указывает на сохранение таких аксиальных контактов и в растворах.^{174, 217} Однако направление смещения противоположно ожидаемому при истинных агостических взаимодействиях, придающих атому водорода гидридный характер.

Предполагалось, что взаимодействие Pd со связью С–Н, занимающей аксиальное положение (даже на расстояниях, укороченных до $2.1 \text{ \AA}$), является дестабилизирующим, но может становиться аттрактивным при перемещении связи в координационную плоскость.²³⁷ Поэтому сближение атома Pd с атомом водорода в аксиальном положении может быть полезной стадией общего процесса активации связей С–Н. Оно должно рассматриваться как условие желательное, но не гарантирующее успех циклометаллирования. Так, упомянутый выше комплекс *trans*- $[\text{PdI}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ ²⁶⁵ не образует четырехчленного фосфалладацикла, хотя соответствующие платиновые аналоги известны.⁸⁵

Хотя агостические комплексы с двухэлектронной трехцентровой связью С–Н → М рассматриваются как интермедиаты или переходные состояния в процессах металлирования ароматических субстратов,²⁶⁷ случаи их выделения крайне редки. Недавно²⁶⁴ такие комплексы были синтезированы взаимодействием катионного Rh(I)-реагента с дифосфином HL²⁵ и его 4,5,6-триметоксизамещенным аналогом. Структура первого из них — $[\text{Rh}(\text{HL}^{25})\text{CO}]^+$ — подтверждена методом РСА. Более того, показано повышение кислотности участвующего в агостическом взаимодействии ароматического протона: его сигнал в спектре ЯМР ^1H смещен до $\delta 4.13$ м.д. Депротонирование агостического предшественника с образованием РСР-комплекса $[\text{Rh}(\eta^3\text{-L}^{25})(\text{CO})]$ легко

осуществляется под действием слабых оснований (триэтиламина или коллидина). Этот процесс моделирует последнюю стадию процесса электрофильного циклометаллирования дифосфинов по ареновому фрагменту. Авторы работы²⁶⁴ полагают, что в этом случае вклад маршрута через классический аренионевый интермедиат невелик или отсутствует вообще.

Эти результаты интересны как иллюстрация широких возможностей изменения отдельных стадий общего механизма активации связей С–Н в зависимости не только от структуры участников этого процесса, но и от его условий. Так, понижения электронной плотности на металлическом центре в реагенте оказалось достаточно, чтобы Rh(I), известный своими нуклеофильными свойствами,^{238, 239} реагировал с дифосфином HL²⁵ высокой основности по электрофильному механизму. Можно предположить, что подобный маршрут может реализоваться и при внутримолекулярной активации ароматических связей С–Н соединениями палладия(II), который более склонен к электрофильному поведению.

Сравнительный анализ доступного экспериментального материала по циклопалладированию Р-донорных лигандов с участием ароматических и алифатических фрагментов (см. раздел II.1) показал, что поведение моно- и бидентатных лигандов различно: активация ароматических связей $\text{C}(\text{sp}^2)\text{—H}$ облегчена только в случае дифосфинов и дифосфитов (см. табл. 4), тогда как для монодентатных фосфинов она скорее затруднена. Если полагать, что функция η^2 -аренового или агостического интермедиата сводится лишь к сближению металла с активируемой связью С–Н, то различие между моно- и дифосфинами может быть связано с тем, что в последних тесный контакт автоматически достигается уже на стадии *транс*-Р,Р-координации лиганда, тогда как в случае монодентатных лигандов требуется конформационная реорганизация.

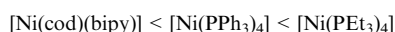
Информация о механизмах прямой внутримолекулярной активации палладием связей С–Н в Р-донорных лигандах крайне скудна. Из общих соображений можно лишь предполагать, что маршрут реакции должен зависеть от целого ряда факторов: от природы центрального атома металла и донорного атома лиганда^{14, 15} (в частности, от соотношения его σ -донорных и π -акцепторных свойств);^{51, 53} от гибридизации и электронной плотности на атоме углерода в металлируемой связи С–Н, а также от стерических факторов в ее окружении; от возможности агостических или иных вторичных взаимодействий этой связи с металлом, или η^2 -координации металла с двойной связью ароматического кольца.¹⁴

Электронная плотность на металлическом центре в промежуточных координационных комплексах представляется одним из наиболее важных факторов, так как она определяет склонность металла к ОП или к электрофильной атаке. Первый маршрут типичен для электронообогащенных металлов; для Pd(II) чаще всего предполагают электрофильное поведение, тогда как Pt(II) занимает пограничное положение.^{15, 237, 238}

В отсутствие экспериментальных данных предположение о механизме циклометаллирования часто делают на основании влияния природы металла на легкость протекания процесса. Обоснованием этого критерия служит большая легкость окислительного присоединения к Pt(II) по сравнению с Pd(II), а также меньшая стабильность комплексов Pd(IV). Действительно, прямая активация связей С–Н фосфинов и фосфитов под действием соединений Pt(II) часто осуществляется заметно легче, чем при использовании Pd(II)-содержащих реагентов.^{15, 59, 69, 81, 82, 86, 129, 143} Однако можно найти достаточно много исключений из этого правила. Например, циклоплатинирование таких объемистых лигандов, как тримезитилфосфин¹¹⁰ и *трет*-бутил-ди-*о*-толилфосфин⁸¹ идет при более высоких температурах, чем циклопалладиро-

вание. Это косвенно указывает на возможность изменения механизма процесса. Подобные аномалии можно найти и среди реакций дифосфинов. Так, не удалось осуществить циклоплатинирование *m*-ксилилен- α,α' -дифосфина HL⁶², в то время как его удается вполне успешно циклопалладировать под действием *trans*-[PdBr₂(PPh₃)₂].¹⁵⁵ Эти противоречия могут быть связаны с изменением механизма собственно активации связи C—H, но не исключены и затруднения на стадии координации через гетеродонорные атомы — вследствие стерических факторов²⁶⁸ или из-за повышенной на несколько порядков кинетической инертности Pt(II).

Электронная плотность на металлическом центре в значительной мере определяется природой связанных с ним органических лигандов: с переходом от N- к Р-донорным субстратам нуклеофильное поведение становится более вероятным.¹⁴ В пользу этого предположения свидетельствует увеличение активности комплексов Ni(0) по мере введения в координационную сферу Ni(0) фосфинов и последующего увеличения их основности (для PPh₃ и PEt₃ величины pK_a 2.73 и 8.69 соответственно⁵³) в окислительном присоединении.²⁴¹



bipy — 2,2'-бипиридил.

Повышение электронной плотности на атоме металла по мере роста основности координированных с ним фосфинов убедительно подтверждено калориметрическим измерением энтальпии протонирования комплексов ($-\Delta H_{\text{НМ}}$). Например, при замене PPh₃ на PMe₃ (pK_a 2.73 и 8.65 соответственно) основность комплексов возрастает на 3–7 ккал·моль⁻¹ (см.²⁶⁹).

Однако доминирующее влияние стерических эффектов в процессах циклопалладирования Р-донорных лигандов заставляет с большой осторожностью относиться к этому критерию. Действительно, с точки зрения электронных эффектов и в предположении электрофильного механизма совершенно необъяснимы неудачи⁸² или трудности^{114,205} *орто*-палладирования бензилфосфина PhCH₂PPh₂ на фоне блестящих результатов, достигнутых при *орто*-палладировании более объемистого аналога PhCH₂PBu₂⁸² (см.⁸²). Представление об относительной основности этих двух лигандов можно получить из сравнения этого свойства для фосфинов PPh₃ и PBu₃¹ (pK_a 2.73 и 11.4 соответственно).⁵³ Если считать, что за успех реакции отвечает значительное повышение основности металлического центра за счет координации триалкилфосфина, то напрашивается вывод о ее нуклеофильном механизме. То что этот вывод ошибочен, следует из значительного ускорения процесса с введением в ароматическое кольцо MeO-заместителей,¹¹³ что свидетельствует в пользу электрофильного маршрута.

Попытки предсказания механизма реакции на основании влияния заместителей в триарилфосфинах нельзя считать корректными: наряду с ожидаемым влиянием заместителей в ароматическом кольце на металлируемую связь C—H, возможна передача электронных эффектов на металл через донорный атом фосфора. При введении электронодонорных заместителей увеличивается электронная плотность в ароматическом кольце (улучшая условия для электрофильной атаки), но при этом она возрастает и на металле, увеличивая его склонность к ОП.^{14,86} Например, величина энтальпии протонирования комплексов типа [Fe(CO)₃(PAr₃)₂] (Ar = Ph, *p*-MeOC₆H₄) увеличивается с 14.1 до 16.2 ккал·моль⁻¹ при введении в трифенилфосфиновый лиганд *p*-MeO-заместителей (величины pK_a для этих лигандов равны 2.73 и 4.59 соответственно).²⁶⁹ Такая передача электронных эффектов делает проблематичным выбор между альтернативными механизмами на основании этого критерия и для данного класса лигандов.

Существенное влияние на формальный заряд металла могут оказывать непосредственно связанные с ним анионы. Измерения энтальпии протонирования комплексов с различными галогенидами²⁶⁹ дали парадоксальный результат: их основность возрастает в последовательности $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$, противоположной ожидаемой на основании их электроотрицательностей (но соответствующей средству этих анионов к протону в газовой фазе). К аналогичному выводу привело и детальное исследование металлоорганических комплексов типа *trans*-[(PPh₃)₂Pd(Ph)Hal] методами PCA, ЯМР ¹³C, ¹⁹F и ³¹P: средство галогенидов к палладию(II) в неполярных средах увеличивается в ряду $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^-$ (см.²⁷⁰). Эта «галогенидная аномалия» противоречит стандартным представлениям о большем средстве мягких оснований (здесь I^-) к таким мягким кислотам, как Pd(II). Предполагают, что для комплексов приведенного выше типа и для других соединений d⁸-металлов аномалию можно объяснить в рамках концепции отталкивания заполненных орбиталей (двухорбитальная четырехэлектронная дестабилизация).²⁷⁰ Возможно, определенный вклад может вносить и изменение соотношения σ - и π -донорных свойств анионов.²⁶⁹

Из исследований циклоплатинирования Р-донорных лигандов через координационные предшественники типа [Pt(HL)₂X₂] известно, что в случае фосфинов скорость реакции уменьшается в зависимости от природы галогенида в ряду $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$,^{85,86} тогда как при переходе к фосфитам порядок реакционной способности обращается ($\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$).^{143,144} На основании этих данных обычно предполагают, что реакции с фосфинами идут по нуклеофильному, а с фосфитами — по электрофильному механизму.¹⁷

Для координационных комплексов палладия(II) с фосфитами^{143,144} и фосфинами характерна одинаковая зависимость скорости реакции от природы анионов: $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ (см. раздел II.2.а).

Примеры аналогичной зависимости ($\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$) легкости циклопалладирования от природы галогенида можно найти и в процессах образования РСР-структур из дифосфинов (см. табл. 4 и раздел II.2.а). Так, металлизирование алифатического (в лиганде HL²⁷) и винильного фрагментов (в дифосфинах HL¹⁰ и HL⁴⁵) заметно затрудняется с заменой хлоридного палладирующего агента на бромидный и далее на иодидный.^{60,61}

На основании галогенидных эффектов можно было бы предположить одинаковый электрофильный механизм реакции циклопалладирования фосфитов и фосфинов. Однако, если считать, что общая скорость реакции определяется стадией активации связи C—H в координационных предшественниках сходной структуры, и учитывать повышение основности металлического центра в ряду $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$,²⁶⁹ то можно сделать вывод, что экспериментально наблюдаемый галогенидный эффект свидетельствует скорее о нуклеофильном поведении металла, чем об электрофильном. Альтернативным объяснением галогенидного эффекта может служить повышение трансвлияния галогенидов в последовательности $\text{Br}^- < \text{Cl}^-$,²⁷⁰ вследствие чего координационное место освобождается легче за счет ослабления связи с *транс*-лигандом.

Этот критерий также нельзя признать идеальным, так как электронные и стерические факторы могут по-разному влиять на механизм реакции в зависимости от природы Р-донорных лигандов. При меньших стерических требованиях лигандов (фосфиты обычно имеют меньшие толма-новские конусные углы^{95,107,271}) определяющую роль приобретают электронные эффекты, тогда как для объемистых фосфинов более важны стерические факторы. В этом случае объем галогенида и его свойства как уходящей группы становятся более важными и стадией, определяющей ско-

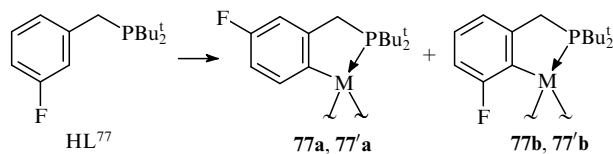
рость процесса, может быть диссоциация одного из лигандов с освобождением координационной вакансии.²⁷²

Из определения энтальпии протонирования комплексов металлов известно, что с появлением в координационной сфере гидридного лиганда основность металла резко возрастает: она может быть повышена на 20 ккал·моль⁻¹ по сравнению с характеристиками галогенидных аналогов.²⁶⁹ При циклопалладировании через гидридные интермедиаты зависимость скорости реакции от природы анионов противоположна: образование палладациклов из предшествующих типа $[PdH(X)(PBU_3)_2]$ ($X = Cl, Br, CF_3COO$) значительно ускоряется в ряду $CF_3COO^- < Cl^- < Br^-$.^{71, 171} Такая зависимость может служить указанием на нуклеофильный маршрут. Предполагают, что в этих реакциях возможно прямое внутримолекулярное элиминирование молекулы водорода (а не молекулы HX) из гидридного лиганда и одного из фосфиновых атомов водорода (вынужденно сближенного с металлом).⁷¹

Аналогичная зависимость от природы галогенидов наблюдалась в процессах межмолекулярной активации алифатических связей $C-H$ циклогексана комплексами типа $[Pd(PPh_3)_2Hal_2]$ (см.^{161, 162}). При этом были спектрально идентифицированы образующиеся в результате ОП гидридные частицы типа $[CuPd^{IV}(H)(PPh_3)_2Hal_2]$, которые далее через восстановительное элиминирование $HNaI$ превращаются в более стабильные комплексы $[CuPd^{II}(PPh_3)_2Hal]$.¹⁶² Предпочтительность такого маршрута в межмолекулярных процессах подтверждена также расчетами.^{229, 234}

Вероятность нуклеофильного пути должна возрастать и при циклометаллировании элементоорганическими реагентами со связями $Pd-R$ (см.¹⁴) (см. раздел II.2.6). То, что не удалось обнаружить гидридный интермедиат, содержащий $Pd(IV)$ (продукт ОП активируемой связи $C-H$), не исключает возможности такого маршрута, поскольку эти соединения обладают высокой реакционной способностью и должны легко подвергаться восстановительному элиминированию углеводорода.

Удобным критерием для оценки механизма может служить регионаправленность реакций субстратов с несколькими альтернативными участками.²³⁸ В химии циклопалладирования P -донорных лигандов известно лишь одно исследование такого типа — это анализ изомерного состава фосфаметаллациклов, образуемых m -фторбензилфосфином HL^{77} (см.²⁷²). При введении электроотрицательного заместителя (в данном случае фтора) в ароматическое кольцо электронная плотность в нем заметно уменьшается, особенно в *орто*-положениях, одно из которых и должно преимущественно подвергаться атаке нуклеофильного иона металла (например, Ir^I , Rh^I). Напротив, при электрофильном механизме предпочтительной должна быть атака связи $C-H$, находящейся в *пара*-положении к электроотрицательному заместителю; именно этот результат (образование исключительно *пара*-изомера **77a**) был получен в реакции фосфина HL^{77} с тетрафторопалладатом Na . При металлизации фосфинов соединениями электронообогащенных одновалентных иридия и родия образуются смеси *орто*- и *пара*-изомеров (*o*-**77'b** и *p*-**77'a**) в соотношении 4 : 1.²⁷²



$M = Pd$ (**77a**, 100%; **77b**, 0%); $M = Ir$ (**77'a**, 20%; **77'b**, 80%)

Косвенным свидетельством в пользу электрофильного механизма *орто*-палладирования других бензилфосфинов может служить ускорение процесса при введении в ароматическое кольцо лиганда электронодонорных заместителей.¹⁴ Так, для образования фосфаметаллацикла из бензиди-

трет-бутилфосфина (HL^{22}), незамещенного в ароматическом кольце, без содействия основания требуется длительное (5 сут) кипячение промежуточного хлоридного координационного комплекса в MeT .⁸² Если же ароматическое кольцо модифицировано краун-эфирным фрагментом (с донорными алкоксигруппами в положениях 3,4), реакция становится возможной даже при 20°C.¹¹³ Особенно эффективно введение электронодонорных заместителей в ароматическое кольцо стерически не перегруженных бензилфосфинов. Так, в течение длительного времени не удавалось осуществить *орто*-палладирование фосфина $PhCH_2PPh_2$ (HL^{36}),⁸² тогда как его 3,4-диметоксизамещенный аналог HL^{65} реагирует с почти количественным выходом (91% на стадии активации связи $C-H$).¹¹³

Предполагалось,²⁷² что заместители в ароматическом кольце бензилфосфинов также могут влиять на заряд и, следовательно, на реакционную способность металла; однако передача электронных эффектов через метиленовую группу представляется довольно проблематичной. Можно считать, что их влияние ограничивается в основном активируемой ароматической связью $C-H$.

По контрасту с реакциями циклопалладирования бензилфосфинов *орто*-палладирование фосфитов типа $4-RC_6H_4OP(OEt)_2$ ($R = MeO, Me, NO_2$) практически не зависит от электронных свойств *пара*-заместителя в ароматическом кольце: выходы продуктов на стадии активации связи $C-H$ в сравнимых условиях сохраняются неизменными (90–97%)⁵⁶ (см. табл. 1).

Можно предположить, что такая нечувствительность к природе заместителей в ароматическом кольце может быть связана с π -акцепторными свойствами фосфитов.^{51, 53} P -координация которых приводит к резкому понижению электронной плотности на металлическом центре, облегчая тем самым электрофильную атаку. Действительно, фосфиты $P(OPh)_3$ и $P(OTol-o)_3$ имеют очень низкую основность (pK_a составляют -2.00 и -1.83 соответственно⁵³). Данные для $P(CH_2Ph)_3$ недоступны, но из значений pK_a для $P(OPr^i)_3$ и $P(CH_2Pr^i)_3$, (4.08 и 7.97 соответственно⁵³) следует, что основность понижается на четыре порядка при замене метиленовой группы фосфина на атом кислорода в фосфитном лиганде. Напомним, что электрофильный механизм предполагается также и при циклоплатинировании фосфитов.^{17, 237}

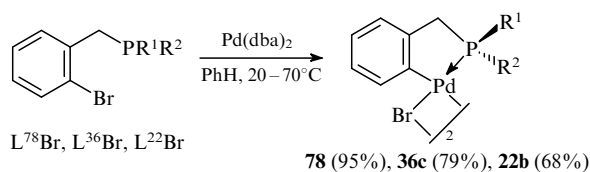
В заключение следует отметить, что механизмы реакций циклопалладирования P -донорных лигандов изучены явно недостаточно и дальнейшие исследования в этом направлении могут принести немало интересных результатов.

III. Синтез фосфаметаллациклов окислительным присоединением

Альтернативным способом создания фосфаметаллациклов может служить окислительное присоединение к нульвалентному палладию связи $C-Hal$ предварительно функционализированных субстратов. Этот метод менее привлекателен из-за необходимости синтеза последних, поэтому число публикаций в этой области ограничено.

Классический пример такого подхода — взаимодействие комплекса $Pd(dba)_2$ (dba — дибензилиденacetон) с *o*-бромбензилфосфинами (*o*- $BrC_6H_4CH_2$) PR^1R^2 , приводящее к ЦПК в виде μ -бромидных димеров.^{273, 274} В этом случае (в отличие от процессов прямой внутримолекулярной активации связей $C-H$) с ростом стерических требований P -донорного фрагмента лигандов $L^{78}Br$, $L^{36}Br$ и $L^{22}Br$ в ряду $PMePh$ ($\theta' = 96^\circ$)[†] $< PPh_2$ ($\theta' = 97^\circ$) $< PBU_3$ ($\theta' = 121^\circ$) выходы ЦПК уменьшаются от почти количественных до умеренных.²⁷³

[†] Здесь и далее величина θ' обозначает вклад в толмановский угол θ от фрагмента PR^1R^2 .

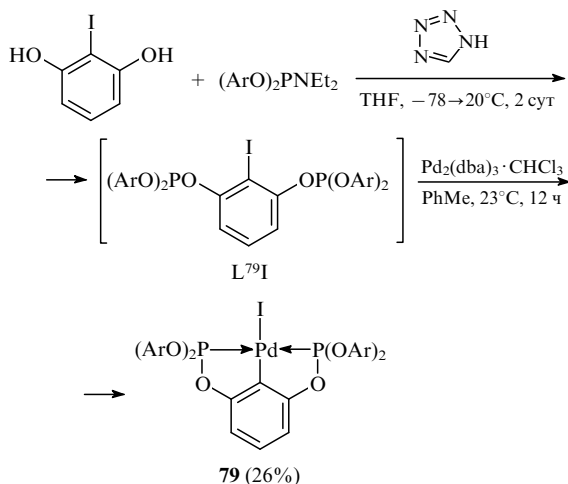


$R^1 = Me, R^2 = Ph$ ($L^{78}Br, 78$); $R^1 = R^2 = Ph$ ($L^{36}Br, 36c$);

$R^1 = R^2 = Bu^t$ ($L^{22}Br, 22b$).

Такой путь получения РС-палладациклов можно считать оправданным, если их синтез прямой активацией связи С—Н затруднен (μ -AcO-аналог комплекса **36c** получен с выходом ~20%) или вообще невозможен (например, в случае соединения **78**).^{114, 205}

Продуктивность метода, основанного на ОП, для создания РСР-структур оценить трудно ввиду ограниченности информации, но, скорее всего, она довольно низка. Так, при синтезе бис(фосфитного) комплекса **79** действием $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ на 2-иодированный лиганд $L^{79}I$ суммарный выход по нескольким стадиям (включая генерирование *in situ* лиганда из 2-иодрезорцина) составлял лишь 26%.²⁷⁵

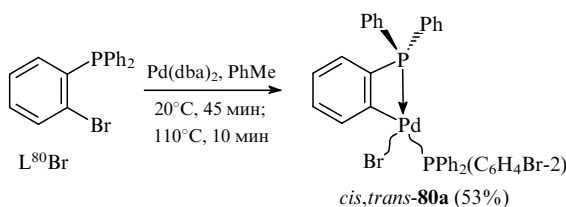


$Ar = 4-MeOC_6H_4$.

