

Фосфалладациклы: формы существования и реакции[†]

В.В.Дунина, О.Н.Горунова

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

Институт физиологически активных веществ Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской области, факс (095)913–2113

Обсуждены некоторые аспекты реакционной способности циклопалладированных комплексов с донорными атомами фосфора: способы модификации координационного окружения металла в фосфалладациклах за счет разнообразных вспомогательных лигандов; превращения фосфалладациклов с участием связи Pd–C; модификация фосфалладациклов с сохранением связи Pd–C; процессы дехелатирования и разрушения фосфалладациклов. Рассмотрена региохимия процессов координации различных лигандов с РС-палладациклами с позиций трансвлияния Р- и С-донорных атомов палладацикла.

Библиография — 359 ссылок.

Оглавление

I. Введение	955
II. Формы существования фосфалладациклов	956
III. Превращения фосфалладациклов	979
IV. Заключение	985
V. Приложения	986

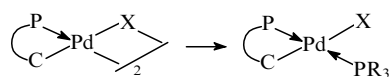
I. Введение

Развитие современной химии фосфалладациклов определяется главным образом возросшими потребностями гомогенного металлокомплексного катализа в соединениях этого класса, которые оказались удивительно эффективными и практически удобными катализаторами или прекатализаторами.^{1–11} Существуют два подхода к оптимизации структуры фосфалладациклов по отношению к требованиям конкретного химического процесса и конкретного субстрата: 1) модификация электронных и стерических характеристик собственно фосфалладацикла и 2) вариация природы вспомогательных лигандов в координационном окружении палладия.

Первый способ (обычно довольно трудоемкий) предполагает направленный дизайн Р-донорных лигандов и выбор оптимальных методов их циклопалладирования. Необходимую для этого информацию можно найти в обзоре¹², посвященном детальному анализу известных методов синтеза

циклопалладированных комплексов (ЦПК) РС- и РСР-типа. Возможно и альтернативное решение этой проблемы, основанное на химической модификации уже готового фосфалладацикла. Оценить влияние структуры фосфалладациклов на их каталитическую активность позволяет серия обзоров по гомогенному катализу, посвященных либо отдельным типам реакций,^{2, 3, 6, 13} либо конкретным классам циклопалладированных (пре)катализаторов РС-^{5, 7, 8} или РСР-типа.^{4, 5, 7, 9–11