Еще менее эффективным этот подход оказался в применении к синтезу бромидного аналога РСР-комплекса **61a** на основе дифосфина $L^{61}Br$: выход на стадии собственно ОП составлял лишь 19%.¹⁶⁵

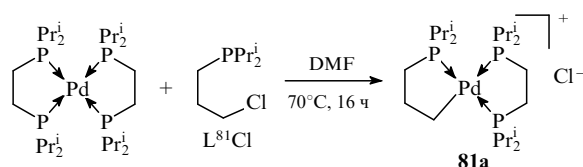
Редкий случай прямой активации связи С—Н трифенилфосфина с содействием фторид-ионов при циклоплатинировании описан в работе²⁷⁶. Подобный процесс образования четырехчленного РС-палладацикла предполагался ранее¹⁷⁰ в реакциях, катализируемых системой $Pd(0)-PPh_3$. Однако циклопалладированную структуру образующегося комплекса трудно считать установленной по следующим причинам: 1) слишком мягкие условия использовались при его встречном синтезе прямой активацией *o*-С—Н-связи в координационном комплексе $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ ($AcOLi$, DMF , $20^\circ C$); 2) выделенное соединение охарактеризовано лишь элементарным анализом и ИК-спектрами.

Стерически напряженный за счет аннелирования с фенильным кольцом четырехчленный РС-палладацикл удалось получить только через ОП к $Pd(0)$ *o*-бромзамещенного фосфина $L^{80}Br$; его структура подтверждена рентгеноструктурным исследованием аддукта *trans*-(P,P)-**80a**.²⁷⁷

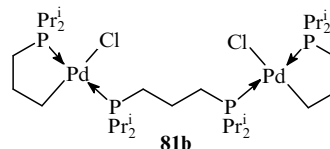


Свидетельством напряженности металаццикла **80a** служит тот факт, что в отсутствие избытка лиганда $L^{80}Br$ образуется макроциклическое тетраядерное соединение с мостиковыми (а не хелатированными) РС-лигандами — $[Pd(\mu-L^{80})(\mu-Br)]_4$, структура которого подтверждена методом РСА. Частицы двух типов, с μ - и η^2 -связанным лигандом $(L^{80})^-$, существуют в растворах в равновесии, положение которого можно регулировать варьированием вспомогательных монодентатных фосфинов: объемистые лиганды стабилизируют фосфалладацикл, тогда как в присутствии небольших по объему фосфинов (PMe_3 , PMe_2Ph) РС-палладацикл раскрывается с образованием би- или тетраядерных частиц.^{277, 278} При попытке оценить механизм реакции с помощью спектрального мониторинга было установлено лишь промежуточное образование координационного комплекса $[Pd(dba)(\kappa^1-L^{80}Br)_2]$.²⁷⁷

Возможности рассматриваемого в этом разделе метода не ограничены только реакциями ароматических связей $C(sp^2)-Hal$. Известен по меньшей мере один прецедент образования алифатического РС-палладацикла через окислительное присоединение связи $C(sp^3)-Cl$ γ -хлорпропилфосфина $L^{81}Cl$ к $Pd(0)$, стабилизированному 1,2-бис(диизопропилфосфино)этаном (*dippe*).²⁷⁹



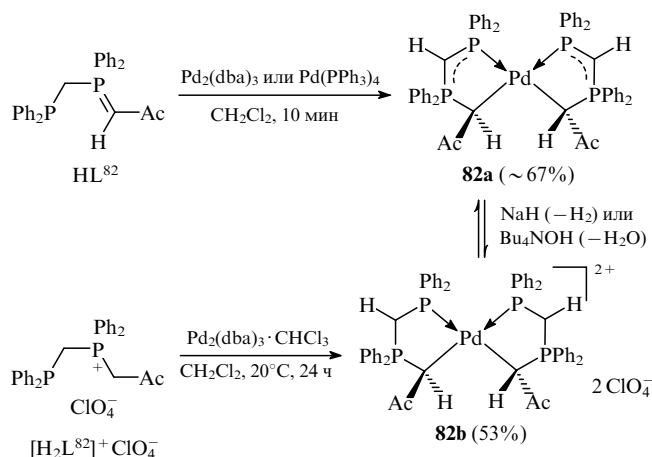
Первоначально соединение **81a** было обнаружено в качестве побочного продукта при попытке приготовления катализатора $[Pd^0(dippe)_2]$ ²⁸⁰ из 1,3-бис(диизопропилфосфино)пропана (*dippp*), загрязненного γ -хлорпропилфосфином $L^{81}Cl$. Структура выделенного при этом биядерного комплекса **81b** с мостиковым дифосфином была подтверждена методом РСА.



Авторы работы²⁷⁹ резонно полагают, что активации алифатической связи С—Cl способствует предварительная Р-координация субстрата с металлом, так как скорость межмолекулярного ОП бутилхлорида к тому же комплексу $Pd(0)$ на несколько порядков ниже (даже при избытке алкилгалогенида и при проведении реакции в более жестких условиях — при $100^\circ C$). Возможно, этот процесс дополнительно стимулируется объемистыми дифосфинами *dippp* и *dippe*.

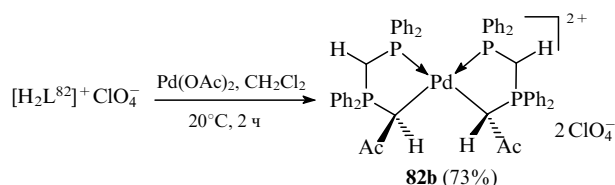
Таким образом, метод синтеза РС-комплексов (но не РСР) путем активации связей С—Hal палладием(0) достаточно эффективен, но к его недостаткам следует отнести необходимость предварительной функционализации фосфорсодержащего субстрата. Усложнения синтетических схем можно было бы избежать при условии прямой активации связи С—Н соединениями $Pd(0)$ (ср.²⁸¹).

Однако, по нашим сведениям, в химии комплексов нульвалентного палладия известен лишь один пример реакций такого сорта — это ОП к комплексам $Pd(0)$ α -стабилизированного фосфино-Р-ирида HL^{82} или его синтетического предшественника — фосфониевой соли $[H_2L^{82}]^+$ (см.²⁸²).



В обоих процессах образуются *цис*-бис(хелатные) комплексы и выделяется молекулярный водород, что подтверждено с помощью газовой хроматографии. Существенным отличием первой реакции является дополнительное депротонирование фосфино-Р-илидного лиганда в комплексе **82a** по сравнению с его формально нейтральным состоянием в образующемся по второй схеме аналоге **82b**. Полученные кристаллографически структурные характеристики *спиро*-комплекса **82a** подтверждают как метанидный характер фрагмента $\{\text{PC}(\text{H})\text{P}\}^-$ с центральным sp^2 -гибридизованным атомом углерода, так и значительную делокализацию электронной плотности в нем. Трансоидное расположение двух ацетильных групп при илидных атомах углерода (в аксиальных положениях по разные стороны от координационной плоскости) указывает на высокую диастереоселективность образования C^* -стереоцентров, которые закрепляются в одинаковых (*S,S*)- или (*R,R*)-конфигурациях.

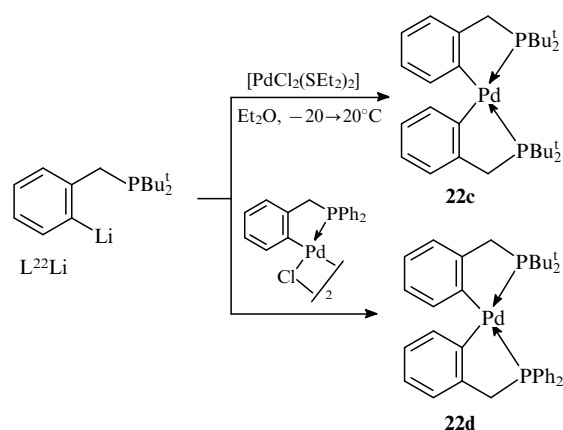
Истинный механизм этих превращений неизвестен, но грубая оценка реакционной способности двух используемых форм лиганда на основании выходов и длительности реакций показывает значительно более высокую активность в ОП свободного фосфино-Р-илида HL^{82} по сравнению с фосфониевой солью $[\text{H}_2\text{L}^{82}]^+ \text{ClO}_4^-$. Для сравнения отметим, что прямая активация связи $\text{C}-\text{H}$ в последнем лиганде под действием $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ с образованием комплекса **82b** более эффективна (выход 73%).²⁸²



IV. Переметаллирование

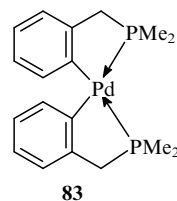
Переметаллирование литированных фосфинов координационными комплексами палладия(II) является уникальным способом получения фосфалладациклов в форме бис(хелатных) соединений *спиро*-структуры.^{16, 283, 284} Напомним, что при прямой внутримолекулярной активации связей $\text{C}-\text{H}$ РС-палладациклы образуются в виде μ -галогенидных или μ -карбоксилатных димеров или их моноядерных производных (см. раздел II и табл. 1).

Источником палладия(II) на стадии обмена металлов обычно служит координационный комплекс $[\text{PdCl}_2(\text{SEt}_2)_2]$ как, например, при синтезе *спиро*-комплекса **22c** из *орто*-литомированного лиганда HL^{22} (см. ^{283, 285}).



Введение в реакцию с литированными фосфинами стандартных μ -хлоридных димерных ЦПК открывает путь к несимметричным *спиро*-структурам как с одинаковыми (например, комплекс **22d**), так и с разными донорными атомами (Р и N; см. табл. 2).^{284, 286, 287} Предполагалось, что смешанно-лигандные бис(хелатные) соединения, содержащие как мягкие, так и жесткие донорные атомы при одном и том же металлическом центре, могут представлять интерес для катализа.²⁸⁷ Однако по нашим сведениям, оценка их потенциала в качестве (пре)катализаторов до сих пор не проводилась.

Обычно реакции данного типа идут в мягких условиях с достаточно высокими выходами (60–90%) и не требуют стерического стимулирования.^{283, 284} Так, именно этим методом удалось получить комплекс **83** с минимальными по объему донорными группами PMe_2 ,²⁸³ тогда как попытки прямой активации ароматической связи $\text{C}-\text{H}$ в диметилбензилфосфине (HL^{83} , $\theta = 134^\circ$) были безуспешными.²⁸⁸

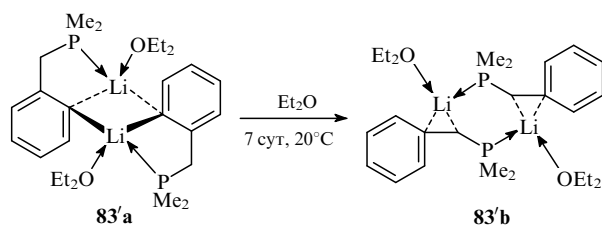


Практическая ценность таких бис(хелатных) РС-комплексов повышается за счет того, что они могут быть легко и с высоким выходом превращены в стандартные димерные ЦПК с галогенидными или ацетатными мостиками.

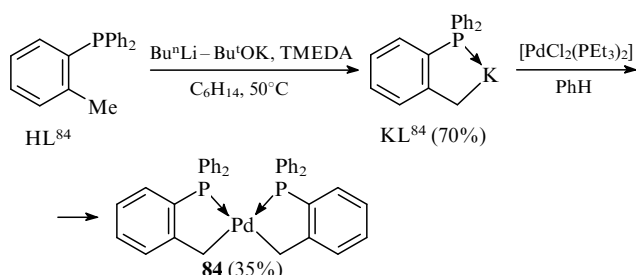
В этой версии переметаллирование применялось только к третичным бензилфосфинам, и здесь основную проблему представляет получение *орто*-литомированных лигандов. По контрасту с третичными бензиламинами, для которых при отсутствии стерических противопоказаний^{289, 290} возможна и широко применяется прямая активация связи $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{H}$ фенольного кольца,^{291–295} для их фосфорных аналогов прямое *орто*-литомирование оказалось невозможным.^{296, 297} Поэтому стандартным способом синтеза *орто*-литомированных бензилфосфинов является обмен брома на литий,^{298, 299} что требует предварительной *орто*-функционализации фосфина. Однако и в этом случае реакции *орто*-галогенированных бензилфосфинов с литийорганическими реагентами могут осложняться по меньшей мере двумя побочными процессами: α -металлированием и нуклеофильным замещением по атому фосфора (в зависимости от природы Р-заместителей, галогенида и условий реакции).^{298, 300} Так, *о*-хлорбензилфосфины металлируются преимущественно по α -бензильному положению, тогда как атом брома в *орто*-положении ароматического кольца в определенных условиях почти количественно обменивается на литий.^{300–302} Иллюстрацией

склонности к α -литомированию может служить замещение α -бензильных протонов у всех трех бензильных групп фосфониевой соли $[\text{PhP}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]\text{Cl}$ в реакции с BuLi .³⁰³

Детальное исследование поведения двух *орто*-литомированных бензилфосфинов $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Li}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) показало, что в донорных растворителях или в присутствии N,N,N',N' -тетраметилэтан-1,2-диамина (TMEDA) они легко изомеризуются в соответствующие термодинамически более стабильные α -литомированные производные за счет 1,3-миграции протона. Структура двух изомерных продуктов литиирования диметилбензилфосфина, **83'a** и **83'b**, подтверждена методом PCA.²⁹⁹

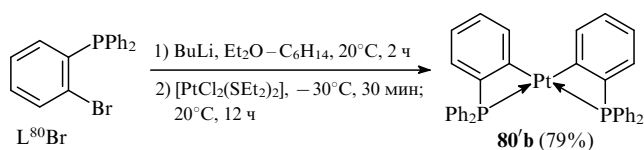


Для синтеза *спиро*-комплексов со связью $\text{C}(\text{sp}^3) - \text{Pd}$ из *о*-толилфосфинов был предложен альтернативный путь через калиевую соль лиганда (например, HL^{84} , см.^{304, 305}). К его несомненным преимуществам следует отнести возможность прямого металлирования *о*-метильной группы толильного заместителя. В качестве реагента используют бутиллитий в присутствии TMEDA и примерно эквимольного количества *трет*-бутоксид калия.



Предполагают,³⁰⁵ что успех металлирования определяется обменом между двумя реагентами — Bu^nOK и Bu^nLi , приводящим к образованию бутилкалиевых частиц. При использовании Bu^nONa выходы снижаются до 40%, а в присутствии Bu^nOLi металлирование вообще не идет.³⁰⁵ Для получения PC-палладациклов используют координационные комплексы $\text{trans}[\text{PdQ}_2\text{Cl}_2]$ ($\text{Q} = \text{PEt}_3, \text{SEt}_2$). Такой выбор определяется хорошей растворимостью этих реагентов, летучестью вспомогательных лигандов Q и их индифферентностью к металлированным лигандам KL. К сожалению, выход полученного этим методом комплекса **84** не превышал 35%.

Все приведенные выше примеры относятся к получению пятичленных PC-палладациклов. Недавно появилось сообщение³⁰⁶ о синтезе этим методом *цис-спиро*-комплекса платины(II) **80'b** с двумя четырехчленными PC-металлациклами на основе *орто*-бромированного трифенилфосфина L^{80}Br .

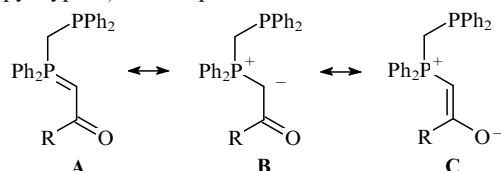


Следует отметить, что большинство бис(хелатных) *спиро*-комплексов как PC-, так и NC-типа³⁰⁷ образуется в виде *цис*-изомеров, что объясняется эффектом «антисимбиоза»³⁰⁸ в комплексах переходных металлов *транс*-рас-

положение двух «мягких» донорных атомов значительно дестабилизирует систему. Однако в случае смешанно-лигандных комплексов с различными донорными атомами в двух металлациклах (например, PC- и NC-типа) возможно образование и *транс*-изомера, причем соотношение изомеров зависит от последовательности замыкания металлациклов.²⁸⁴

V. P,C-Хелатирование фосфинофосфорилидов

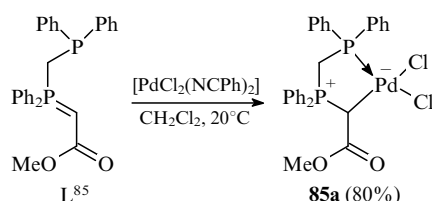
Для координационной химии α -стабилизированных P-илидов характерна предпочтительность C-связывания с мягкими металлами, к которым принадлежат палладий и платина.³⁰⁹ Функционализация таких P-илидов дополнительным фосфиновым фрагментом открывает новый путь к замыканию фосфалладациклов путем простого хелатирования. Принципиальным отличием фосфино-P-илидов от других классов рассматриваемых в данном обзоре лигандов является их цвиттер-ионный характер, обеспечивающий *квази*-карбанионные свойства илтидного атома углерода (структура B) еще до реакции с металлом.^{309, 310}



Присутствие в молекуле P-илида электроноакцепторного заместителя (в частности, кетогруппы) приводит к частичной делокализации отрицательного заряда илтидного углерода с участием карбонильного кислорода (структура C), что делает лиганды этого класса достаточно стабильными в свободном состоянии и удобными в работе. Отрицательным следствием подобной α -стабилизации оказывается некоторое понижение нуклеофильности илтидного углерода, однако его *квази*-карбанионный характер сохраняется в достаточной мере, чтобы сделать возможным прямое эффективное связывание с мягкими переходными металлами. За счет наличия в таких структурах дополнительной фосфиновой группы процесс образования PC-палладацикла сводится к простому хелатированию цвиттер-ионного лиганда с соединениями $\text{Pd}(\text{II})$ без активации связи C—H или депротонирования. Из результатов PCA комплексов данного класса^{282, 311–314} очевидно, что в электронную структуру PC-связанных фосфино-P-илидов основной вклад вносит биполярная каноническая форма B, тогда как в свободных лигандах преобладает форма C.

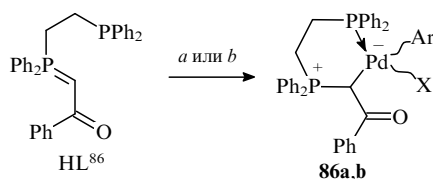
Фосфино-P-илидные лиганды легко доступны; их получают простой конденсацией дифосфина, 1,1-бис(дифенилфосфино)метана (dppm) или dppre с соответствующим α -галогензамещенным карбонильным соединением типа $\text{HalCH}_2\text{C}(\text{O})\text{R}$ с последующим депротонированием промежуточной фосфино-фосфониевой соли.^{310, 315}

Для получения циклопалладированных производных фосфино-P-илидов используют как предварительно выделенные илтидные лиганды, так и их предшественники — фосфониевые соли (см. табл. 3). Иллюстрацией первого метода может служить синтез простейшего монокхелатного дихлоридного комплекса **85a** взаимодействием фосфино-P-илида L^{85} с бензонитрильным реагентом.



Реакция идет в мягких условиях и с высокими выходами ^{315–317} практически независимо от размеров образующегося металацикла (пяти- или шестичленного) и природы заместителя R в карбонильном фрагменте (R = Ph, Me, MeO, EtO). Монохелатные P-илидные комплексы этого типа устойчивы к окислению и термически стабильны, причем устойчивость соединений с пятичленными PC-циклами выше, чем с шестичленными и зависит от природы заместителя R в карбонильном фрагменте (Ph > Me > MeO).³¹⁷

Тот же принцип простого хелатирования фосфино-P-илидов применим к синтезу моно- и диарильных комплексов **86a** и **86b**.³¹⁸ В качестве реагентов здесь используют соответствующие биядерные комплексы $[\{ArPd(\mu-Hal)(THT)\}_2]$ (THT — тетрагидротиофен) или $[Bu_4N]_2[\{Ar_2Pd(\mu-Hal)\}_2]$. И в этом случае реакции идут в мягких условиях с вполне удовлетворительными выходами (60–80%).



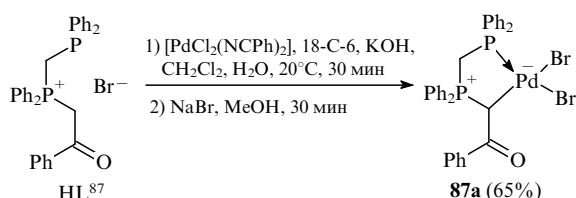
X = Cl, Ar = C₆Cl₅ (**86a**); X = Ar = C₆F₅ (**86b**);

a) $[\{Pd(\mu-Cl)(C_6Cl_5)(THT)\}_2]$, PhH, 20°C, 20 мин, 69%;

b) $(Bu_4N)_2[\{Pd(\mu-Cl)(C_6F_5)_2\}_2]$, Me₂CO, 20°C, 30 мин, 57%.

Несимметричные моноариллированные соединения, подобные **86a**, образуются в виде смесей *транс*-C,C-/и*сис*-C,C-изомеров в соотношениях от 10:1 до 2:1.³¹⁸

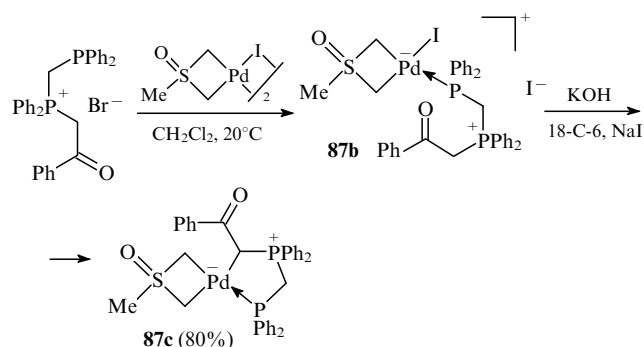
Синтез циклопалладированных производных фосфино-P-илидов из соответствующих фосфониевых солей $[HL]^+X^-$ реально тоже сводится к прямому хелатированию, так как он предполагает генерирование P-илидного лиганда *in situ* путем депротонирования фосфониевого предшественника основанием. Поскольку обычно используют фосфонийбромиды и вводят дополнительное количество бромид-ионов, то фосфалладациклы получают в виде дибромидных комплексов (например, **87a**).³¹³



18-C-6 — 18-краун-6-эфир.

Проблема растворимости решается путем проведения реакции в двухфазной системе с введением 18-краун-6-эфира (0.2 экв.) в качестве катализатора межфазного переноса. Определенным преимуществом можно считать возможность использования более дешевых реагентов, например Na₂PdCl₄. Однако при всех условиях (включая эксперименты без краун-эфира) выход дибромидного комплекса **87a** оставался умеренным (60–65%).

Методология межфазного переноса применялась также для получения своеобразных *спиро*-комплексов, в которых металл входит одновременно в состав пяти- или шестичленного P-илидного фосфалладацикла и четырехчленного C,C-металацикла, образованного дианионным бис-S-илидом.³¹³ В этом случае PC-палладацикл (например, в комплексе **87c**) образуется в двухстадийном процессе через промежуточную монодентатную P-координацию катионного лиганда $[HL^{87}]^+$ с S-илидным реагентом с последующим депротонированием под действием основания в присутствии краун-эфира.

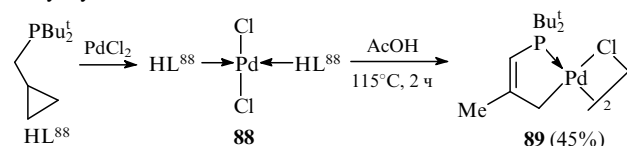


Хотя выходы *спиро*-комплексов, подобных **87c**, обычно достаточно высоки (60–80%), но и здесь влияние краун-эфира несущественно: пятичленные PC-палладациклы замыкаются не только в отсутствие катализатора межфазного переноса, но даже и без основания — за счет активации связи C–H палладием. Структура комплекса **87c** подтверждена методом РСА.³¹³

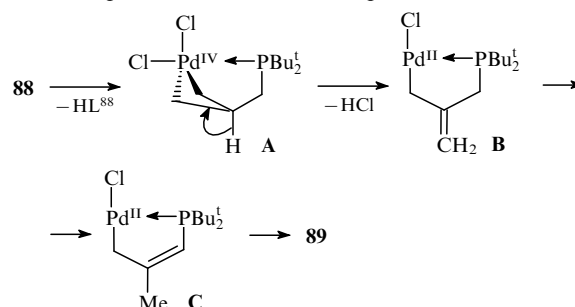
VI. Другие пути образования фосфалладациклов

В этом разделе представлен ряд нестандартных превращений, приводящих к образованию PC- или PCP-палладациклов за счет активации связей C–C, C=P, C–F или C–O; в этих процессах новый лиганд создается на металлической матрице.

Ключевой стадией превращения циклопропилметилфосфина HL⁸⁸ в димер **89** является активация связи C–C напряженного циклопропанового кольца в координационном комплексе *trans*-[PdCl₂(HL⁸⁸)₂] (**88**) при его термоллизе в ледяной уксусной кислоте.³¹⁹



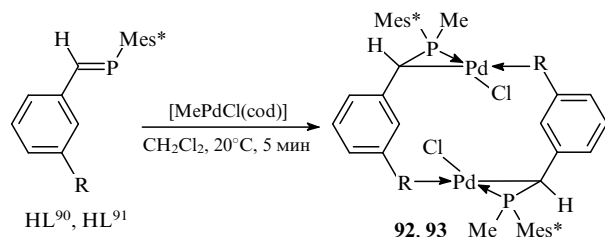
Предполагают,³¹⁹ что лиганд HL⁸⁸ превращается в димер **89** по стандартной для химии циклопропанов схеме.



После отщепления одного из фосфиновых лигандов от предшественника **88** происходит активация связи C–C трехчленного цикла в координационно ненасыщенной частице $[PdCl_2(HL^{88})]$. β-Элиминирование протона из интермедиата **A** приводит к фосфалладациклу **B** с двойной связью в *экзо*-положении, который затем изомеризуется через 1,3-гидридный сдвиг в PC-палладацикл **C** с *эндо*-двойной связью. Последний далее димеризуется в комплекс **89**.³¹⁹

Аналогичный процесс происходит и на платиновом(II) центре,³²⁰ тогда как в реакциях фосфина HL⁸⁸ с иридием(I)³²¹ и ди-*трет*-бутил(циклобутилметил)фосфина с платиновой(II)³²¹ активации подвергается связь C–H малого цикла, который сохраняется в конечном продукте.

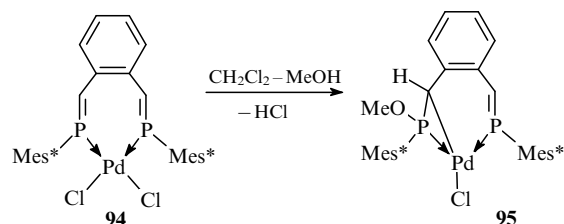
Необычные результаты были получены при исследовании реакции фосфалкеновых лигандов HL^{90} и HL^{91} с металлоорганическим реагентом $[MePd(cod)Cl]$.³²² Несмотря на то, что циклометаллированные производные фосфалкенов как РС-,^{117, 323} так и РСР-типа^{117, 125, 127} известны (см. табл. 1 и 4), в этих реакциях вместо ожидаемых ЦПК РС- или РСН-типа с оптимальными пятичленными металациклами или координационные комплексы с Р-моно- или Р,N-бидентатными лигандами обнаружено образование трехчленных РС-палладациклов в чрезвычайно мягких условиях. Так, фосфалкены HL^{90} и HL^{91} с N-донорными заместителями R образуют с высокими выходами макроциклические биядерные комплексы **92** и **93**.



R = 2-Py (HL^{90} , **92**, 90%); R = CH=NPh (HL^{91} , **93**, 71%).

Авторы работы³²² полагают, что данный процесс включает карбопалладирование связи C=P исходного лиганда, т.е. формальное присоединение фрагмента Pd—Me к двойной связи C=P. Регионаправленность реакции соответствует поляризации этой связи ($C^{\delta-} = P^{\delta+}$), обусловленной большей электроотрицательностью атома углерода (2.5) по сравнению с атомом фосфора (2.1) (см.³²⁴): квази-карбанионная метильная группа атакует атом фосфора, а металл — атом углерода. Хотя авторы не обсуждают стереохимию этого процесса, в котором возникает два стереоцентра (C^* и P^*), но присутствие только одного сигнала в спектре ЯМР ^{31}P и одного набора сигналов в спектре ЯМР 1H позволяет предположить, что реакция идет с высокой диастереоселективностью. В случае димера **92** это подтверждено и результатами PCA: кристалл содержит только энантиомерные трехчленные РС-палладациклы (SC_{CP} - и RC_{SP} -конфигурации).³²² Следует отметить, что несмотря на напряженность таких структур, известны трехчленные палладациклы и с другими гетероатомами, например CS- (см.^{325, 326}) и CO-типа.³²⁷

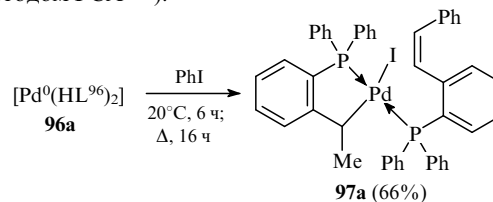
Несимметричные бициклические РСР-структуры (например, **95**) с анелированными трех- и шестичленными РС-палладациклами и двумя химически различными Р-донорными центрами (дифосфалкеновым и фосфинитным) образуются в реакции координационного комплекса **94** со спиртами. Региохимия этого процесса также определяется инвертированной полярностью связи $C^{\delta-} = P^{\delta+}$ (по сравнению с полярностью связи C=N): нуклеофильная атака спиртов ROH осуществляется региоселективно только по атому $P^{\delta+}$. Эта реакция также диастереоселективна: в результате формального *син*-присоединения спирта возникают два стереоцентра одинаковой конфигурации, (SC_{CP}) или (RC_{CP}).³²⁸



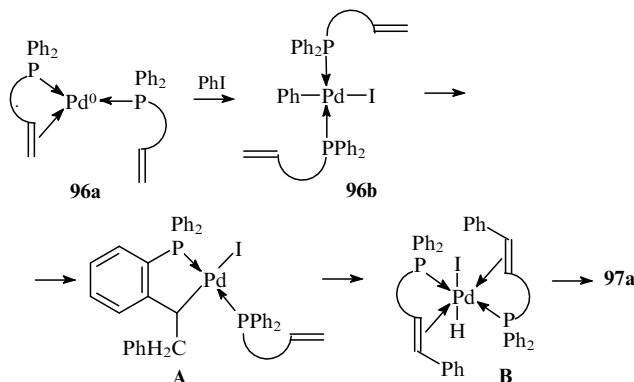
Следует отметить, что напряженные трехчленные РС-металлациклы встречаются и в структурах с другими металлами: Ru,^{329, 330} Os,^{331, 332} W,³³³ Ta³³⁴ и др.

Образование РС-палладацикла при взаимодействии иодбензола и комплекса Pd(0) с (2-винилфенил)дифенилфосфиновым лигандом HL^{96} основано на сложной цепи

превращений, приводящих в конечном итоге к модификации исходного лиганда (структура аддукта **97a** подтверждена методом PCA³³⁵).



Предполагают, что процесс начинается с ОП PhI к исходному комплексу **96a** с образованием аддукта **96b**, что представляется вполне резонным, если учесть координационную ненасыщенность 16-электронных частиц. Миграция связанной с металлом Ph-группы к винильному фрагменту монодентатно Р-координированного лиганда HL^{96} в интермедиате **96b** приводит к образованию нового фенилированного фосфина HL^{97} (за счет превращения, аналогичного реакции Хека). Далее лиганд HL^{97} замыкается в пятичленный РС-палладацикл в форме аддукта **A** с исходным фосфином HL^{96} .

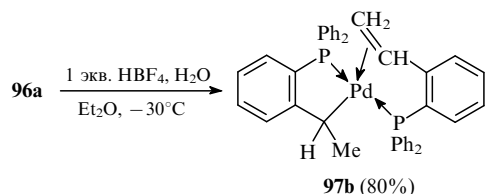


Последующие стадии включают β -элиминирование водорода из σ -связанной алкильной группы в интермедиате **A** с образованием гидридного производного Pd(IV) **B** и присоединение гидрида к связанному с металлом (или лишь пространственно сближенному с ним) олефиновому фрагменту на последней стадии.³³⁵

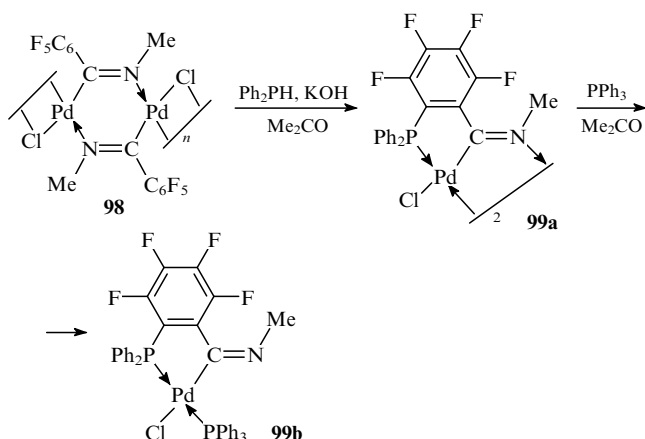
Аналогичный ЦПК образуется и в реакции комплекса **96a** с бромбензолом, тогда как хлорбензол неактивен в этом процессе. Понижение реакционной способности арилгалогенидов в последовательности $PhI \geq PhBr \gg PhCl$ типично для катализируемых палладием процессов кросс-сочетания³³⁶ и предполагает определяющую роль стадии ОП арилгалогенида.

При рентгеноструктурном исследовании исходного комплекса **96a** был обнаружен укороченный контакт Pd(0) с α -водородом некоординированной винильной группы фосфина HL^{96} (расстояние Pd...H равно 2.46 Å,³⁴ что существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов, равной 3.1 Å (см.²²⁰)). Аттрактивный характер этого взаимодействия кажется очевидным как из смещения атома палладия в сторону α -винильного водорода на 0.22 Å, так и из реальной возможности для монодентатно связанного фосфина избежать таких контактов за счет вращения относительно связей Р—С. Подобные взаимодействия обычно рассматриваются как промежуточный этап в процессах активации связей C—H.^{261, 262} Более того, исследование температурной зависимости спектров ЯМР ^{31}P комплекса **96a** показали, что в растворах он существует в равновесии с двухкоординированными частицами $[Pd(\kappa^1-HL^{96})_2]$ с преобладанием последних. Следовательно, реальное состояние комплекса **96a** приближается к 14-электронному, и такая координационная ненасыщенность должна эффективно стимулировать процессы ОП. Действительно, обработка комплекса **96a** эквимолярным количеством водной HBF_4 в низкотемпературном

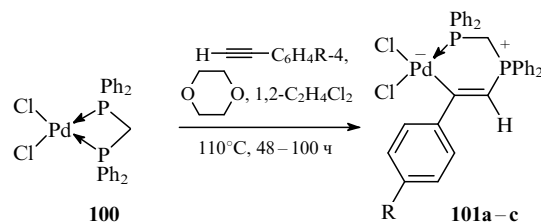
режиме приводит к катионному ЦПК **97b**, стабилизированному $\eta^2:k^1$ -координацией неметаллированного фосфина HL⁹⁶ (см.³⁴).



Еще один нестандартный путь образования PC-палладацикла был обнаружен при исследовании реакций полиядерного μ -иминоидного комплекса **98** с фосфидами.³³⁷ Здесь новый фосфиновый лиганд образуется за счет активации связи C—F арильной группы C₆F₅. Предполагают, что *орто*-направленность атаки нуклеофила (Ph₂P[−]) обусловлена содействием металлического центра. Продукт этой реакции — димерный комплекс **99a** — отличается от ранее рассмотренных аналогов тем, что мостиковую функцию в нем выполняют не галогенид-анионы, а N-донорные атомы C-металлированного альдимины (L⁹⁹)[−]. Димер **99a** легко дает моноядерные аддукты (например, комплекс **99b**) при взаимодействии с вспомогательными лигандами. Исходное соединение **98** является продуктом внедрения MeNC в связь Pd—Ag металлоорганического реагента [Pd(C₆F₅)₂(CNMe)₂] при его взаимодействии с [PdCl₂(NCPh)₂].³³⁸



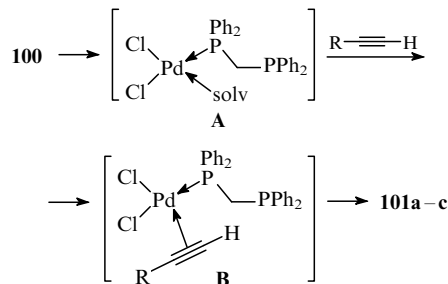
Образование связи P—C лежит в основе необычного маршрута превращения метиленидифосфина (dppm) в алкенил-фосфорилидные лиганды на палладиевой(II) матрице.³³⁹ Исходным субстратом в этом случае служит координационный комплекс **100** (см.³⁴⁰) с P,P-хелатированным дифосфином. При его длительном термоллизе в присутствии избытка терминального алкина образуются комплексы **101a–c** с цвиттер-ионными фосфонийалкенил-P-илидными лигандами, обладающие чрезвычайно высокой стабильностью (термической, окислительной и гидролитической).



R = NMe₂ (**101a**, 31%), Ph (**101b**, 49%), NO₂ (**101c**, 73%).

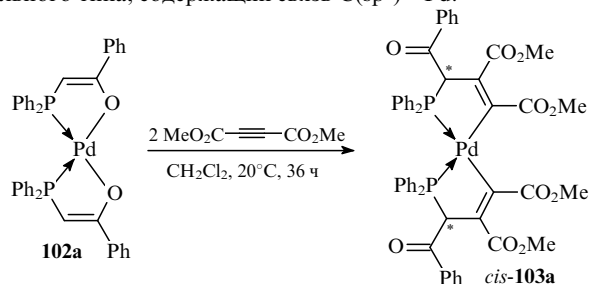
Реакции этого типа региоспецифичны: связь Pd—C образуется только с концевым атомом углерода монозамещенного алкина. Такая регионаправленность предположительно связана со значительной стерической загруженностью реагирующего P-донорного атома дифосфина при относи-

тельно слабо экранированном металлическом центре (дизамещенные алкины не удается ввести в этот процесс). Хотя формально эта реакция выглядит как внедрение алкина в связь Pd←P, авторами предложен более реальный механизм, включающий: 1) сольволитическое дехелатирование дифосфина в комплексе **100** с образованием координационно ненасыщенной частицы **A**; 2) η^2 -связывание алкина с металлом на освободившемся координационном месте; 3) нуклеофильную атаку свободной группы PPh₂ монодентатного дифосфина в интермедиате **B** на π -координированный алкин.



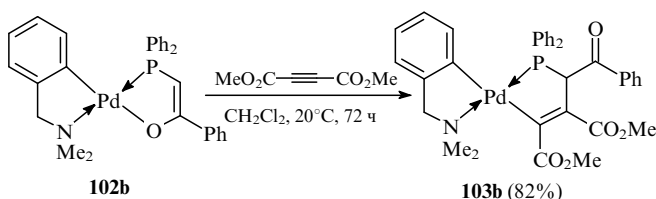
Ряд экспериментальных наблюдений согласуется с этой схемой. Во-первых, процесс реализуется только в комплексе с dppm, образующим напряженное (и следовательно, нестабильное) четырехчленное хелатное кольцо.³⁴¹ Подобное превращение оказалось невозможным для аналогичного комплекса [PdCl₂(dpppe)] с дифосфином, образующим стабильный пятичленный хелатный цикл. Во-вторых, успех этого превращения сильно зависит от координирующей способности используемых растворителей, которая важна для дехелатирования дифосфина: реакция идет только в присутствии диоксана. В-третьих, координация алкинов с металлом должна сделать их более восприимчивыми к нуклеофильной атаке. С этим согласуется закономерное увеличение реакционной способности алкинов типа 4-RC₆H₄C≡CH с введением в ароматическое кольцо электроноакцепторных заместителей R (Me₂N < H < NO₂) (выходы комплексов **101a–c** в этом ряду увеличиваются).³³⁹ Аналогичный процесс оказался возможным и для комплексов платины(II) с dppm.³⁴²

Алкенильные фосфаметаллациклы могут быть сконструированы и из анионных P,O-хелатированных с палладием β -фосфиноенолятов за счет образования новой связи C—C.^{343–345} Специфическая реакционная способность лигандов типа R₂PCH=C(R²)O[−] обусловлена высокой нуклеофильностью соседнего с фосфором атома углерода. Эксперименты проводились со *спиро*-комплексами фосфиноенолятов двух типов: с симметричным координационным бис(хелатным) соединением **102a** и с его смешаннолигандным аналогом **102b**, содержащим CN-металлацикл.³⁴⁶ При взаимодействии бис(хелата) **102a** с диметилацетилендикарбоксилатом образуется *спиро*-комплекс *cis*-**103a** алкенильного типа, содержащий связь C(sp²)—Pd.^{343, 344}

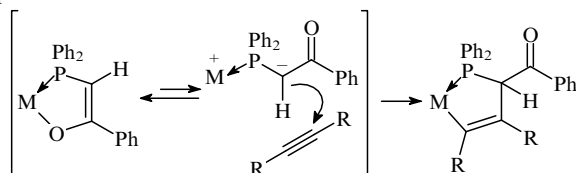


Стереоселективность этого процесса, в котором возникает C*-стереоцентр в каждом из металациклов, невелика: комплекс **103a** образуется в виде смеси двух диастереомеров (3:1) одинаковой геометрической *цис*-P,P-конфигурации, из которой доминирующая *мезо*-форма выделена раскристаллизацией и охарактеризована кристаллографически.³⁴³

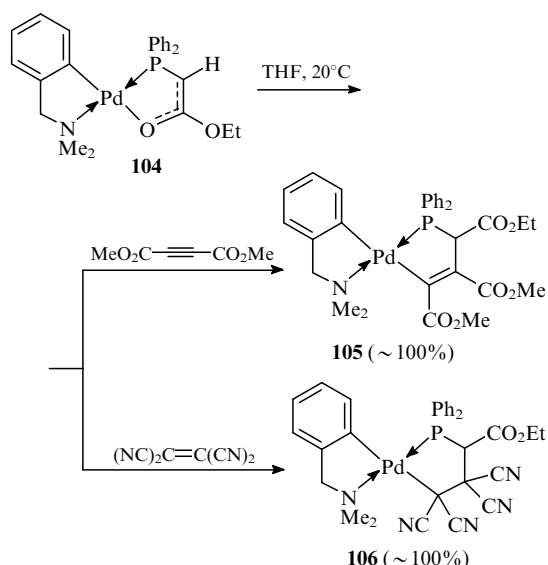
Тот же фосфалладацикл в составе смешаннолигандного *спиро*-комплекса **103b** образуется в реакции с алкином фосфиноенолята, Р,О-хелатированного с бензиламинатным CN-палладациклом (**102b**).^{344, 345}



Механизм С—С-сочетания енолятного фрагмента Р,О-связанного лиганда с тройной связью алкина не исследовали. Активирующая роль металлического центра очевидна из зависимости реакционной способности комплексов от природы металла ($\text{Ni} > \text{Pd} > \text{Pt}$). Предполагают возможность активации β -фосфиноенолята к нуклеофильной атаке за счет его дехелатирования и таутомеризации в кетоформу $\text{M}^+ \leftarrow \text{PPh}_2\text{CH}=\text{C}(=\text{O})\text{Ph}$, в которой α -углерод при атоме фосфора имеет более выраженный карбанионный характер.^{343–345}



Это предположение кажется вполне резонным из общих соображений: связь Pd—О «мягкого» металла с «жестким» донорным атомом кислорода не может быть прочной. Косвенным свидетельством в пользу диссоциативной схемы может служить резкое ускорение процесса при его проведении в хорошо координирующемся растворителе. Так, комплекс **104** с модифицированным Р,О-лигандом мгновенно реагирует с диметилацетилендикарбоксилатом с образованием *спиро*-комплекса **105** в ТГФ.³⁴⁵ тогда как для завершения подобной реакции с участием комплекса **102b** в дихлорметане необходимо 72 ч.³⁴⁴

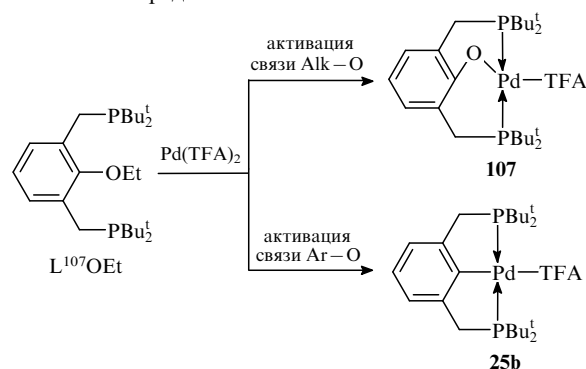


Реакция комплекса **104** с электронодефицитным алкеном (тетрацианоэтиленом) приводит к фосфалладациклу **106** алкильного типа со связью $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—Pd}$, структура которого подтверждена методом РСА.³⁴⁵

По контрасту с гомолептическими *спиро*-комплексами типа **103a**, которые образуются в виде *цис*-С,С-изомеров (но полностью изомеризуются в термодинамически более стабильную *транс*-форму при длительном нагревании),³⁴⁴

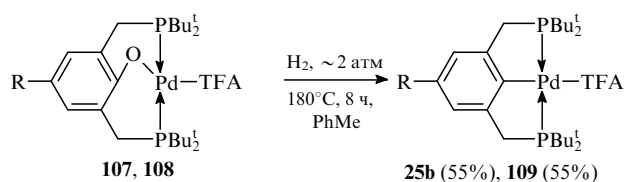
их смешаннолигандные аналоги **103b**, **105** и **106** имеют изначально *транс*-С,С-геометрию, что противоречит концепции «антисимбиоза»,³⁰⁸ по которой *транс*-расположение двух мягких донорных атомов при мягком металлическом центре дестабилизирует систему.

Достаточно необычным представляется разработанный Мильштейном^{151, 347} метод синтеза РСР-структур из производных 2,6-бис(фосфинометил)фенолов, если учитывать высокую прочность связей Ag—O . Хотя это превращение легко реализуется на родиевых(I) центрах, Pd(II) в сходных условиях предпочтительно атакует более слабую связь ArO—Alk с образованием феноксикомплексов (структура одного из них подтверждена методом РСА).¹⁵¹ Удивительно также влияние минимальной модификации алкильной группы в эфире фенола на направление реакции с трифтороацетатом палладия(II). Если в случае метилового эфира L^{107}OMe никаких признаков циклопалладирования обнаружено не было, то с этилзамещенным аналогом L^{107}OEt Pd(TFA)₂ реагирует уже по двум конкурирующим направлениям с образованием продуктов формального внедрения металла в связи ArO—Alk (**107**) и Ar—OAlk (**25b**) в кинетически контролируемом соотношении 9 : 1, т.е. первое направление остается предпочтительным.¹⁵¹



Различия в поведении аналогичных субстратов, L^{107}OMe и L^{107}OEt , авторы работы¹⁵¹ связывают со стерическими эффектами. Поскольку постулированный ими механизм образования феноксикомплекса **107** включает $\text{S}_{\text{N}}2$ -атаку аниона (здесь это CF_3CO_2^-) на алкильную группу эфира, то с заменой MeO-группы на EtO-группу нуклеофильная атака на α -атом углерода становится стерически более затрудненной, что и открывает возможность конкурентного циклопалладирования.

Доминирующие в этих процессах POP-фенолятные комплексы **107**, **108** могут быть превращены в циклометаллированные РСР-структуры **25b** и **109** длительным термоллизом в атмосфере водорода, приводящим к активации связи Ag—O .¹⁵¹



R = H (**107**, **25b**), Me (**108**, **109**).

Предполагают, что механизм этого процесса включает раскрытие σ -связи ArO—Pd под действием избытка водорода, а образующийся при этом фенол ArOH участвует далее в двух конкурирующих реакциях: обратимой активации связи O—H и необратимой активации связи Ag—O ; последняя из них и приводит к замыканию фосфалладациклов. При всей необычности этого процесса гидродезоксигенирования, он не представляет препаративного интереса ввиду доступности подобных структур через прямую активацию связей C—H в мягких условиях (см. табл. 4).

VII. Приложение

Таблица 1. Фосфаллаладицилы PC-типа.

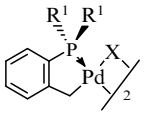
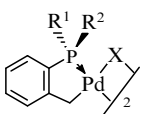
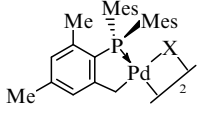
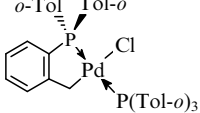
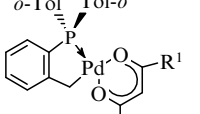
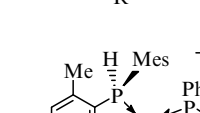
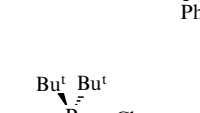
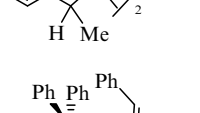
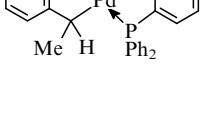
Комплекс ^a	Номер соединения	X	R ¹	R ²	Реагенты и условия реакции	Выход, ^b %	Ссылки
<i>PC-Комплексы со связью C(sp³)—Pd</i>							
	29a ^c	AcO	<i>o</i> -Tol		1) Pd(OAc) ₂ –P(Tol- <i>o</i>) ₃ (1 : 1.3), PhMe, 50°C, 3 мин 2) Pd(OAc) ₂ –P(Tol- <i>o</i>) ₃ (1 : 1), Me ₂ CO, Δ, 1 ч	93 79	8 ^c , 10 148
	29d	TFA	<i>o</i> -Tol		Pd(TFA) ₂ –P(Tol- <i>o</i>) ₃ , PhMe, 20°C, 6 ч	—	348
	29e ^c	I	<i>o</i> -Tol		Pd(OAc) ₂ –P(Tol- <i>o</i>) ₃ , Et ₃ N, ArI, диен	—	349, 350 ^c
	21a	Cl	Bu ^t		a) Na ₂ PdCl ₄ –P(Tol- <i>o</i>) ₂ Bu ^t (1 : 2), MeOH, –6°C, 45 мин; b) Na ₂ PdCl ₄ (1 экв.), EtOH–MeOH, Δ, 5 мин	76 ^d (90)	81
	21b	AcO	Bu ^t		Pd(OAc) ₂ –P(Tol- <i>o</i>) ₂ Bu ^t (1 : 1), PhMe, 20°C, 6 ч	90	10
	32	AcO	Cy		Pd(OAc) ₂ –P(Tol- <i>o</i>) ₂ Cy ₂ (1 : 1), PhMe, 20°C, 12 ч	41	10
	30a ^c	AcO	<i>o</i> -Tol	Bu ^t	Pd(OAc) ₂ –P(Tol- <i>o</i>) ₂ Bu ^t (1 : 1), PhMe, 60°C, 5 мин	94	10, 147 ^c
	30b	Cl	<i>o</i> -Tol	Bu ^t	1) Na ₂ PdCl ₄ –P(Tol- <i>o</i>) ₂ Bu ^t (1 : 1), PrOH–MeOH, Δ, 3 мин; 2) a) Na ₂ PdCl ₄ –P(Tol- <i>o</i>) ₂ Bu ^t (1 : 2), EtOH–MeOH, 20°C, 30 мин; b) Pr ⁿ OH, Δ, 3 мин	97 84 ^d (96)	81 81
					3) a) Na ₂ PdCl ₄ –P(Tol- <i>o</i>) ₂ Bu ^t (1 : 2), EtOH–MeOH, 20°C, 30 мин; b) Na ₂ PdCl ₄ (1.2 экв.), MeOH, 50°C, 2 мин; Pr ⁿ OH, Δ, 5 мин	85 ^e (97)	81
					4) a) K ₂ PdCl ₄ –P(Tol- <i>o</i>) ₂ Bu ^t (1 : 1), CH ₂ Cl ₂ –H ₂ O, 40°C, 5 мин; b) Bu ^t OH, Δ, 7 мин	94 ^f	145
					5) [{Pd(η ² -C ₆ H ₄ CH(Bu ^t)NH ₂ -2)(μ-Cl)} ₂]–P(Tol- <i>o</i>) ₂ Bu ^t (1 : 2), PhMe–AcOH, 60°C, 1 ч	71	206, 207
	31	AcO	<i>o</i> -Tol	Cy	Pd(OAc) ₂ –P(Tol- <i>o</i>) ₂ Cy (1 : 1), PhMe, 20°C, 6 ч	42	10
	35a ^c	Cl			1) [PdCl ₂ (NCPh) ₂]–PMes ₃ (1 : 2), CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 30 мин	98	109, 110, 351 ^c
					2) [PdCl ₂ (NCPh) ₂]–PMes ₃ (1 : 1), CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 30 мин	94	110
					3) PdCl ₂ –PMes ₃ (1 : 2), CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 8–10 ч	~75	110
	35b	AcO			Pd(OAc) ₂ –PMes ₃ (1 : 1), PhMe, 20°C, ~12 ч	81	10
	29f				[PdCl ₂ {P(Tol- <i>o</i>) ₃ } ₂], AcOLi, AcOH, H ₂ , Δ, 2 ч	—	170
	29b		CF ₃		1) a) [Pd(hfac) ₂]–P(Tol- <i>o</i>) ₃ (1 : 1), гексан, Δ; b) CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 10 сут 2) [Pd(hfac) ₂]–P(Tol- <i>o</i>) ₃ , PhH, Δ	40 ^g (47)	196 116
	29g		Me		Pd(acac) ₂ –P(Tol- <i>o</i>) ₃ , PhH, Δ	—	116
	71b ^c	CH ₂ CH ₂			a) [Pd(dppe)(Me)Cl]–PHMes ₂ (H ₂ L ⁷¹)–AgOTf (1 : 1 : 1), MeCN–THF, 1 ч; b) Me ₂ CO, HOTf (1 экв.), 60°C, 3 сут	68 ^h (85)	169
	71c	CH=CH			a) [Pd(dppen)(Me)Cl]–PHMes ₂ (H ₂ L ⁷¹)–AgOTf (1 : 1 : 1), MeCN–THF, 15 мин; b) THF, 60–65°C, 3 сут	59 ^h (63)	352
	1				a) Na ₂ PdCl ₄ –HL ¹ (1 : 2), MeOH–EtOH, 20°C, 1 ч; b) Pr ⁿ OH, Δ, 20 мин	83 ^d (~100)	55
	97a ^c				a) [Pd(η ⁵ -Cp)(η ³ -Ally)]–HL ⁹⁶ (1 : 2); b) PhI (изб.), PhH, 20°C, 6 ч; 80°C, 16 ч	См. ⁱ (66)	335

Таблица 1 (продолжение).

Комплекс ^a	Номер соединения	X	R ¹	R ²	Реагенты и условия реакции	Выход, ^b %	Ссылки
	97b				a) [Pd(η ⁵ -Cp)(η ³ -All)]-HL ⁹⁶ (1 : 2), PhMe, 20°C, > 3 ч; b) HBF ₄ -H ₂ O (1 экв.), Et ₂ O, -30→20°C	52 ⁱ (80)	34
	110		3,5-Me ₂ -фурил-2		[PdCl ₄] ²⁻ -HL ¹¹⁰ , MeOH HL ¹¹⁰ = PR ₃ ¹	—	353
	89 ^c				a) PdCl ₂ -HL ⁸⁸ (1 : 2), EtOH-H ₂ O, 20°C, 3 сут; b) AcOH, Δ, 2 ч	43 ^d (45)	319
	42				a) Na ₂ PdCl ₄ -PBU ₂ ^t Bu ^t (1 : 1), EtOH, Δ, 0.5 ч; b) MET, Δ, 23 ч	40 ^f (48)	119
	81a				[Pd ⁰ (dippe) ₂]-Pr ₂ ⁱ P(CH ₂) ₃ Cl (1 : 1), DMF, 70°C, 16 ч (в запаянной ампуле)	—	279
	81b ^c				[{Pd(η ³ -CH ₂ =CMeCH ₂)(μ-Cl)} ₂]-dippp-L ⁸¹ Cl (1 : 1 : 2), MeO ⁻ , MeOH-PhMe	< 50 ^j	279
	111		Me ₂		Pd(OAc) ₂ -(Tol-o)P(NMe ₂) ₂ , PhMe, Δ, 2 ч	~90	354
	112		(CH ₂) ₄		Pd(OAc) ₂ -(Tol-o)P{N(CH ₂) ₄ } ₂ , PhMe, Δ, 2 ч	~90	354
	113		(CH ₂) ₅		Pd(OAc) ₂ -(Tol-o)P{N(CH ₂) ₅ } ₂ , PhMe, Δ, 2 ч	~90	354
	20a ^c	Cl	Bu ^t	Bu ^t	1) K ₂ PdCl ₄ -PBU ₃ ^t (1 : 2), DMF, 20°C, 12 ч 2) Na ₂ PdCl ₄ -PBU ₃ ^t (1 : 3), DMF, 20°C, 48 ч 3) [PdCl ₂ (NPh) ₂]-PBU ₃ ^t (1 : 2), CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 2 ч 4) [PdCl ₂ (NPh) ₂]-PBU ₃ ^t (1 : 1), CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 2 ч 5) [{Pd(PBU ₃ ^t)Cl(μ-Cl)} ₂]-AgOAc (1 : 2), CHCl ₃ , 20°C, 12 ч 6) [{(η ² : η ¹ -Z)Pd(μ-Cl)} ₂]-PBU ₃ ^t (1 : 2), MeOH, 20°C, 2 ч; Z ⁻ = 2-MeO-циклооктен-5-ил	72 75 70 > 80 ~100 80	69, 70, 149 ^e , 355 ^c 73 70 71 83, 84 74
	20f ^c	Br	Bu ^t	Bu ^t	[Pd ₂ ^t (PBU ₃ ^t) ₂ (μ-Br) ₂]-O ₂ , PhH, 20°C	Следы	356
	23	Cl	Bu ^t	Ph	a) Na ₂ PdCl ₄ -PBU ₂ ^t Ph (1 : 2), MeOH, 20°C, 1 ч; b) Na ₂ PdCl ₄ (1 экв.), EtOH-Et ₂ O, Δ, 1 ч; c) AgOAc (2 экв.), CHCl ₃ , 20°C, 12 ч	43 ^k (55)	83, 84
	20c	Cl			1) [PdCl ₂ (cod)]-PBU ₃ ^t (1 : 2), PhH, 20°C, 8 сут 2) a) [Pd ⁰ (PBU ₃ ^t) ₂], HCl-Et ₂ O, 20°C; b) PhH-EtOH, 0.5 ч	— > 80 ^l	69 71, 171
	20e	TFA			a) [Pd ⁰ (PBU ₃ ^t) ₂], TFAH, Et ₂ O, 20°C; b) PhH-EtOH, 3 ч	> 80 ^l	71, 171
	92 ^c		2-Py		[MePdCl(cod)]-3-R ¹ C ₆ H ₄ CH=PMes* (1 : 1), CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 5 мин	90	322
	93		CHN=Ph		[MePdCl(cod)]-3-R ¹ C ₆ H ₄ CH=PMes* (1 : 1), CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 5 мин	71	322

Таблица 1 (продолжение).

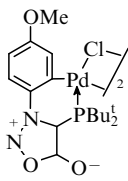
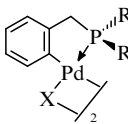
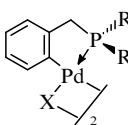
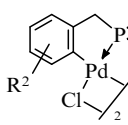
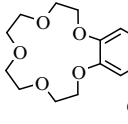
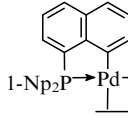
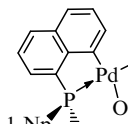
Комплекс ^a	Номер соединения	X	R ¹	R ²	Реагенты и условия реакции	Выход, ^b %	Ссылки
<i>PC-Комплексы со связью C(sp²)—Pd</i>							
	13 ^c				PdCl ₂ —HL ¹³ (1 : 1), HCl(конц.)—EtOH (1 : 1), 80°C, 4 ч	74	63
	22a	Cl	Bu ^t		1) a) Na ₂ PdCl ₄ —PBU ^t ₂ Bn (1 : 2), MeOH, 20°C, 3 ч; b) MET, Δ, 5 сут	49 ^d (68)	82
	22b	Br	Bu ^t		2) a) Na ₂ PdCl ₄ —PBU ^t ₂ Bn (1 : 2), MeOH, 20°C, 3 ч; b) AcONa (изб.), MET, Δ, 0.5 ч	72 ^d (100)	82
	22b	Br	Bu ^t		3) a) Na ₂ PdCl ₄ —PBU ^t ₂ Bn (1 : 2), MeOH, 20°C, 3 ч; b) Et ₃ N, декалин, Δ, 17 ч	46 ^d (64)	82
	114	Br	Et		1) [Pd(dba) ₂]—L ²² Br (1 : 1), PhH, 20°C, 1 ч; 40°C, 1 ч; 70°C, 0.5 ч	68	273
	114	Br	Et		2) [Pd ₂ (dba) ₃]—L ²² Br, 1,2-Me ₂ C ₆ H ₄	—	274
	36a	Cl	Ph		[Pd(η ² -2-Me ₂ NCH ₂ C ₆ H ₄)(μ-Cl)] ₂ —PBnPh ₂ , CHCl ₃ —AcOH, 20°C, 4 сут	21	205, 358
	36b	AcO	Ph		Pd(OAc) ₂ —PBnPh ₂ , MeOH, 60°C, 3 ч	19	114, 358
	36c	Br	Ph		1) [Pd(dba) ₂]—L ³⁶ Br (1 : 1), PhH, 20°C, 1 ч; 40°C, 1 ч; 70°C, 0.5 ч	79	273
	36c	Br	Ph		2) [Pd ₂ (dba) ₃]—L ³⁶ Br, 1,2-Me ₂ C ₆ H ₄	—	274
	115a	AcO	Bn		—	—	358
	115b	Cl	Bn		—	—	358
	37	Cl	Bu ^t	Bn	1) a) Na ₂ PdCl ₄ —PBU ^t Bn ₂ (1 : 2), MeOH—PhH, 20°C, 1 ч; b) AcONa (изб.), MET, Δ, 24 ч	30 ^d (35)	82
	37	Cl	Bu ^t	Bn	2) a) Na ₂ PdCl ₄ —PBU ^t Bn ₂ (1 : 2), MeOH—PhH, 20°C, 1 ч; b) Na ₂ PdCl ₄ (1 экв.), MET, Δ, 16 ч; c) AcONa (изб.), MET, Δ, 25 ч	13 ^k (15)	82
	78	Br	Ph	Me	[Pd(dba) ₂]—L ⁷⁸ Br (1 : 1), PhH, 20°C, 1 ч; 40°C, 1 ч; 70°C, 0.5 ч	95	273
	116	AcO	Ph	Bn	Pd(OAc) ₂ —HL ¹¹⁶ (1 : 1.3), PhMe, 50°C, 16 ч	85	150, 358
	65		Ph	4,5-(MeO) ₂	a) [PdCl ₂ (NCPh) ₂]—HL ⁶⁵ (1 : 2), MeOH, 20°C, 24 ч; b) AcONa (изб.), MET, Δ, 2 ч	83 ^d (91)	113
	66		Bu ^t	4,5-(MeO) ₂	a) [PdCl ₂ (NCPh) ₂]—HL ⁶⁶ (1 : 2.1), EtOH, 20°C, 15 ч; b) AcONa (изб.), MET, Δ, 0.5 ч	85 ^d	113
	77		Bu ^t	4-F	Na ₂ PdCl ₄ —HL ⁷⁷	—	272
	67				[PdCl ₂ (NCPh) ₂]—HL ⁶⁷ (1 : 2.1), EtOH, 20°C, 24 ч, CHCl ₃ —EtOH, 20°C, > 42 сут	10 ⁿ	113
	39a				Pd(OAc) ₂ —P(1-Np) ₃ , PhMe, Δ	—	116
	39b		Me		[Pd(acac) ₂]—P(1-Np) ₃ , PhH, Δ	—	116
	39c		CF ₃		[Pd(hfac) ₂]—P(1-Np) ₃ , PhH, Δ	—	116

Таблица 1 (продолжение).

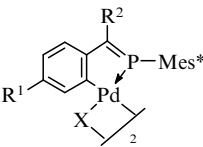
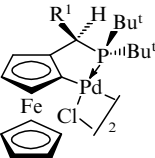
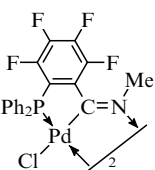
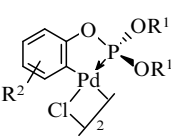
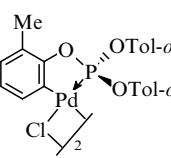
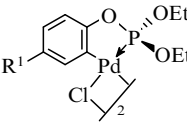
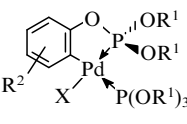
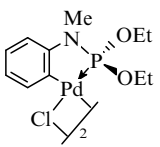
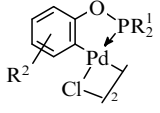
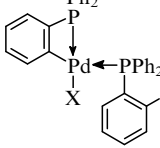
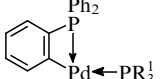
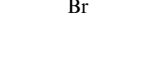
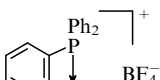
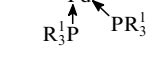
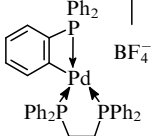
Комплекс ^a	Номер соединения	X	R ¹	R ²	Реагенты и условия реакции	Выход, ^b %	Ссылки
	40	Cl	H	Ph	[PdCl ₂ (NCMe) ₂] ^o – HL ⁴⁰ , THF, 20°C, 5 ч	97	117
	117^c	Cl	Bu ^t	Ph	[PdCl ₂ (NCMe) ₂] – HL ¹¹⁷ , THF, 20°C, 5 ч	—	117
	118^c	Br	H	H	a) [Pd(dba) ₂] – L ¹¹⁸ Br, C ₅ H ₁₂ ; b) PhH, Δ, 1 ч	—	323
	52^c		H		a) Pd(OAc) ₂ – HL ⁵² (1 : 1), PhMe, 20°C, 8 ч; b) LiCl (2 экв.), 20°C, 2 ч	70	132
	53		Me		a) Pd(OAc) ₂ – HL ⁵³ (1 : 1), PhMe, 20°C, 1 ч; b) LiCl (5 экв.), 20°C, 20 мин	93	131
	99a^c				[{Pd(μ-Cl) ₂ Pd(μ-C(C ₆ F ₅)=NMe) ₂ }] _n – Ph ₂ PH, KOH (1 экв.), Me ₂ CO	45	337
	69a		Ph	H	a) [PdCl ₂ (NCPh) ₂] – P(OPh) ₃ (1 : 2), CH ₂ Cl ₂ , 20°C; b) PdCl ₂ (1 экв.), PhMe, Δ, 5 ч, N ₂	76 ^{p,q} (79)	56
	119a		<i>p</i> -Tol	5-Me	a) [PdCl ₂ (NCPh) ₂] – P(OTol- <i>p</i>) ₃ (1 : 2), CH ₂ Cl ₂ , 20°C; b) PdCl ₂ (1 экв.), PhMe, Δ, 5 ч, N ₂	80 ^{p,q} (100)	56
	120a		<i>m</i> -Tol	4-Me	a) [PdCl ₂ (NCPh) ₂] – P(OTol- <i>m</i>) ₃ (1 : 2), CH ₂ Cl ₂ , 20°C; b) PdCl ₂ (1 экв.), 1,4-Me ₂ C ₆ H ₄ , Δ, 1 ч, N ₂	71 ^{p,q} (79)	56
	60^c		2,4-Bu ₂ C ₆ H ₃	3,5-Bu ₂	PdCl ₂ – HL ⁶⁰	96	139
	2a				1) a) [PdCl ₂ (NCPh) ₂] – P(OTol- <i>o</i>) ₃ (1 : 2), CH ₂ Cl ₂ , 20°C; b) PdCl ₂ (1 экв.), PhMe, Δ, 5 ч, N ₂ 2) a) PdCl ₂ – NaCl – P(OTol- <i>o</i>) ₃ (1 : 2 : 2), EtOH, 20°C, 2 ч; b) PdCl ₂ – NaCl (1 : 1 : 2), EtOH, Δ, 1.5 ч 3) a) [(η ⁵ -Cp)Pd(η ³ -CH ₂ C(Cl)=CH ₂)] – P(OTol- <i>o</i>) ₃ (1 : 1), C ₅ H ₁₂ , 20°C; b) 80°C, вакуум; c) Al ₂ O ₃ , CH ₂ Cl ₂ – C ₅ H ₁₂ ; d) CH ₂ Cl ₂ , HCl (газ)	70 ^{p,q} (80)	56
						См. p (60)	57
						14 ^r (90)	57
	121		MeO		a) [PdCl ₂ (NCPh) ₂] – HL ¹²¹ (1 : 2), CH ₂ Cl ₂ , 20°C; b) PdCl ₂ (1 экв.), 1,4-Me ₂ C ₆ H ₄ , Δ, 1 ч, N ₂	77 ^p (90)	56
	122		Me		a) [PdCl ₂ (NCPh) ₂] – HL ¹²² (1 : 2), CH ₂ Cl ₂ , 20°C; b) PdCl ₂ (1 экв.), 1,4-Me ₂ C ₆ H ₄ , Δ, 1 ч, N ₂	88 ^p (96)	56
	123		NO ₂		a) [PdCl ₂ (NCPh) ₂] – HL ¹²³ (1 : 2), CH ₂ Cl ₂ , 20°C; b) PdCl ₂ (1 экв.), PhMe, Δ, 3 ч, N ₂	89 ^p (97)	56
	69c	Cl	Ph	H	a) Na ₂ PdCl ₄ – HL ⁶⁹ (1 : 2), EtOH, Δ, 0.5 мин; 20°C, 10 мин; b) декалин, Δ, 3 ч	43 ^{p,q} (50)	143, 144
	119b	Cl	<i>p</i> -Tol	5-Me	a) Na ₂ PdCl ₄ – HL ¹¹⁹ (1 : 2), EtOH, Δ, 0.5 мин; 20°C, 10 мин; b) декалин, Δ, 3 ч	40 ^{p,q} (50)	143, 144
	120b	Cl	<i>m</i> -Tol	4-Me	a) Na ₂ PdCl ₄ – HL ¹²⁰ (1 : 2), EtOH, Δ, 0.5 мин; 20°C, 10 мин; b) декалин, Δ, 3 ч	40 ^{p,q} (50)	143, 144
	124	Cl	4-ClC ₆ H ₄	5-Cl	a) [PdCl ₂ (cod)] – HL ¹²⁴ (1 : 2), PhH, Δ, 0.5 мин; 20°C, 10 мин; b) декалин, Δ, 3 ч	64 ^{p,q} (80)	143, 144
	2d	Cl	<i>o</i> -Tol	3-Me	a) Na ₂ PdCl ₄ – P(OTol- <i>o</i>) ₃ (1 : 2), EtOH, Δ, 0.5 мин; 20°C, 10 мин; b) декалин, Δ, 3 ч	40 ^{p,q} (50)	143, 144
	2e	Br	<i>o</i> -Tol	3-Me	a) Na ₂ PdBr ₄ – P(OTol- <i>o</i>) ₃ (1 : 2), EtOH, Δ, 0.5 мин; 20°C, 10 мин; b) декалин, Δ, 3 ч	15 ^{p,q} (20)	143, 144
	125				a) [PdCl ₂ (NCPh) ₂] – HL ¹²⁵ , CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 15 мин; b) PdCl ₂ , K ₂ CO ₃ , PhMe (или PhH), Δ, 3 ч	< 35 ^{p,s} (< 41)	140

Таблица 1 (окончание).

Комплекс ^a	Номер соединения	X	R ¹	R ²	Реагенты и условия реакции	Выход, ^b %	Ссылки
	126				a) [PdCl ₂ (NCPH) ₂] – HL ¹²⁶ (1 : 2), CH ₂ Cl ₂ , 20°C; b) PdCl ₂ (1 экв.), PhMe, Δ, 3 ч, N ₂	См. ^p	56
	58		Ph	3,5-Bu ₂ ¹	PdCl ₂ – HL ⁵⁸ , PhMe, Δ, 18–20 ч	52	138
	59		Pr ⁱ	3,5-Bu ₂ ¹	PdCl ₂ – HL ⁵⁹ , PhMe, Δ, 18–20 ч	50	138
	127		Ph	H	[PdCl ₂ (NCPH) ₂] – HL ¹²⁷ , THF, Δ, 20 ч	65	138
	80a ^{c, t}	Br	Br		[Pd(dba) ₂] – 2-BrC ₆ H ₄ PPh ₂ (1 : 2), PhMe, 20°C, 45 мин; Δ, 10 мин	53	277, 278 ^c
	80b	Cl	H		[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂], DMF – H ₂ O, AcOLi	—	170
	80c ^t	Br	Cl		a) [Pd(dba) ₂] – 2-BrC ₆ H ₄ PPh ₂ (1 : 1), PhMe, 20°C, 45 мин; Δ, 10 мин; b) PPh ₂ (C ₆ H ₄ Cl- <i>o</i>) (4 экв.), CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 15 сут	44 ^u (60)	278
	80d ^t	Br	MeO		a) [Pd(dba) ₂] – 2-BrC ₆ H ₄ PPh ₂ (1 : 1), PhMe, 20°C, 45 мин; Δ, 10 мин; b) PPh ₂ (C ₆ H ₄ OMe- <i>o</i>) (4 экв.), CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 48 ч	63 ^u (86)	278
	80e ^t		Ph		a) [Pd(dba) ₂] – 2-BrC ₆ H ₄ PPh ₂ (1 : 1), PhMe, 20°C, 45 мин; Δ, 10 мин; b) PPh ₃ (4 экв.), CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 30 мин	62 ^u (85)	277
	80f ^t		Cy		a) [Pd(dba) ₂] – 2-BrC ₆ H ₄ PPh ₂ (1 : 1), PhMe, 20°C, 45 мин; Δ, 10 мин; b) PCy ₃ (4 экв.), CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 30 мин	58 ^u (79)	277
	80g ^t		<i>p</i> -Tol		a) [Pd(dba) ₂] – 2-BrC ₆ H ₄ PPh ₂ (1 : 1), PhMe, 20°C, 45 мин; Δ, 10 мин; b) P(Tol- <i>p</i>) ₃ (4 экв.), CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 1 ч	55 ^u (75)	278
	80h ^t		<i>m</i> -Tol		a) [Pd(dba) ₂] – 2-BrC ₆ H ₄ PPh ₂ (1 : 1), PhMe, 20°C, 45 мин; Δ, 10 мин; b) P(Tol- <i>m</i>) ₃ (4 экв.), CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 1 ч	47 ^u (65)	278
	80i		Ph		a) [Pd(dba) ₂] – 2-BrC ₆ H ₄ PPh ₂ (1 : 1), PhMe, 20°C, 45 мин; Δ, 10 мин; b) AgBF ₄ (4 экв.), CH ₂ Cl ₂ – THF, 20°C, 5 ч; c) PPh ₃ (8 экв.), 20°C, 15 мин	63 ^u (86)	278
	80j		<i>p</i> -Tol		a) [Pd(dba) ₂] – 2-BrC ₆ H ₄ PPh ₂ (1 : 1), PhMe, 20°C, 45 мин; Δ, 10 мин; b) AgBF ₄ (4 экв.), CH ₂ Cl ₂ – THF, 20°C, 5 ч; c) P(Tol- <i>p</i>) ₃ (8 экв.), 20°C, 15 мин	68 ^u (93)	278
	80k				a) [Pd(dba) ₂] – 2-BrC ₆ H ₄ PPh ₂ (1 : 1), PhMe, 20°C, 45 мин; Δ, 10 мин; b) AgBF ₄ (4 экв.), CH ₂ Cl ₂ – THF, 20°C, 5 ч; c) dppe (4 экв.), 20°C, 15 мин	66 ^u (91)	278

^a Приведена структура первичного продукта циклопалладирования. ^b В случае двух- и трехстадийных синтезов указан суммарный выход, а в скобках — выход на стадии замыкания PC-палладацикла. ^c Структура комплекса подтверждена методом РСА. ^d Получен по двухстадийной схеме через координационный интермедиат типа *trans*-[PdCl₂(HLⁿ)₂]. ^e Получен по двухстадийной схеме через координационные интермедиаты типа *trans*-[PdCl₂(HLⁿ)₂] и [{Pd(HL)Cl(μ-Cl)}₂] без выделения последнего. ^f Получен по двухстадийной схеме через биядерный координационный комплекс типа [{Pd(HL)Cl(μ-Cl)}₂]. ^g Получен через промежуточный комплекс типа [Pd(hfac)₂(P(*o*-Tol)₃)], охарактеризованный методом РСА (см.¹⁹⁶). ^h Двухстадийный синтез через промежуточный комплекс типа [Pd(P⁺P)(Me)(H₂L⁷¹)]OTf, где P⁺P — дитретичный дифосфин. ⁱ Получен по двухстадийной схеме через комплекс [Pd⁰(HL')₂] (HL' = 2-Ph₂PC₆H₄CH=CH₂), структура которого подтверждена методом РСА (см.³⁴). ^j Биядерный комплекс **81b** образуется в смеси с мооядерным производным того же палладацикла с κ¹-связанным дифосфином *dirrrr*. ^k Получен по трехстадийной схеме через два координационных интермедиата типа *trans*-[PdCl₂(HLⁿ)₂] и [{Pd(HL)Cl(μ-Cl)}₂]. ^l Реакция протекает через гидридный интермедиат типа [Pd(H)(X)(HLⁿ)₂]. ^m Исходный комплекс синтезирован известным методом (см.³⁵⁷). ⁿ Выделен из смеси с комплексом *trans*-[PdCl₂(HL⁶⁷)₂] разборкой кристаллов вручную. ^o Комплекс охарактеризован методом РСА.³⁵⁹ ^p Получен по двухстадийной схеме через координационный интермедиат типа *cis*-[PdCl₂(HLⁿ)₂]. ^q Синтез промежуточного координационного комплекса описан в работе³⁶⁰. ^r Получен по четырехстадийной схеме через промежуточные комплексы [η⁵-CpPd(HL²)(η¹-AlI')], где AlI' = CH₂C(Cl)=CH₂, [η⁵-CpPdCl(HL²)] и [η⁵-CpPd(η²-L²)]. ^s Смесь диастереомеров. ^t Смесь *cis*–*trans*-изомеров. ^u Получен через промежуточный комплекс [{Pd(μ-L⁸⁰)₂Pd(μ-Br)₂}]₂, синтез которого описан в работе²⁷⁷.

Таблица 2. Бис(хелатные) *спиро*-PC-комплексы.

Комплекс ^a	Номер соединения	R	Реагенты и условия реакции	Выход, %	Ссылки
	84		1) <i>trans</i> -[Pd(PEt ₃) ₂ Cl ₂] – KL ⁸⁴ (~ 1 : 2), PhH, 20°C, 1 ч 2) <i>trans</i> -[Pd(SEt ₂) ₂ Cl ₂] – KL ⁸⁴ (~ 1 : 2), PhH, 20°C, 1 ч	35 —	304, 305 304, 305
	106b		[{Pd(η ² -2-Me ₂ NCH ₂ C ₆ H ₄)(κ ² -L')}] ^c – (NC) ₂ C = C(CN) ₂ , THF, 20°C; (L') [–] = Ph ₂ PCH = C(OEt)O [–]	~ 100	345
	103b	Ph	[Pd{η ² -2-Me ₂ NCH ₂ C ₆ H ₄)(κ ² -L')}] ^c – MeO ₂ CC ≡ CCO ₂ Me (1 : 1), CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 72 ч; (L') [–] = Ph ₂ PCH = C(Ph)O [–]	82	344
	105	OEt	[Pd{η ² -2-Me ₂ NCH ₂ C ₆ H ₄)(κ ² -L')}] ^c – MeO ₂ CC ≡ CCO ₂ Me (1 : 1), THF, 20°C; (L') [–] = Ph ₂ PCH = C(OEt)O [–]	~ 100	345
	103a ^{b, d}		a) <i>cis</i> -[Pd(κ ² -L') ₂] ^c – MeO ₂ CC ≡ CCO ₂ Me (1 : 2), CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 36 ч; b) раскристаллизация смеси диастереомеров 3 : 1; (L') [–] = Ph ₂ PCH = C(Ph)O [–]	66	343 ^b , 344
	36d ^c	Ph	1) <i>trans</i> -[PdCl ₂ (SEt ₂) ₂] – LiL ³⁶ (1 : 2), Et ₂ O, –20 → 20°C, 2 ч 2) <i>trans</i> -[PdCl ₂ (SEt ₂) ₂] – LiL ³⁶ (1 : 2), PhH, 20°C, 2 ч	90 76	283 285
	83	Me	<i>trans</i> -[PdCl ₂ (SEt ₂) ₂] – LiL ⁸³ (1 : 2), Et ₂ O, –20 → 20°C, 2 ч	70	283
	22c	Bu ^t	<i>trans</i> -[PdCl ₂ (SEt ₂) ₂] – LiL ²² (1 : 2), Et ₂ O, –20 → 20°C, 2 ч	86	283
	36e	Ph	1) [{Pd(η ² -C ₆ H ₄ CH ₂ PBu ₂ ^t -2)(μ-Cl)} ₂] ^f – LiL ^{36g} (1 : 2), PhH, 20°C, 2 ч 2) [{Pd(η ² -C ₆ H ₄ CH ₂ PBu ₂ ^t -2)(μ-Cl)} ₂] ^f – LiL ^{36g} (1 : 2), Et ₂ O, –20 → 20°C, 2 ч	87 —	285, 301 283, 298
	83b	Me	[{Pd(η ² -C ₆ H ₄ CH ₂ PBu ₂ ^t -2)(μ-Cl)} ₂] ^f – LiL ⁸³ (1 : 2), Et ₂ O, –20 → 20°C, 2 ч	61	283, 298
	36f ^{b, c}		[{Pd(η ² -2-Me ₂ NCH ₂ C ₆ H ₄)(μ-Cl)} ₂] ^h – LiL ³⁶ (1 : 2), Et ₂ O, –20 → 20°C, 2–3 ч	89	284, 287, 361 ^b

^a Приведена структура первичного продукта циклопалладирования. ^b Комплекс охарактеризован методом РСА. ^c Синтез исходного комплекса описан в работе ³⁴⁶. ^d Комплекс *cis*-**103a** количественно изомеризуется в *trans*-форму при термоллизе (THF, Δ, 12 ч) (см. ³⁴⁴). ^e Смесь *cis* – *trans*-изомеров. ^f Исходный комплекс получен известным методом (см. ⁸²). ^g Синтез лиганда LiL описан в работе ³⁰¹. ^h Синтез исходного комплекса описан в работе ³⁵⁷.

Таблица 3. PC-Хелатированные фосфинофосфорилиды.

Комплекс ^a	Номер соединения	X	R ¹	R ²	Реагенты и условия реакции	Выход, ^b %	Ссылки
<i>PC-Комплексы со связью C(sp³) – Pd</i>							
	86c ^c	Cl	Ph	Ph	PdCl ₂ (NCPh) ₂ – L ⁸⁶ (1 : 1), CH ₂ Cl ₂ , 20°C	82	311 ^c , 312 ^c 316, 317
	86d	Br	Ph	Ph	a) PdCl ₂ (NCPh) ₂ – [HL ⁸⁶]Br ^d (1 : 1), KOH, 18-C-6 (0.2 экв.), CH ₂ Cl ₂ – H ₂ O, 20°C, 30 мин; b) NaBr, MeOH, 20°C, 30 мин	—	313
	128a	Cl	Ph	Me	PdCl ₂ (NCPh) ₂ – L ¹²⁸ (1 : 1), CH ₂ Cl ₂ , 20°C	56	315, 317
	129	Cl	Ph	MeO	PdCl ₂ (NCPh) ₂ – L ¹²⁹ (1 : 1), CH ₂ Cl ₂ , 20°C	85	315, 317
	130	Cl	Ph	EtO	PdCl ₂ (NCPh) ₂ – L ¹³⁰ (1 : 1), CH ₂ Cl ₂ , 20°C	85	315
	131	Cl	Bn	Ph	PdCl ₂ (NCPh) ₂ – L ¹³¹	—	362

Таблица 3 (продолжение).

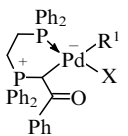
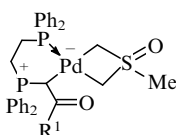
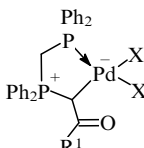
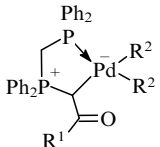
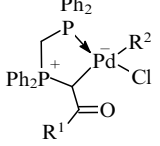
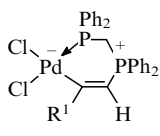
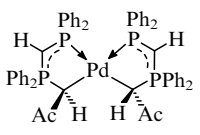
Комплекс ^a	Номер соединения	X	R ¹	R ²	Реагенты и условия реакции	Выход, ^b %	Ссылки
	86a ^c	Cl	C ₆ Cl ₅		[{R ¹ (THT)Pd(μ-Cl)} ₂] – L ⁸⁶ (1 : 2), PhH, 20°C, 30 мин	69	318
	86b ^c	C ₆ F ₅	C ₆ F ₅		[{R ¹ Pd(μ-Cl)} ₂] – L ⁸⁶ (1 : 2), Me ₂ CO, 20°C, 30 мин	57	318
	86e		Ph		a) [{Pd(η ² (C,C)-(CH ₂) ₂ S(O)Me)(μ-I)} ₂] – [HL ⁸⁶]Br (1 : 2), CH ₂ Cl ₂ , 20°C; b) 18-C-6 (0.2 экв.), KOH, NaI, CH ₂ Cl ₂ – H ₂ O, 20°C, 30 мин	60	313
	128b		Me		a) [{(η ² (C,C)-(CH ₂) ₂ S(O)Me)Pd(μ-I)} ₂] – [HL ¹²⁸]Br (1 : 2), CH ₂ Cl ₂ , 20°C; b) 18-C-6 (0.2 экв.), KOH, NaI, CH ₂ Cl ₂ – H ₂ O, 20°C, 30 мин	—	313
	87a	Br	Ph		1) a) [PdCl ₂ (NCPH) ₂] – [HL ⁸⁷]Br ^d (1 : 1), KOH, 18-C-6 (0.2 экв.), CH ₂ Cl ₂ – H ₂ O, 20°C, 30 мин; b) NaBr, MeOH, 20°C, 30 мин 2) Na ₂ PdCl ₄ – [HL ⁸⁷]Br ^d (1 : 1), KOH, 18-C-6 (0.2 экв.), CH ₂ Cl ₂ – H ₂ O, 20°C	65 60	313 313
	87d	Cl	Ph		[PdCl ₂ (NCPH) ₂] – L ⁸⁷ (1 : 1), CH ₂ Cl ₂ , 20°C	78	315, 317
	82c	Cl	Me		[PdCl ₂ (NCPH) ₂] – L ⁸² (1 : 1), CH ₂ Cl ₂ , 20°C	85	317
	82d	Br	Me		a) [PdCl ₂ (NCPH) ₂] – [HL ⁸²]Br ^d (1 : 1), KOH, 18-C-6 (0.2 экв.), CH ₂ Cl ₂ – H ₂ O, 20°C, 30 мин; b) NaBr, MeOH, 20°C, 30 мин	—	313
	85	Cl	MeO		[PdCl ₂ (NCPH) ₂] – L ⁸⁵ (1 : 1), CH ₂ Cl ₂ , 20°C	80	317
	132a	Br	EtO		a) [PdCl ₂ (NCPH) ₂] – [HL ¹³²]Br ^d (1 : 1), KOH, 18-C-6 (0.2 экв.), CH ₂ Cl ₂ – H ₂ O, 20°C, 30 мин; b) NaBr, MeOH, 20°C, 30 мин	—	313
	87e		Ph	C ₆ F ₅	[Bu ₄ N] ₂ [{R ₂ ² Pd(μ-Cl)} ₂] – L ⁸⁷ (1 : 2), Me ₂ CO, 20°C, 30 мин	67	318
	82e		Me	C ₆ F ₅	[Bu ₄ N] ₂ [{R ₂ ² Pd(μ-Cl)} ₂] – L ⁸² (1 : 2), Me ₂ CO, 20°C, 30 мин	70	318
	87f		Ph	C ₆ Cl ₅	[Bu ₄ N] ₂ [{R ₂ ² Pd(μ-Br)} ₂] – L ⁸⁷ (1 : 2), Me ₂ CO, 20°C, 30 мин	69	318
	82f		Me	C ₆ Cl ₅	[Bu ₄ N] ₂ [{R ₂ ² Pd(μ-Br)} ₂] – L ⁸² (1 : 2), Me ₂ CO, 20°C, 30 мин	65	318
	87g ^c		Ph	C ₆ F ₅	[{R ² (THT)Pd(μ-Cl)} ₂] – L ⁸⁷ (1 : 2), PhH, 20°C, 30 мин	78	318
	82g ^c		Me	C ₆ F ₅	[{R ² (THT)Pd(μ-Cl)} ₂] – L ⁸² (1 : 2), PhH, 20°C, 30 мин	76	318
	87h ^c		Ph	C ₆ Cl ₅	[{R ² (THT)Pd(μ-Cl)} ₂] – L ⁸⁷ (1 : 2), PhH, 20°C, 30 мин	81	318
	82h ^c		Me	C ₆ Cl ₅	[{R ² (THT)Pd(μ-Cl)} ₂] – L ⁸² (1 : 2), PhH, 20°C, 30 мин	72	318
	87c ^c		Ph		a) [{Pd(η ² (C,C)-(CH ₂) ₂ S(O)Me)(μ-I)} ₂] – [HL ⁸⁷]Br (1 : 2), CH ₂ Cl ₂ , 20°C; b) 18-C-6 (0.2 экв.), KOH, NaI, CH ₂ Cl ₂ – H ₂ O, 20°C, 30 мин	80	313
	82i		Me		a) [{Pd(η ² (C,C)-(CH ₂) ₂ S(O)Me)(μ-I)} ₂] – [HL ⁸²]Br (1 : 2), CH ₂ Cl ₂ , 20°C; b) 18-C-6 (0.2 экв.), KOH, NaI, CH ₂ Cl ₂ – H ₂ O, 20°C, 30 мин	63	313
	132b		Et		a) [{Pd(η ² (C,C)-(CH ₂) ₂ S(O)Me)(μ-I)} ₂] – [HL ¹³²]Br (1 : 2), CH ₂ Cl ₂ , 20°C; b) 18-C-6 (0.2 экв.), KOH, NaI, CH ₂ Cl ₂ – H ₂ O, 20°C, 30 мин	70	313
<i>PC-Комплексы со связью C(sp²) – Pd</i>							
	101a ^c		4-Me ₂ N-C ₆ H ₄		[Pd(dppm)Cl ₂] ^f – 4-Me ₂ NC ₆ H ₄ C≡CH (2 : 3), 1.4-диоксан – ДХЭ, 105°C, 72 ч	31	339
	101b		Ph		[Pd(dppm)Cl ₂] ^f – PhC≡CH (2 : 3), 1.4-диоксан – ДХЭ, 110°C, 90 ч	49	339
	101c		4-NO ₂ -C ₆ H ₄		[Pd(dppm)Cl ₂] ^f – 4-NO ₂ C ₆ H ₄ C≡CH (1 : 1.1), 1.4-диоксан – ДХЭ, 105°C, 48 ч	73	339
	101d		C ₉ H ₁₉		[Pd(dppm)Cl ₂] ^f – C ₉ H ₁₉ C≡CH (1 : 4), 1.4-диоксан – ДХЭ, 110°C, 100 ч	48	339

Таблица 3 (окончание).

Комплекс ^a	Номер соединения	X	R ¹	R ²	Реагенты и условия реакции	Выход, ^b %	Ссылки
<i>Фосфинофосфорилидные спиро-PC-комплексы</i>							
	82a^c				1) Pd ₂ (dba) ₃ · CHCl ₃ – HL ⁸² (1 : 4), CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 10 мин 2) Pd(PPh ₃) ₄ – HL ⁸² (1 : 2), CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 10 мин 3) a) Pd(OAc) ₂ – [H ₂ L ⁸²] ⁺ ClO ₄ [–] (1 : 2), CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 2 ч; b) NaH (изб.), THF, 20°C, 2 ч [H ₂ L ⁸²] ⁺ = [Ph ₂ PCH ₂ P(Ph ₂)CH ₂ Ac] ⁺	66 67 —	282 282 282
	82b	ClO ₄			1) Pd ₂ (dba) ₃ · CHCl ₃ – [H ₂ L ⁸²] ⁺ ClO ₄ [–] (1 : 8), CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 24 ч 2) Pd(OAc) ₂ – [H ₂ L ⁸²] ⁺ ClO ₄ [–] (1 : 2), CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 2 ч 3) a) Pd(PPh ₃) ₄ – HL ⁸² (1 : 2), CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 10 мин; b) HClO ₄ (aq) (1 : 2), CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 1 ч	53 73 43 (29)	282 282 282

^a Приведены структуры первичных продуктов замыкания фосафалладацикла. ^b В случае двух- и трехстадийных синтезов указан суммарный выход, а в скобках — выход на стадии замыкания фосафалладацикла. ^c Структура комплекса подтверждена методом РСА. ^d Синтез фосфониевой соли описан в работе ³¹⁵. ^e Смесь *цис* – *транс*-изомеров. ^f Синтез исходного комплекса описан в работе ³⁴⁰.

Таблица 4. Бициклические PCP-структуры.

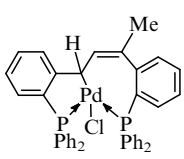
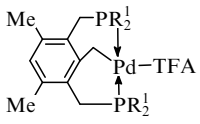
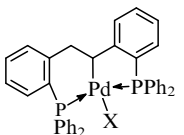
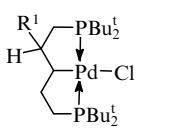
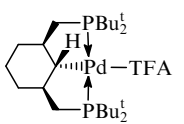
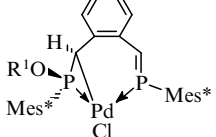
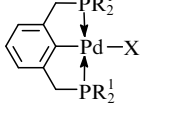
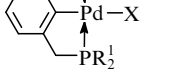
Комплекс ^a	Номер соединения	X/Y	R ¹	R ² (n)	Реагенты и условия реакции	Выход, ^b %	Ссылки
<i>PCP-Комплексы со связью C(sp³) – Pd</i>							
	19^c				[PdCl ₂ (NPh) ₂] – HL ¹⁸ (1 : 1), PhMe, MET, Δ, 2 ч	70	68
	11		Pr ⁱ		Pd(TFA) ₂ – HL ¹¹ , THF, 80°C	—	62
	12^c		Bu ^t		Pd(TFA) ₂ – HL ¹² , THF, 80°C	—	62
	27a	Cl			[PdCl ₂ (NPh) ₂] – HL ²⁷ (1 : 1), MET, Δ, 1.5 ч	75	60, 61
	27b	Br			K ₂ PdBr ₄ – HL ²⁷ (1 : 1), MET, Δ, 2 ч	26	60, 61
	27c	I			[PdI ₂ (PPh ₃) ₂] – HL ²⁷ (1 : 1), MET, Δ, 10 ч	86	60, 61
	24a	Cl	H		1) [PdCl ₂ (NPh) ₂] – HL ²⁴ (1 : 1), EtOH, Δ, 18 ч 2) a) [PdCl ₂ (NPh) ₂] – HL ²⁴ (1 : 1), EtOH, Δ, 18 ч; b) Δ, > 260°C 3) a) [PdCl ₂ (NPh) ₂] – HL ²⁴ (1 : 1), EtOH, Δ, 18 ч; b) сублимация (260°C, 0.01 атм)	12 ^d См. ^e 40 ^e (64)	128 128 89, 157
	54^c	Cl	Me		[PdCl ₂ (NPh) ₂] – HL ⁵⁴ (1 : 1), MET, Δ, 15 мин	36	133
	44				Pd(TFA) ₂ – HL ⁴⁴ (1 : 1), THF, 80°C, 1 ч	91	91
	95		Me		a) [PdCl ₂ (NPh) ₂] – HL ⁹⁴ (1 : 1), CH ₂ Cl ₂ , 20°C; b) MeOH (изб.), CH ₂ Cl ₂ , Δ, 24 ч	~ 100 ^f	328
	133^c		Et		a) [PdCl ₂ (NPh) ₂] – HL ⁹⁴ (1 : 1), CH ₂ Cl ₂ , 20°C; b) EtOH (изб.), CH ₂ Cl ₂ , Δ, 5 сут	~ 100 ^f	328
<i>PCP-Комплексы со связью C(sp²) – Pd</i>							
	25a^c	Cl	Bu ^t		[PdCl ₂ (NPh) ₂] – HL ²⁵ (1 : 1), MET, Δ, 25 мин	75	90, 363 ^c
	25b	TFA	Bu ^t		1) Pd(TFA) ₂ – HL ²⁵ (1 : 1), PhMe, 130°C, 1 ч (в запаянной ампуле)	~ 100	151

Таблица 4 (продолжение).

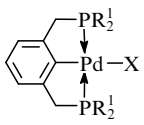
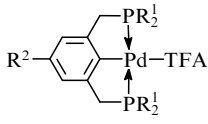
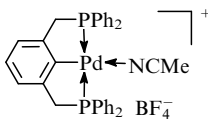
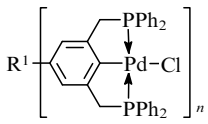
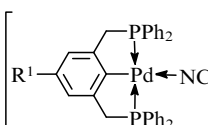
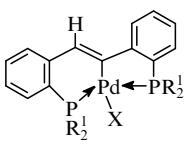
Комплекс ^a	Номер соединения	X/Y	R ¹	R ² (n)	Реагенты и условия реакции	Выход, ^b %	Ссылки
	25b	TFA	Bu ^t		2) Pd(TFA) ₂ –L ²⁵ OEt (1 : 1), PhMe, 130°C, 3 ч (в запаянной ампуле)	< 10 ^g	151
					3) a) Pd(TFA) ₂ –L ²⁵ OMe (1 : 1), C ₆ D ₆ , 85°C, 3 ч (в запаянной ампуле); b) PhMe, 30 атм H ₂ , 180°C, 8 ч	~ 55 ^h (~ 55)	151
	17a ^c	Cl	Ph		1) [PdCl ₂ (NCMe) ₂]–HL ¹⁷ (1 : 1), CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 10 мин	75	66, 364 ^c
					2) [PdCl ₂ (NCMe) ₂]–HL ¹⁷ , MET, 150°C	—	120
	62a ^c	Br	Cy		<i>trans</i> -[PdBr ₂ (PPh ₃) ₂]–HL ⁶² (1 : 2), EtOH, Δ, 16 ч	72	155
	62b ^c	Cl	Cy		1) [PdCl ₂ (NCPH) ₂]–HL ⁶² (1 : 1.3), MET, Δ, 25 мин	17 ⁱ	155
					2) a) [PdCl ₂ (NCPH) ₂]–HL ⁶² (1 : 1.3), MET, Δ, 25 мин; b) MET, Δ, 48 ч	31 ^j (43)	155
	134	Cl	4-Me ₂ N-C ₆ H ₄		[PdCl ₂ (NCPH) ₂]–HL ¹³⁴ (1 : 1.1), CH ₂ Cl ₂ , 120°C, 12 ч (автоклав)	63	120
	135	TFA	Pr ⁱ		Pd(TFA) ₂ –HL ¹³⁵ , THF, 80°C	—	62
	136	TFA	cyclo-C ₅ H ₉		a) HL ¹³⁶ ·2 BH ₃ , морфолин, 120°C, 2 ч; b) Pd(TFA) ₂ , THF, 70°C	75 ^k	152
	109		Bu ^t	Me	a) Pd(TFA) ₂ –L ¹⁰⁹ OH (1 : 1), PhMe, 20°C, 12 ч; b) PhMe, 30 атм. H ₂ , 180°C, 8 ч	~ 55 ^l (~ 55)	151
	137		cyclo-C ₅ H ₉	BnO	a) HL ¹³⁷ ·2 BH ₃ , морфолин, 120°C, 2 ч; b) Pd(TFA) ₂ , THF, 70°C	55 ^k	152
	17b				[Pd(NCMe) ₄](BF ₄) ₂ –HL ¹⁷ (1 : 1), THF–MeCN, 50°C, 30 мин	42	164
	138a		C≡C	(2)	a) [Pd(NCMe) ₄](BF ₄) ₂ –H ₂ L ¹³⁸ (2 : 1), MeCN, Δ, 2 ч; b) NaCl (изб.), CH ₂ Cl ₂ –H ₂ O, 20°C, 12 ч	50 (51)	50
	139a		(C≡C) ₂	(2)	a) [Pd(NCMe) ₄](BF ₄) ₂ –H ₂ L ¹³⁹ (2 : 1), MeCN, Δ, 1 ч; b) NaCl (изб.), CH ₂ Cl ₂ –H ₂ O, 20°C, 12 ч	20 (21)	50
	140a		1,3,5-(C≡C) ₃ .C ₆ H ₃	(3)	a) PdCl ₂ –AgBF ₄ (1 : 2), MeCN, Δ, 5 мин (<i>in situ</i>); b) H ₃ L ¹⁴⁰ (0.33 экв.), CH ₂ Cl ₂ , Δ, 1 ч; c) NaCl (изб.), CH ₂ Cl ₂ –H ₂ O, 20°C, 3 ч	88 (90)	49
	141		1,3,5-(OCH ₂) ₃ C ₆ H ₃	(3)	a) [Pd(NCMe) ₄](BF ₄) ₂ –H ₃ L ¹⁴¹ (3 : 1), MeCN, 20°C, 15 мин; b) NaCl (изб.), CH ₂ Cl ₂ –H ₂ O, 20°C, 12 ч	67	48
	142		1,3-(OCH ₂) ₂ .C ₆ H ₃ CH ₂ CN-5	(2)	a) [Pd(NCMe) ₄](BF ₄) ₂ –H ₂ L ¹⁴² (2 : 1), MeCN, 20°C, 15 мин; b) NaCl (изб.), CH ₂ Cl ₂ –H ₂ O, 20°C, 12 ч	55	48
	138b ^c		C≡C	(2)	[Pd(NCMe) ₄](BF ₄) ₂ –H ₂ L ¹³⁸ (2 : 1), MeCN, Δ, 2 ч	51	50
	139b		(C≡C) ₂	(2)	[Pd(NCMe) ₄](BF ₄) ₂ –H ₂ L ¹³⁹ (2 : 1), MeCN, Δ, 1 ч	21	50
	140b		1,3,5-(C≡C) ₃ C ₆ H ₃	(3)	a) PdCl ₂ –AgBF ₄ (1 : 2), MeCN, Δ, 5 мин (<i>in situ</i>); b) H ₃ L ¹⁴⁰ (0.33 экв.), CH ₂ Cl ₂ , Δ, 1 ч	90	49
	68b				a) [PdCl ₂ (NCPH) ₂]–HL ⁶⁸ (1 : 1), CH ₂ Cl ₂ , 100°C, 12 ч (автоклав); b) Et ₃ N, PhMe–H ₂ O	(63) ^m	168
	10a	Cl	Ph		[PdCl ₂ (NCPH) ₂]–HL ¹⁰ (1 : 1), PhH, Δ, 1 ч	72	60, 61
	10b	Br	Ph		K ₂ PdBr ₄ –HL ¹⁰ (1 : 1), MET, Δ, 2 ч	79	60, 61
	45a	Cl	<i>o</i> -Tol		[PdCl ₂ (NCPH) ₂]–HL ⁴⁵ (1 : 1), PhH, Δ, 16 ч	62	60, 61
	45b	Br	<i>o</i> -Tol		K ₂ PdBr ₄ –HL ⁴⁵ (1 : 1), 1,3,5-Me ₃ C ₆ H ₃ , Δ, 24 ч	67	60, 61
	45c	I	<i>o</i> -Tol		PdCl ₂ –NaI–HL ⁴⁵ (1 : 13 : 1), MET, Δ, 96 ч	50	60, 61

Таблица 4 (окончание).

Комплекс ^a	Номер соединения	X/Y	R ¹	R ² (n)	Реагенты и условия реакции	Выход, % ^b	Ссылки
	73 ^c				[PdCl ₂ (NCPh) ₂] – HL ⁷³ (1 : 1), MET, Δ, 2 ч	73	156
	63a ^c				[PdCl ₂ (NCPh) ₂] – HL ⁶³ (1 : 1), CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 2 ч	—	125, ^c 127
	63b				[Pd(NCMe) ₄](BF ₄) ₂ – HL ⁶³ (см. ⁿ) (1 : 1), CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 2 ч	—	127
	64 ^c				[PdCl ₂ (NCPh) ₂] – H ₂ L ⁶⁴ (1 : 1), CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 0.5 ч	90	126
	49				a) [PdCl ₂ (NCMe) ₂] – H ₂ L ⁴⁹ (2 : 1), THF, 20°C, 0.5 ч; b) THF, 20°C, 4 ч	(60) ^o	117
	79 ^c	I	4-MeOC ₆ H ₄ O		a) 2,6-(HO) ₂ C ₆ H ₃ I – (4-MeOC ₆ H ₄ O) ₂ PNEt ₂ – тетразол (1 : 3 : 6), THF, –78 → 20°C, 2 сут b) Pd ₂ (dba) ₃ · CHCl ₃ (0.5 экв.), PhMe, 23°C, 12 ч	(26)	275
	48 ^c	Cl	Pr ⁱ		PdCl ₂ (cod) – HL ⁴⁸ (1 : 1), PhMe, Δ, 5 ч	90–95	122, ^c 158
	46 ^c		H		Pd(TFA) ₂ – HL ⁴⁶ (1 : 1), THF, 20°C, 2 ч	85	121
	47		Me		Pd(TFA) ₂ – HL ⁴⁷ (1 : 1), THF, 20°C, 2 ч	78	121

^a Приведена структура первичного продукта циклопалладирования. ^b В случае двух- и трехстадийных синтезов указан суммарный выход, а в скобках — выход на стадии замыкания фосфалладацикла. ^c Структура комплекса подтверждена методом РСА. ^d Основной продукт реакции (62%) — макроциклический координационный комплекс [Cl₂Pd(μ:κ²-HL²⁴)₂PdCl₂]. ^e Получен через координационный комплекс [Cl₂Pd(μ-HL²⁴)₂PdCl₂], синтез которого описан в работе¹²⁸. ^f Получен через промежуточный комплекс [Pd(κ²-L⁹⁴)Cl₂], где L⁹⁴ = C₆H₄(CH = PMes*)₂-1,2, структура которого подтверждена методом РСА (см.³²⁸). ^g Образуется в смеси с [(κ³-L²⁵O)Pd(TFA)] (соотношение 1 : 9), который охарактеризован методом РСА (см.¹⁵¹). ^h Получен через промежуточный комплекс [(κ³-L²⁵O)Pd(TFA)], синтез которого описан в работе³⁴⁷. ⁱ Основной продукт реакции (71%) — димерный комплекс [Cl₂Pd(μ:κ²-HL⁶²)₂PdCl₂]. ^j Получен в две стадии через промежуточный координационный комплекс [{Cl₂Pd(μ-HL)}₂]. ^k Выход дан по двум стадиям, включая снятие защиты лиганда. ^l Получен в две стадии через промежуточный комплекс [(κ³-L¹⁰⁹O)Pd(TFA)]. ^m Комплекс получен через РСР-интермедиат [(η³-L⁶⁸H)PdCl]⁺Cl[–]. ⁿ Структура лиганда подтверждена методом РСА. ^o Комплекс получен через интермедиат [(PdCl₂)₂(μ:κ², κ²-H₂L⁴⁹)].

VIII. Заключение

При всем многообразии уже известных структурных типов фосфалладациклов и разработанных путей их синтеза очевидна необходимость дальнейшего развития химии этого интереснейшего и практически ценного класса металлоорганических соединений.

Если рассматривать препаративные аспекты этой области, то наиболее плодотворным направлением представляется разработка процессов, основанных на использовании высокореакционноспособных металлоорганических реагентов для прямой внутримолекулярной активации С–Н связей Р-донорных лигандов. Так, до сих пор для этой цели практически не применяются η³-аллильные комплексы палладия, а случаи использования других металлирующих реагентов со связью Pd–С единичны. В структурном плане представляют

интерес синтез и оценка свойств и реакционной способности бициклических комплексов СРС-, СРР- и СРН-типа, а также разнообразных трициклических соединений с фосфалладациклическими фрагментами.

Вероятно, дальнейшее развитие химии фосфалладациклов не будет ограничено лишь обогащением коллекции моно- и бициклических комплексов этого класса. Чрезвычайно актуальными представляются детальные исследования механизмов прямой внутримолекулярной активации С–Н-связей в Р-донорных лигандах, что позволит более целенаправленно создавать новые структуры данного класса.

* * *

За время подготовки рукописи к публикации появился ряд статей, частично закрывающих отмеченные выше «белые

пятна» в данной области. Существенным вкладом в ее развитие следует признать синтез ряда циклопалладированных комплексов на основе Р-донорных лигандов, принадлежащих к новым структурным типам. Первый РСР-комплекс с двумя конденсированными шестичленными металлациклами с палладированным sp^2 -гибридизованным атомом углерода удалось получить окислительным присоединением бромзамещенного дифосфина $2,6-(Ph_2PCH_2CH_2)_2C_6H_3Br$ к $Pd(dba)_2$ (см.³⁶⁵). Предыдущие попытки создания этой структуры прямой активацией связи C—H были безуспешными.⁶⁷ Разработаны пути получения из моно- и бис(фосфинитов) новых несимметричных трициклических структур РСР-^{366, 367} и PCN-типа,^{368, 369} отличающихся размерами двух металлациклов (пяти- и шестичленных^{366–369}) и(или) природой двух гетеродонорных центров (с фосфино-³⁶⁷ или аминогруппой^{368, 369} в сочетании с фосфинитной ветвью). Ранее были известны лишь три несимметричных РСР-комплекса с фосфиновыми донорными группами.^{60, 61, 68}

В дополнение к уже известному РС-комплексу с шестичленным металлациклом (на основе экзотического сиднонилфосфинового лиганда⁶³) синтезированы два других представителя этого класса на основе (2-дифенилфосфинофенил)ферроцена³⁷⁰ и 2-(дициклогексилфосфино)бифенила.³⁷¹ Впервые реализовано двойное циклопалладирование по одному и тому же ароматическому кольцу 2-метилрезорцинбис(фосфинита).³⁷² Значительно расширена коллекция моноциклических циклопалладированных производных фосфитов^{373–375} и фосфинитов³⁷⁶ с пятичленными РС-палладациклами. Большинство новых РС- и РСР-комплексов получено прямой активацией связей C—H соответствующих лигандов под действием $PdCl_2$ (см.^{374–376}), $[PdCl_2(cod)]$,^{366, 367} $[PdCl_2(NCR)_2]$,^{373, 376} $Pd(OAc)_2$ (см.^{370, 371}) или $Pd(TFA)_2$ (см.³⁷²) с выходами от умеренных (43–48%^{367, 375}) до почти количественных (92–94%^{370, 371}). Для синтеза несимметричной пинцетной PCN-структуры разработан новый подход, основанный на хлоропалладировании алкина, несущего гетеродонорные заместители.^{368, 369} Интересный способ генерации РСС-комплексов из бис(фосфониевых) солей (предшественников Р-илидов) был разработан только для платины(II): процесс формально включает активацию трех C—H и одной C—P-связи.³⁷⁷

подавляющее большинство новых комплексов синтезировано с целью их последующей апробации в роли (пре)катализаторов. Показателем сохранения интереса к этому направлению в практическом применении фосфалладациклов может служить множество новых обзоров,^{378–383} посвященных этой теме. Кроме того, с целью решения проблемы регенерации циклопалладированных катализаторов разработаны методы закрепления одного из РСР-комплексов на силикагеле, в том числе и прямой активацией связи C—H предварительно иммобилизованного дифосфинового лиганда под действием $Pd(TFA)_2$ (см.³⁸⁴).

Авторы искренне благодарны проф. И.П.Смоляковой (USA, The University of North Dakota) и д-ру М.Ю.Рубиной (USA, The University of Illinois at Chicago) за ценную помощь в работе над рукописью, а также признательны NATO (грант PST.CLG.979757), Российскому фонду фундаментальных исследований (проект 04-03-3298а) и Фонду содействия отечественной науке за частичную финансовую поддержку этой работы.

Литература

1. W.A.Herrmann, V.P.W.Böhm, C.-P.Reisinger. *J. Organomet. Chem.*, **576**, 23 (1999)
2. V.Sridharan. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B*, **96**, 85 (2000)
3. I.P.Beletskaya, A.V.Cheprakov. *Chem. Rev.*, **100**, 3009 (2000)
4. J.Dupont, M.Pfeffer, J.Spencer. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1917 (2001)
5. N.J.Whitcombe, K.K.Hii, S.E.Gibson, *Tetrahedron*, **57**, 7449 (2001)

6. L.N.Lewis. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 743 (1986)
7. L.N.Lewis, J.F.Smith. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2728 (1986)
8. M.Beller, H.Fischer, W.A.Herrmann, C.Brossmer, K.Öfele, T.Priermeier, H.Fischer. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1844 (1995)
9. M.Beller, H.Fischer, W.A.Herrmann, K.Öfele, C.Brossmer. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1848 (1995)
10. W.A.Herrmann, C.Brossmer, C.-P.Reisinger, T.H.Riermeier, K.Öfele, M.Beller. *Chem. Eur. J.*, **3**, 1357 (1997)
11. K.Krogh-Jerpersen, M.Czerw, A.S.Goldman. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **189**, 95 (2002)
12. X.-Q.Gu, W.Chen, D.Morales-Morales, C.M.Jensen. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **189**, 119 (2002)
13. И.П.Белецкая, А.В.Чучурюкин. *Успехи химии*, **69**, 699 (2000)
14. G.W.Parshall. *Acc. Chem. Res.*, **3**, 139 (1970)
15. J.Dehand, M.Pfeffer. *Coord. Chem. Rev.*, **18**, 327 (1976)
16. H.P.Abicht, K.Jssleib. *Z. Chem.*, **1** (1977)
17. M.J.Bruce. *Angew. Chem.*, **89**, 75 (1977)
18. I.Omae. In *Organometallic Intramolecular-Coordination Compounds*. Elsevier, Amsterdam; New York, 1986
19. J.Omae. *Coord. Chem. Rev.*, **32**, 235 (1980)
20. J.Omae. *Coord. Chem. Rev.*, **83**, 137 (1988)
21. В.В.Дунина, О.А.Залевская, В.М.Потапов. *Успехи химии*, **57**, 434 (1988)
22. R.Uson, J.Fornies. *Adv. Organomet. Chem.*, **28**, 219 (1988)
23. I.Omae. *Coord. Chem. Rev.*, **28**, 97 (1979)
24. I.Omae. *Chem. Rev.*, **79**, 287 (1979)
25. I.Omae. *Coord. Chem. Rev.*, **42**, 245 (1982)
26. I.Omae. *Coord. Chem. Rev.*, **53**, 261 (1984)
27. E.C.Constable. *Polyhedron*, **3**, 1037 (1984)
28. G.R.Newkome, W.E.Puckert, V.K.Gupta, G.E.Kiefer. *Chem. Rev.*, **86**, 451 (1986)
29. L.Weber. *Angew. Chem.*, **99**, 378 (1987)
30. A.J.Cheney, W.S.McDonald, K.O'Flynn, B.L.Shaw, B.L.Turtle. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 128 (1973)
31. R.B.Bedford, S.Castillon, P.A.Chaloner, C.Claver, E.Fernandez, P.B.Hitchcock, A.Ruiz. *Organometallics*, **15**, 3990 (1996)
32. H.A.Y.Mohammad, J.C.Grimm, K.Eichele, H.-G.Mack, B.Speiser, F.Novak, M.G.Quintanilla, W.C.Kaska, H.A.Mayer. *Organometallics*, **21**, 5775 (2002)
33. W.Winter. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **15**, 241 (1976)
34. M.A.Bennett, C.Chiraratvatana, G.B.Robertson, U.Tooptakong. *Organometallics*, **7**, 1403 (1988)
35. M.A.Bennett, K.J.Cavell, K.Y.Chan. *Inorg. Chim. Acta*, **163**, 153 (1989)
36. H.Hagelin, M.Svensson, B.Akermark, P.-O.Norrby. *Organometallics*, **18**, 4574 (1999)
37. M.Herberhold, Th.Schmalz, W.Milius, B.Wrackmeyer. *Inorg. Chim. Acta*, **334**, 10 (2002)
38. M.Herberhold, Th.Schmalz, W.Milius, B.Wrackmeyer. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 437 (2002)
39. M.Herberhold, Th.Schmalz, W.Milius, B.Wrackmeyer. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 979 (2002)
40. M.W.Avis, M.E.van der Boom, C.E.Elsevier, W.J.J.Smeets, A.L.Spek. *J. Organomet. Chem.*, **527**, 263 (1997)
41. J.Vicente, A.Arcas, D.Bautista, M.C.R.de Arellano. *Organometallics*, **17**, 4544 (1998)
42. M.L.Illingsworth, J.A.Teagle, J.L.Burmeister, W.C.Fultz, A.L.Rheingold. *Organometallics*, **2**, 1364 (1983)
43. J.A.Teagle, J.L.Burmeister. *Inorg. Chim. Acta*, **118**, 65 (1986)
44. J.A.Albanese, A.L.Rheingold, J.L.Burmeister. *Inorg. Chim. Acta*, **150**, 213 (1988)
45. J.Vicente, M.T.Chicote, J.Fernandez-Baeza. *J. Organomet. Chem.*, **364**, 407 (1989)
46. Ch.Lee, Y.Kang, S.O.Kang, J.Ko, J.W.Yoo, M.H.Cho. *J. Organomet. Chem.*, **587**, 165 (1999)
47. A.D.Getty, K.I.Goldberg. *Organometallics*, **20**, 2545 (2001)
48. W.T.S.Huck, B.Snellink-Ruël, F.C.J.M.van Veggel, D.N.Reinhoudt. *Organometallics*, **16**, 4287 (1997)
49. I.P.Beletskaya, A.V.Chuchurjukin, H.P.Dijkstra, G.P.M.van Klink, G.van Koten. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 1081 (2000)
50. I.P.Beletskaya, A.V.Chuchurjukin, H.P.Dijkstra, G.P.M.van Klink, G.van Koten. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 1075 (2000)
51. G.Pacchioni, P.S.Bagus. *Inorg. Chem.*, **31**, 4391 (1992)
52. R.Romeo, G.Arena, L.M.Scolaro. *Inorg. Chem.*, **31**, 4879 (1992)

53. M.M.Rahman, H.-Y.Liu, K.Eriks, A.Prock, W.P.Giering. *Organometallics*, **8**, 1 (1989)
54. K.Abdur-Rashid, T.P.Fong, B.Greaves, D.G.Gusev, J.G.Hinman, Sh.E.Landau, A.J.Lough, R.H.Morris. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9155 (2000)
55. D.F.Gill, B.E.Mann, B.L.Shaw. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 270 (1973)
56. A.Albinati, S.Affolter, P.S.Pregosin. *Organometallics*, **9**, 379 (1990)
57. D.J.Tune, H.Werner. *Helv. Chim. Acta*, **58**, 2240 (1975)
58. Ch.E.Jones, B.L.Shaw, B.L.Turtle. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 992 (1974)
59. H.D.Empsall, P.N.Heys, B.L.Shaw. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 257 (1978)
60. M.A.Bennett, P.W.Clark, G.B.Robertson, I.B.Tomkins, P.O.Whimp. *J. Organomet. Chem.*, **63**, C15 (1973)
61. M.A.Bennett, P.W.Clark. *J. Organomet. Chem.*, **110**, 367 (1976)
62. M.Ohff, A.Ohff, E.van der Boom, D.Milstein. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 11687 (1997)
63. S.T.Lin, H.S.Cheo, L.S.Liu, J.C.Wang. *Organometallics*, **16**, 1803 (1997)
64. S.T.Lin, H.-S.Cheo, L.-S.Liu, J.-C.Wang. *J. Organomet. Chem.*, **610**, 1 (2000)
65. S.T.Lin, K.J.Peng, T.M.Barclay, A.W.Cordes. *Inorg. Chim. Acta*, **321**, 89 (2001)
66. H.Rimml, L.M.Venanzi. *J. Organomet. Chem.*, **259**, C6 (1983)
67. H.Rimml, M.Venanzi. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **30**, 297 (1987)
68. M.A.Bennet, G.B.Robertson, I.B.Tomkins, P.O.Whimp. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3514 (1976)
69. R.G.Goel, R.G.Montemayor. *Inorg. Chem.*, **16**, 2183 (1977)
70. H.C.Clark, A.B.Goel, R.G.Goel, S.Goel, W.O.Ogini. *Inorg. Chim. Acta*, **31**, L441 (1978)
71. H.C.Clark, A.B.Goel, S.Goel. *Inorg. Chem.*, **18**, 2803 (1979)
72. H.C.Clark, A.B.Goel, R.G.Goel, S.Goel, W.O.Ogini. *Transition Met. Chem.*, **5**, 378 (1980)
73. R.G.Goel, W.O.Ogini. *Organometallics*, **1**, 654 (1982)
74. A.B.Goel, S.Goel, W.O.Ogini. *Inorg. Chim. Acta*, **98**, 67 (1985)
75. W.A.Herrmann, V.P.W.Böhm. *J. Organomet. Chem.*, **572**, 141 (1999)
76. R.Arnek, K.Zetterberg. *Organometallics*, **6**, 1230 (1987)
77. Y.Agnus, M.Gross, M.Labarelle, R.Louis, B.Metz. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 939 (1994)
78. W.Henderson, A.G.Oliver, C.E.F.Rickard, L.J.Baker. *Inorg. Chim. Acta*, **292**, 260 (1999)
79. L.Zhang, K.Zetterberg. *Organometallics*, **10**, 3806 (1991)
80. W.D.Jones, F.J.Feher. *Acc. Chem. Res.*, **22**, 91 (1989)
81. A.J.Cheney, B.L.Shaw. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 860 (1972)
82. B.L.Shaw, M.Truelock. *J. Organomet. Chem.*, **102**, 517 (1975)
83. B.E.Mann, B.L.Shaw, R.M.Slade. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2976 (1971)
84. H.Werner, H.J.Kraus. *J. Organomet. Chem.*, **204**, 415 (1981)
85. A.J.Cheney, B.E.Mann, B.L.Shaw, R.M.Slade. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1176 (1970)
86. A.J.Cheney, B.E.Mann, B.L.Shaw, R.M.Slade. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3833 (1971)
87. M.A.Bennett, M.Contel, D.C.R.Hockless, L.L.Welling, A.C.Willis. *Inorg. Chem.*, **41**, 844 (2002)
88. A.A.Kiffen, Ch.Masters, L.Raynand. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 853 (1975)
89. A.L.Seligson, W.C.Trogler. *Organometallics*, **12**, 738 (1993)
90. C.J.Moulton, B.L.Shaw. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1020 (1976)
91. S.Sjövall, O.F.Wendt, C.Andersson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1396 (2002)
92. S.Sjövall, M.H.Johansson, C.Andersson. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2907 (2001)
93. G.B.Robertson, P.O.Whimp. *Inorg. Chem.*, **13**, 2082 (1974)
94. W.Lesueur, E.Solari, C.Floriani, A.Chiesi-Villa, C.Rizzoli. *Inorg. Chem.*, **36**, 3354 (1997)
95. C.A.Tolman. *Chem. Rev.*, **77**, 313 (1977)
96. B.L.Shaw. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3856 (1975)
97. B.L.Shaw. *J. Organomet. Chem.*, **200**, 307 (1980)
98. B.N.Cockburn, D.V.Hove, T.Keating, B.F.G.Johnson, J.Lewis. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 404 (1973)
99. В.В.Дунина, Н.С.Гулюкина, Е.Б.Головань, И.Ю.Налимова, А.А.Кокшарова, И.П.Белецкая. *Металлоорг. химия*, **6**, 36 (1993)
100. В.В.Дунина, М.Ю.Казакова, Ю.К.Гришин, О.Р.Мальшев, Е.И.Казакова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1375 (1997)
101. V.V.Dunina, L.G.Kuz'mina, M.Yu.Kazakova, O.N.Gorunova, Yu.K.Grishin, E.I.Kazakova. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1029 (1999)
102. A.C.Cope, E.C.Friedrich. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 909 (1968)
103. C.K.Ingold. *J. Chem. Soc.*, 305 (1921)
104. C.K.Ingold. *J. Chem. Soc.*, 951 (1921)
105. N.L.Allinger, V.Zalkov. *J. Org. Chem.*, **25**, 701 (1960)
106. Ch.A.Tolman. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2956 (1970)
107. T.K.Woo, T.Ziegler. *Inorg. Chem.*, **33**, 1857 (1994)
108. M.Beller, T.H.Riermeier, S.Haber, H.-J.Kleiner, A.W.Herrmann. *Chem. Ber.*, **129**, 1259 (1996)
109. S.A.Dias, E.C.Alyea. *Transition Met. Chem.*, **4**, 205 (1979)
110. E.C.Alyea, J.Malito. *J. Organomet. Chem.*, **340**, 119 (1988)
111. E.C.Alyea, G.Malito. *Gazz. Chim. Ital.*, **123**, 709 (1993)
112. J.F.Blount, C.A.Maryanoff, K.Mislow. *Tetrahedron Lett.*, 913 (1975)
113. E.M.Hyde, B.L.Shaw, I.Shepherd. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1696 (1978)
114. K.Hiraki, Y.Fuchita, T.Uchiyama. *Inorg. Chim. Acta*, **69**, 187 (1983)
115. J.M.Duff, B.E.Mann, B.L.Shaw, B.Turtle. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 139 (1974)
116. B.L.Shaw, S.D.Perera, E.A.Staley. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1361 (1998)
117. H.Kawanami, K.Toyota, M.Yoshifuji. *Chem. Lett.*, 533 (1996)
118. R.Mason, M.Textor. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 292 (1976)
119. A.R.H.Bottomley, C.Grocker, B.L.Shaw. *J. Organomet. Chem.*, **250**, 617 (1983)
120. H.-B.Kraatz, D.Milstein. *J. Organomet. Chem.*, **488**, 223 (1995)
121. R.B.Bedford, S.M.Draper, P.N.Scully, S.L.Welch. *New J. Chem.*, **24**, 745 (2000)
122. D.Morales-Morales, C.Grause, K.Kasaoka, R.Redon, R.E.Cramer, C.M.Jensen. *Inorg. Chim. Acta*, **300–302**, 958 (2000)
123. M.E.van der Boom, M.Gozin, Y.Ben-David, L.J.W.Shimon, F.Frolov, H.-B.Kraatz, D.Milstein. *Inorg. Chem.*, **35**, 7068 (1996)
124. S.Sjövall, C.Andersson, O.F.Wendt. *Inorg. Chim. Acta*, **325**, 182 (2001)
125. A.Jouaiti, M.Geoffroy, G.Terron, G.Bernardinelli. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 155 (1992)
126. A.Jouaiti, M.Geoffroy, G.Bernardinelli. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 3413 (1993)
127. A.Jouaiti, M.Geoffroy, G.Terron, G.Bernardinelli. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 2251 (1995)
128. N.A.Al-Salem, H.D.Empsall, R.Markham, B.L.Shaw. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972 (1979)
129. N.A.Al-Salem, W.S.McDonald, R.Markham, M.C.Norton, B.L.Shaw. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 59 (1980)
130. В.В.Дунина, О.А.Залевская, В.М.Потапов. *Журн. общ. химии*, **54**, 389 (1984)
131. V.V.Dunina, O.N.Gorunova, M.V.Livantsov, Yu.K.Grishin, L.G.Kuz'mina, N.A.Kataeva, A.V.Churakov. *Inorg. Chem. Commun.*, **3**, 354 (2000)
132. V.V.Dunina, O.N.Gorunova, M.V.Livantsov, Yu.K.Grishin, L.G.Kuz'mina, N.A.Kataeva, A.V.Churakov. *Tetrahedron: Asymmetry*, **11**, 3967 (2000)
133. R.J.Errington, W.S.McDonald, B.L.Shaw. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1829 (1982)
134. H.Rimml, L.M.Venanzi. *J. Organomet. Chem.*, **260**, C52 (1984)
135. J.M.Longmire, X.Zhang, M.Shang. *Organometallics*, **17**, 4374 (1998)
136. E.J.Farrington, E.M.Viviente, B.S.Williams, G.Van Koten, J.M.Brown. *Chem. Commun.*, 308 (2002)
137. S.Nemeh, R.J.Fletcher, K.Gierling, C.Maichle-Mossmeyer, H.A.Mayer, W.C.Kaska. *Organometallics*, **17**, 2003 (1998)
138. R.B.Bedford, S.L.Welch. *Chem. Commun.*, 129 (2001)
139. D.A.Albisson, R.B.Bedford, S.E.Lawrence, P.N.Scully. *Chem. Commun.*, 2095 (1998)
140. L.L.Troitskaya, S.T.Ovseenko, Yu.L.Slovokhotov, I.S.Neretin, V.I.Sokolov. *J. Organomet. Chem.*, **642**, 191 (2002)
141. В.И.Соколов, Л.А.Булыгина. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1268 (1998)
142. V.I.Sokolov, L.A.Bulygina, O.Ya.Borbulevych, O.V.Shishkin. *J. Organomet. Chem.*, **582**, 246 (1999)
143. E.W.Ainscough, S.D.Robinson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 130 (1971)

144. N.Ahmad, E.W.Ainscough, T.A.James, S.D.Robinson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1151 (1973)
145. V.V.Dunina, O.N.Gorunova, L.G.Kuz'mina, M.V.Livantsov, Yu.K.Grishin. *Tetrahedron: Asymmetry*, **10**, 3951 (1999)
146. Н.Н.Лялина, С.В.Даргина, А.Н.Соболев, Т.М.Буслаева, И.П.Ромм. *Коорд. химия*, **19**, 57 (1993)
147. G.J.Gainsford, R.Mason. *J. Organomet. Chem.*, **80**, 395 (1974)
148. L.R.Falvello, J.Fornies, A.Martin, V.Sicilia, P.Villarroya. *Inorg. Chem.*, **36**, 6166 (1997)
149. J.D.Oliver, D.F.Mullica, W.O.Milligan. *Inorg. Chem.*, **21**, 3284 (1982)
150. M.Castella, F.Calahorra, D.Sainz, D.Velasco. *Org. Lett.*, **3**, 541 (2001)
151. M.E.Van der Boom, S.-Y.Liou, Y.Ben-David, L.J.W.Shimon, D.Milstein. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6531 (1998)
152. K.Kiewel, Y.S.Liu, D.E.Bergbreiter. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 8945 (1999)
153. M.S.Karash, R.C.Seyler, F.R.Mayo. *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 882 (1938)
154. J.A.Davies, F.R.Hartley. *Chem. Rev.*, **81**, 79 (1981)
155. R.J.Cross, A.R.Kennedy, K.W.Muir. *J. Organomet. Chem.*, **487**, 227 (1995)
156. M.W.Haenel, D.Jakubik, C.Krüger, P.Betz. *Chem. Ber.*, **124**, 333 (1991)
157. A.L.Seligson, W.C.Trogler. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7085 (1992)
158. D.Morales-Morales, R.Redon, C.Yung, C.M.Jensen. *Chem. Commun.*, 1619 (2000)
159. D.Morales-Morales, R.E.Cramer, C.M.Jensen. *J. Organomet. Chem.*, **654**, 44 (2002)
160. F.-T.Luo, A.Jeevanandam, M.K.Basu. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 7939 (1998)
161. А.Н.Ведерников, А.И.Курамшин, Б.Н.Соломонов. *Журн. орг. химии*, **29**, 2129 (1993)
162. A.N.Vedernikov, A.I.Kuramshin, B.N.Solomonov. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 121 (1994)
163. O.F.Wendt, N.-F.K.Kaiser, L.I.Elding. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4733 (1997)
164. B.D.Steffey, A.Miedaner, M.L.Maciejewski-Farmer, P.R.Bernatis, A.M.Herring, V.S.Allured, V.Carperos, D.L.DuBois. *Organometallics*, **13**, 4844 (1994)
165. B.S.Williams, P.Dani, M.Lutz, A.L.Spek, G.Van Koten. *Helv. Chim. Acta*, **84**, 3519 (2001)
166. B.J.Hathaway, D.G.Holah, A.E.Underhill. *J. Chem. Soc.*, 2444 (1962)
167. A.Sen, L.Ta-Wang. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4627 (1981)
168. A.Weisman, M.Gozin, H.-B.Kraatz, D.Milstein. *Inorg. Chem.*, **35**, 1792 (1996)
169. M.A.Zhuravel, N.S.Greval, D.S.Glueck. *Organometallics*, **19**, 2882 (2000)
170. D.M.Fenton. *J. Org. Chem.*, **38**, 3192 (1973)
171. H.C.Clark, A.B.Goel, S.Goel. *J. Organomet. Chem.*, **166**, C29 (1979)
172. T.Yoshida, S.Otsuka. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2134 (1977)
173. V.V.Grushin. *Chem. Rev.*, **96**, 2011 (1996)
174. S.Otsuka, T.Yoshida, M.Matsumoto, K.Nakatsu. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5850 (1976)
175. H.Imoto, H.Moriyama, T.Saito, Y.Sasaki. *J. Organomet. Chem.*, **120**, 453 (1976)
176. H.C.Clark, A.B.Goel, R.G.Goel, W.O.Ogini. *J. Organomet. Chem.*, **157**, C16 (1978)
177. R.G.Goel, W.O.Ogini. *Inorg. Chim. Acta*, **44**, L165 (1980)
178. R.G.Goel, W.O.Ogini, R.C.Srivastava. *Inorg. Chem.*, **20**, 3611 (1981)
179. W.Keim. *J. Organomet. Chem.*, **14**, 179 (1968)
180. A.J.Cheney, B.L.Shaw. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 754 (1972)
181. D.L.Thorn. *Organometallics*, **17**, 348 (1998)
182. Ph.E.Garrou. *Chem. Rev.*, **85**, 171 (1985)
183. I.V.Kourkine, M.D.Sargent, D.S.Glueck. *Organometallics*, **17**, 125 (1998)
184. S.Okeya, Sh.-i.Ooi, K.Matsumoto, Y.Nakamura, S.Kawaguchi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 1085 (1981)
185. S.Baba, T.Ogura, Sh.Kawaguchi. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **7**, 1195 (1971)
186. M.Horike, Y.Kay, N.Yasuoka, N.Kasai. *J. Organomet. Chem.*, **72**, 441 (1974)
187. S.Baba, T.Ogura, S.Kawaguchi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 665 (1974)
188. S.Matsumoto, S.Kawaguchi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1577 (1980)
189. S.Okeya, H.Sasaki, M.Ogita, T.Takemoto, Y.Onuki, Y.Nakamura, B.K.Mohapatra, S.Kawaguchi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 1978 (1981)
190. T.Ito, T.Kiriyama, A.Yamamoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 3250 (1976)
191. S.Okeya, T.Miyamoto, S.Ooi, Y.Nakamura, S.Kawaguchi. *Inorg. Chim. Acta*, **45**, L135 (1980)
192. S.Matsumoto, S.Kawaguchi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 1704 (1981)
193. S.Okeya, Y.Nakamura, S.Kawaguchi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 3396 (1981)
194. S.R.Childress, R.A.Holwerda. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **22**, 57 (1992)
195. S.Kawaguchi. *Coord. Chem. Rev.*, **70**, 51 (1986)
196. S.Okeya, T.Miyamoto, S.Ooi, Y.Nakamura, S.Kawaguchi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 395 (1984)
197. A.R.Siedle, R.A.Newmark, L.H.Pignolet. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6584 (1982)
198. S.Baba, S.Kawaguchi. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **11**, 415 (1975)
199. А.Д.Рябов. *Журн. общ. химии*, **57**, 249 (1987)
200. A.D.Ryabov. In *Synthetic and Mechanistic Aspects of Exchange of Cyclometallated Ligands in Pd(II) and Pt(II) Complexes. Perspective in Coordination Chemistry*. (Eds A.F.Williams, C.Floriani, A.Merbach). VCH, Weinheim, 1994. P. 271
201. P.Dani, M.Albrecht, G.P.M.van Klink, G.Van Koten. *Organometallics*, **19**, 4468 (2000)
202. M.Albrecht, P.Dani, M.Lutz, A.L.Spek, G.Van Koten. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11822 (2000)
203. J.Granell, D.Sainz, J.Sales. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1785 (1986)
204. R.M.Ceder, M.Gomez, J.Sales. *J. Organomet. Chem.*, **361**, 391 (1989)
205. А.Д.Рябов, А.В.Усатов, В.Н.Калинин, Л.И.Захаркин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2790 (1986)
206. V.V.Dunina, O.N.Gorunova, E.D.Razmyslova, M.V.Livantsov, Yu.K.Grishin. In *Novel Routes to Optically Active Palladacycles. Book of Abstracts of the International Symposium on Chirality «Chirality-2000» (ISCD 12)*. Chamonix Mont-Blanc, France, 2000. P. A8
207. О.Н.Горунова. Дис. канд. хим. наук. МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, 2001
208. J.Chatt, L.M.Vallarino, L.M.Venanzi. *J. Chem. Soc.*, 3413 (1957)
209. D.A.White. *J. Chem. Soc., A*, 145 (1971)
210. J.K.Stille, D.E.James. *J. Organomet. Chem.*, **108**, 401 (1976)
211. J.H.Nelson, D.A.Redfield. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **9**, 807 (1973)
212. H.D.Empson, E.M.Hyde, E.Mentzer, B.L.Shaw. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2285 (1977)
213. C.Bartolomé, P.Espinet, F.Villafane, S.Giesa, A.Martin, A.G.Orpen. *Organometallics*, **15**, 2019 (1996)
214. A.Bright, B.E.Mann, C.Masters, B.L.Shaw, R.M.Slade, R.E.Stainbank. *J. Chem. Soc., A*, 1826 (1971)
215. S.Otsuka. *J. Organomet. Chem.*, **200**, 191 (1980)
216. A.Musco, W.Kuran, A.Silvani, M.W.Anker. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 938 (1973)
217. M.Matsumoto, H.Yoshioka, K.Nakatsu, T.Yoshida, S.Otsuka. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3322 (1974)
218. T.Matsumoto, T.Kasai, K.Tatsumi. *Chem. Lett.*, 346 (2002)
219. V.V.Grushin, H.Alper. *Organometallics*, **15**, 5242 (1996)
220. A.Bondi. *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964)
221. T.W.Hambley. *Inorg. Chem.*, **37**, 3767 (1998)
222. A.J.Pryde, B.L.Shaw, B.Weeks. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 947 (1973)
223. F.C.March, R.Mason, K.M.Thomas. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 584 (1975)
224. A.J.Pryde, B.L.Shaw, B.Weeks. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 322 (1976)
225. G.W.Parshall. *Acc. Chem. Res.*, **8**, 113 (1975)
226. А.Е.Шилов, Г.Б.Шульпин. *Успехи химии*, **56**, 754 (1987)
227. А.Н.Ведерников, А.И.Курамшин, М.Д.Саяхов, А.А.Собанов, Б.Н.Соломонов. *Журн. орг. химии*, **33**, 39 (1997)
228. J.A.M.Simoes, J.L.Beauchamp. *Chem. Rev.*, **90**, 629 (1990)
229. Г.А.Шамов, А.Н.Ведерников, Б.Н.Соломонов. *Журн. общ. химии*, **67**, 1061 (1997)
230. А.Н.Ведерников, Г.А.Шамов, Б.Н.Соломонов. *Журн. общ. химии*, **67**, 1237 (1997)
231. А.Н.Ведерников, Г.А.Шамов, Б.Н.Соломонов. *Журн. общ. химии*, **68**, 709 (1998)
232. А.Н.Ведерников, Г.А.Шамов, Б.Н.Соломонов. *Журн. общ. химии*, **68**, 718 (1998)

233. А.Н.Ведерников, Г.А.Шамов, Б.Н.Соломонов. *Журн. общ. химии*, **69**, 1144 (1999)
234. А.Н.Ведерников, Г.А.Шамов, Б.Н.Соломонов. *Журн. общ. химии*, **70**, 1263 (2000)
235. В.А.Arndtsen, R.G.Bergman, T.A.Mobley, T.H.Peterson. *Acc. Chem. Res.*, **28**, 154 (1995)
236. А.Е.Шилов, Г.Б.Шул'пин. *Chem. Rev.*, **97**, 2879 (1997)
237. А.Д.Рябов. *Металлоорг. химия*, **1**, 994 (1988)
238. А.Д.Рябов. *Chem. Rev.*, **90**, 403 (1990)
239. А.А.Скелтон, Г.Ван Котен. *Acc. Chem. Res.*, **28**, 406 (1995)
240. А.А.Скелтон, Д.Милштейн. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 870 (1999)
241. А.А.Скелтон. *Acc. Chem. Res.*, **25**, 83 (1992)
242. А.А.Скелтон. *Platinum Met. Rev.*, **37**, 2 (1993)
243. С.Д.Эльсвир. *Coord. Chem. Rev.*, **185–186**, 809 (1999)
244. А.А.Скелтон, А.Д.Рябов, М.Пфедер, В.В.Скелтон, А.Н.Байлер. *Inorg. Chim. Acta*, **327**, 20 (2002)
245. А.А.Скелтон, А.Д.Рябов, М.Пфедер, В.В.Скелтон, А.Н.Байлер. *J. Organomet. Chem.*, **595**, 296 (2000)
246. А.А.Скелтон, А.Д.Рябов, М.Пфедер, В.В.Скелтон, А.Н.Байлер. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3325 (2000)
247. А.А.Скелтон, А.Д.Рябов, М.Пфедер, В.В.Скелтон, А.Н.Байлер. *Organometallics*, **14**, 199 (1995)
248. А.А.Скелтон, А.Д.Рябов, М.Пфедер, В.В.Скелтон, А.Н.Байлер. *Organometallics*, **18**, 2660 (1999)
249. А.А.Скелтон, А.Д.Рябов, М.Пфедер, В.В.Скелтон, А.Н.Байлер. *Organometallics*, **11**, 3085 (1992)
250. А.А.Скелтон, А.Д.Рябов, М.Пфедер, В.В.Скелтон, А.Н.Байлер. *Inorg. Chim. Acta*, **287**, 27 (1999)
251. А.А.Скелтон, А.Д.Рябов, М.Пфедер, В.В.Скелтон, А.Н.Байлер. *Inorg. Chem.*, **26**, 1169 (1987)
252. А.А.Скелтон, А.Д.Рябов, М.Пфедер, В.В.Скелтон, А.Н.Байлер. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 710 (1991)
253. А.А.Скелтон, А.Д.Рябов, М.Пфедер, В.В.Скелтон, А.Н.Байлер. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3143 (1994)
254. А.А.Скелтон, А.Д.Рябов, М.Пфедер, В.В.Скелтон, А.Н.Байлер. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4336 (2002)
255. А.А.Скелтон, А.Д.Рябов, М.Пфедер, В.В.Скелтон, А.Н.Байлер. *Organometallics*, **16**, 5756 (1997)
256. А.А.Скелтон, А.Д.Рябов, М.Пфедер, В.В.Скелтон, А.Н.Байлер. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 147 (1999)
257. А.А.Скелтон, А.Д.Рябов, М.Пфедер, В.В.Скелтон, А.Н.Байлер. *Organometallics*, **12**, 3945 (1993)
258. А.А.Скелтон, А.Д.Рябов, М.Пфедер, В.В.Скелтон, А.Н.Байлер. *Organometallics*, **13**, 18 (1994)
259. А.А.Скелтон, А.Д.Рябов, М.Пфедер, В.В.Скелтон, А.Н.Байлер. *Chem. Rev.*, **85**, 245 (1985)
260. А.А.Скелтон, А.Д.Рябов, М.Пфедер, В.В.Скелтон, А.Н.Байлер. *Chem. Rev.*, **96**, 3125 (1996)
261. А.А.Скелтон, А.Д.Рябов, М.Пфедер, В.В.Скелтон, А.Н.Байлер. *Organometallics*, **8**, 99 (1989)
262. А.А.Скелтон, А.Д.Рябов, М.Пфедер, В.В.Скелтон, А.Н.Байлер. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 12539 (1998)
263. А.А.Скелтон, А.Д.Рябов, М.Пфедер, В.В.Скелтон, А.Н.Байлер. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 237 (1965)
264. А.А.Скелтон, А.Д.Рябов, М.Пфедер, В.В.Скелтон, А.Н.Байлер. *J. Chem. Soc., A*, 2594 (1968)
265. А.А.Скелтон, А.Д.Рябов, М.Пфедер, В.В.Скелтон, А.Н.Байлер. *J. Organomet. Chem.*, **250**, 395 (1983)
266. А.А.Скелтон, А.Д.Рябов, М.Пфедер, В.В.Скелтон, А.Н.Байлер. *Inorg. Chem.*, **20**, 3607 (1981)
267. А.А.Скелтон, А.Д.Рябов, М.Пфедер, В.В.Скелтон, А.Н.Байлер. *Acc. Chem. Res.*, **28**, 51 (1995)
268. А.А.Скелтон, А.Д.Рябов, М.Пфедер, В.В.Скелтон, А.Н.Байлер. *Inorg. Chim. Acta*, **280**, 87 (1998)
269. А.А.Скелтон, А.Д.Рябов, М.Пфедер, В.В.Скелтон, А.Н.Байлер. *Organometallics*, **19**, 5273 (2000)
270. А.А.Скелтон, А.Д.Рябов, М.Пфедер, В.В.Скелтон, А.Н.Байлер. *J. Organomet. Chem.*, **168**, 351 (1979)
271. А.А.Скелтон, А.Д.Рябов, М.Пфедер, В.В.Скелтон, А.Н.Байлер. *J. Organomet. Chem.*, **311**, 57 (1986)
272. А.А.Скелтон, А.Д.Рябов, М.Пфедер, В.В.Скелтон, А.Н.Байлер. *Chem. Commun.*, 779 (2001)
273. А.А.Скелтон, А.Д.Рябов, М.Пфедер, В.В.Скелтон, А.Н.Байлер. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 7379 (1999)
274. А.А.Скелтон, А.Д.Рябов, М.Пфедер, В.В.Скелтон, А.Н.Байлер. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1249 (1998)
275. А.А.Скелтон, А.Д.Рябов, М.Пфедер, В.В.Скелтон, А.Н.Байлер. *Inorg. Chem.*, **36**, 6472 (1997)
276. А.А.Скелтон, А.Д.Рябов, М.Пфедер, В.В.Скелтон, А.Н.Байлер. *Inorg. Chem.*, **39**, 5964 (2000)
277. А.А.Скелтон, А.Д.Рябов, М.Пфедер, В.В.Скелтон, А.Н.Байлер. *J. Organomet. Chem.*, **503**, 149 (1995)
278. М.Портной, Д.Милштейн. *Organometallics*, **12**, 1655 (1993)
279. А.Охата, Н.Като, Х.Кurosawa. *Organometallics*, **21**, 5464 (2002)
280. Л.Р.Фалвелло, С.Фернандес, Р.Наварро, Е.П.Урриолабейтия. *Inorg. Chem.*, **39**, 2957 (2000)
281. Г.-П.Абихт, К.Исслеб. *J. Organomet. Chem.*, **185**, 265 (1980)
282. Г.-П.Абихт, К.Исслеб. *J. Organomet. Chem.*, **289**, 201 (1985)
283. Г.-П.Абихт, К.Исслеб. *J. Organomet. Chem.*, **149**, 209 (1978)
284. К.Шмидекнехт, М.Рудольф, Г.-П.Абихт. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **462**, 106 (1980)
285. Г.-П.Абихт. *Z. Chem.*, **24**, 387 (1984)
286. Р.Л.Беннетт, М.И.Брусе, Г.А.Сток. *J. Organomet. Chem.*, **38**, 325 (1972)
287. Г.Ван Котен, Т.Б.Х.Ястржебский. *Tetrahedron*, **45**, 569 (1989)
288. К.Шварцкопф, Ю.Метцгер, В.Саак, С.Похл. *Chem. Ber.*, **130**, 1539 (1997)
289. Ф.Н.Джонс, М.Ф.Зинн, С.Р.Хаузер. *J. Org. Chem.*, **28**, 663 (1963)
290. Ф.Н.Джонс, М.Ф.Зинн, С.Р.Хаузер. *J. Org. Chem.*, **28**, 3461 (1963)
291. А.С.Копе, Р.Н.Гурлей. *J. Organomet. Chem.*, **8**, 527 (1967)
292. К.П.Клейн, С.Р.Хаузер. *J. Org. Chem.*, **32**, 1479 (1967)
293. Г.-П.Абихт, К.Исслеб. *J. Organomet. Chem.*, **26**, 150 (1989)
294. А.М.Агуар, Г.Джачин, А.Миллс. *J. Org. Chem.*, **27**, 674 (1962)
295. А.М.Агуар, Г.Джачин, А.Миллс. *J. Org. Chem.*, **27**, 1001 (1962)
296. Г.-П.Абихт, К.Исслеб. *Z. Chem.*, **21**, 341 (1981)
297. Г.Мюллер, Г.-П.Абихт, М.Вальдкирхер, Г.Лашманн, М.Лутц, М.Винклер. *J. Organomet. Chem.*, **622**, 121 (2001)
298. Г.-П.Абихт, У.Баумеистер, Х.Хартунг, К.Исслеб, Р.А.Джобсон, Г.Ричардсон, С.М.Сокол, Г.В.Веркаде. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **494**, 55 (1982)
299. Г.-П.Абихт, К.Исслеб. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **422**, 237 (1976)
300. Г.-П.Абихт, К.Исслеб. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **447**, 53 (1978)
301. Ф.Дж.Бейли, Т.Барретт, С.Парсонс. *J. Organomet. Chem.*, **625**, 236 (2001)
302. Г.Лонгони, П.Чини, Ф.Канзани, П.Фантуцци. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 470 (1971)
303. Г.Лонгони, П.Чини, Ф.Канзани, П.Фантуцци. *Gazz. Chim. Ital.*, **104**, 249 (1974)
304. М.А.Беннетт, С.К.Бхаргава, М.Ке, А.С.Уиллис. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3537 (2000)
305. Г.Лонгони, П.Фантуцци, П.Чини, Ф.Канзани. *J. Organomet. Chem.*, **39**, 413 (1972)
306. Р.Г.Парсон. *Inorg. Chem.*, **12**, 712 (1973)
307. У.Беллуко, Р.А.Мичелин, М.Моззон, Р.Бертани, Г.Фаччин, Л.Занотто, Л.Пандольфо. *J. Organomet. Chem.*, **557**, 37 (1998)
308. Р.Наварро, Е.П.Урриолабейтия. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4111 (1999)
309. Г.Тakahashi, Ю.Оосава, А.Кобаяши. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **9**, 15 (1976)
310. Г.Тakahashi, Ю.Оосава, А.Кобаяши, Т.Сайто, Ю.Сасаки. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 1771 (1977)
311. Г.Тakahashi, Ю.Оосава, А.Кобаяши, Т.Сайто, Ю.Сасаки. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2509 (1990)
312. Л.Р.Фалвелло, С.Фернандес, Р.Наварро, Е.П.Урриолабейтия. *New. J. Chem.*, **21**, 909 (1997)
313. Ю.Оосава, Т.Сайто, Ю.Сасаки. *Chem. Lett.*, 1259 (1975)
314. Ю.Оосава, Т.Миямото, Т.Сайто, Ю.Сасаки. *Chem. Lett.*, 33 (1975)
315. Ю.Оосава, Х.Урабе, Т.Сайто, Ю.Сасаки. *J. Organomet. Chem.*, **122**, 113 (1976)
316. Р.Усин, Г.Форниис, Р.Наварро, А.М.Ортега. *J. Organomet. Chem.*, **334**, 389 (1987)
317. В.Дж.Юнгс, Дж.Махуод, Б.Л.Симмс, П.Н.Свепстон, Дж.А.Иберс. *Organometallics*, **2**, 917 (1983)
318. В.Дж.Юнгс, Дж.А.Иберс. *Organometallics*, **2**, 979 (1983)
319. В.Дж.Юнгс, Дж.А.Иберс. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 639 (1983)
320. М.Ван дер Слуйс, В.Бевеверwijk, А.Терматен, Ф.Биккелhaupt, Х.Куйман, А.Л.Спек. *Organometallics*, **18**, 1402 (1999)
321. М.Чентит, М.Геоффрой, Г.Бернадинелли. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **53**, 866 (1997)
322. М.Ван дер Слуйс, В.Бевеверwijk, А.Терматен, Е.Гаврилова, Ф.Биккелhaupt, Х.Куйман, Н.Велдман, А.Л.Спек. *Organometallics*, **16**, 1144 (1997)
323. М.Басато, Б.Сесто, М.Зекка, Г.Валле, С.Антонелло, Ф.Маран. *J. Organomet. Chem.*, **601**, 201 (2000)
324. Дж.Викенте, Дж.-А.Абад, Ф.С.Хернандес-Мата, П.Г.Джонс. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 3848 (2002)

327. M.Sakamoto, I.Shimizu, A.Yamamoto. *Organometallics*, **13**, 407 (1994)
328. A.Jouaiti, M.Geoforoy, G.Bernardinelli. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 437 (1996)
329. J.Chatt, J.M.Davidson. *J. Chem. Soc., A*, 843 (1965)
330. H.Werner, R.Werner. *J. Organomet. Chem.*, **209**, C60 (1981)
331. J.Götzig, R.Werner, H.Werner. *J. Organomet. Chem.*, **290**, 99 (1985)
332. R.S.Shinomoto, P.J.Desrosiers, T.G.P.Harper, Th.C.Flood. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 704 (1990)
333. D.Rabinovich, G.Parkin. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5381 (1990)
334. V.C.Gibson, P.D.Grebenik, M.L.H.Green. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1101 (1983)
335. M.A.Bennett, P.N.Kapoor. *J. Organomet. Chem.*, **336**, 257 (1987)
336. Дж.Коллмен, Л.Хигедас, Дж.Нортон, Р.Финке. *Металлоорганическая химия переходных металлов. Т. 1–2*. Мир, Москва, 1989
337. R.Uson, J.Fornies, P.Espinet, A.Garcia, M.Tomas. *J. Organomet. Chem.*, **282**, C35 (1985)
338. R.Uson, J.Fornies, P.Espinet, E.Labinde, P.G.Jones, G.M.Sheldrick. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2389 (1982)
339. A.Allen, W.Lin. *Organometallics*, **18**, 2922 (1999)
340. W.L.Steffen, G.J.Palenik. *Inorg. Chem.*, **15**, 2432 (1976)
341. R.J.Puddephatt. *Chem. Soc. Rev.*, **12**, 99 (1983)
342. V.W.-W.Yam, K.-L.Yu, B.W.-K.Chu, K.-K.Cheung. *Organometallics*, **20**, 3632 (2001)
343. F.Balegroune, P.Braunstein, T.M.G.Catneiro, D.Grandjean, D.Matt. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 582 (1989)
344. P.Braunstein, T.M.G.Catneiro, D.Matt. *Organometallics*, **8**, 1737 (1989)
345. F.Balegroune, D.Grandjean, D.Lakkis, D.Matt. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1084 (1992)
346. S.-E.Bouaoud, P.Braunstein, D.Grandjean, D.Matt, D.Nobel. *Inorg. Chem.*, **25**, 3765 (1986)
347. M.E.van der Boom, Sh.-Y.Liou, Y.Ben-David, A.Vigalok, D.Milstein. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **36**, 625 (1997)
348. N.Shezad, R.Sc.Oakes, A.A.Clifford, Ch.M.Rayner. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 2221 (1999)
349. T.-a.Mitsudo, W.Fischetti, R.F.Heck. *J. Org. Chem.*, **49**, 1640 (1984)
350. A.L.Rheingold, W.C.Fultz. *Organometallics*, **3**, 1414 (1984)
351. E.C.Alyea, G.Ferguson, J.Malito, B.L.Ruhl. *Organometallics*, **8**, 1188 (1989)
352. M.A.Zhuravel, D.S.Glueck, L.N.Zakharov, A.L.Rheingold. *Organometallics*, **21**, 3208 (2002)
353. M.Nouroozian, V.Kaiser, D.E.Kaufmann. In *Tris-2-(3,5-dimethyl-furyl)phosphine. A Novel Ligand in Transition Metal Catalysed Reactions: Cyclometallation and Mechanistic Studies. OMCOS-9*. Göttingen, PC-87, 1997. P. 175
354. J.M.Brunel, A.Heumann, G.Buone. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 1946 (2000)
355. A.B.Goel, S.Goel, D.Vanderveer. *Inorg. Chim. Acta*, **54**, L267 (1981)
356. V.Dura-Vila, D.M.P.Mingos, R.Vilar, A.J.P.White, D.J.Williams. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1525 (2000)
357. M.Pfeffer. *Inorg. Synthesis*, **26**, 211 (1989)
358. Y.El Bakkali, G.Muller, D.Panyella, D.Sainz, L.A.Martinez-Cruz. In *The XIIth FECHM*. Prague, 1997. P. B20
359. M.Yoshifuji, K.Toyota, I.Matsuda, T.Niitsu, N.Inamoto, K.Hirotsu, T.Higuchi. *Tetrahedron*, **44**, 1363 (1988)
360. N.Ahmad, E.W.Ainscough, T.A.James. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1148 (1973)
361. K.Peters, E.-M.Peters, H.G.von Schnering, H.-P.Abicht. *Z. Kristallogr.*, **171**, 313 (1985)
362. N.Sugita, T.Miyamoto, Y.Sasaki. *Chem. Lett.*, 659 (1976)
363. B.F.M.Kimmich, W.J.Marshall, P.J.Fagan, E.Hauptman, R.M.Bullock. *Inorg. Chim. Acta*, **330**, 52 (2002)
364. F.Gorla, L.M.Venanzi, A.Albinati. *Organometallics*, **13**, 43 (1994)
365. Q.-N.Lu, S.Chaloupka, L.M.Venanzi. *Wuji Huaxue Xuebao*, **17**, 227 (2001); *Chem. Abstr.*, **135**, 5682 (2001)
366. Z.Wang, M.R.Eberhard, C.M.Jensen, Sh.Matsukawa, Y.Yamamoto. *J. Organomet. Chem.*, **681**, 189 (2003)
367. M.R.Eberhard, S.Matsukawa, Y.Yamamoto, C.M.Jensen. *J. Organomet. Chem.*, **687**, 185 (2003)
368. G.Ebeling, M.R.Meneghetti, Fr.Rominger, J.Dupont. *Organometallics*, **21**, 3221 (2002)
369. G.R.Rosa, G.Ebeling, J.Dupont, A.L.Monteiro. *Synthesis*, 2894 (2003)
370. F.X.Roca, C.J.Richards. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 3002 (2003)
371. D.Zim, S.L.Buchwald. *Org. Lett.*, **5**, 2413 (2003)
372. R.D.Bedford, M.E.Blake, S.J.Coles, M.B.Hursthouse, P.N.Scully. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2805 (2003)
373. R.B.Bedford, S.L.Hazelwood (née Welch), M.E.Limmert. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2610 (2002)
374. R.D.Bedford, S.L.Hazelwood (née Welch), M.E.Limmert, J.M.Brown, S.Ramdeehul, A.R.Cowley, S.J.Coles, M.B.Hursthouse. *Organometallics*, **22**, 1364 (2003)
375. R.D.Bedford, S.L.Hazelwood (née Welch), M.E.Limmert, D.A.Albisson, S.M.Draper, P.N.Scully, S.J.Coles, M.B.Hursthouse. *Chem. Eur. J.*, **9**, 3216 (2003)
376. R.D.Bedford, S.L.Hazelwood (née Welch), P.N.Norton, M.B.Hursthouse. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4164 (2003)
377. C.Gracia, G.Marco, R.Navarro, P.Romero, T.Soler, E.P.Urriolabeitia. *Organometallics*, **22**, 4910 (2003)
378. R.B.Bedford. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1787 (2003)
379. W.A.Herrmann, K.Ofele, D.V.Preysing, S.K.Schneider. *J. Organomet. Chem.*, **687**, 229 (2003)
380. J.T.Singleton. *Tetrahedron*, **59**, 1837 (2003)
381. M.E.van der Boom, D.Milstein. *Chem. Rev.*, **103**, 1759 (2003)
382. D.Milstein. *Pure Appl. Chem.*, **75**, 445 (2003)
383. M.Albrecht, G.Van Koten. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 3750 (2001)
384. R.Chanthateyanonth, H.Alper. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **201**, 23 (2003)

PHOSPHAPALLADACYCLES PREPARATION ROUTES

V.V.Dunina, O.N.Gorunova

M.V.Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry
 Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)932–8846

The review considers the methods of synthesis of cyclopalladated compounds of the PC and PCP type, in particular, intramolecular activation of the C–H bonds in the P-donor ligands, oxidative addition of preliminarily functionalized substrates to palladium(0), transmetalation of lithiated compounds, chelation of phosphinophosphorus ylides, and some nontraditional processes in which a new ligand is formed on a metallic matrix. The attention is focused on the structural factors and experimental conditions that determine the ease of direct cyclopalladation of mono- and bidentate phosphines, phosphites and phosphinites.

Bibliography — 384 references.

Received 2nd April 2003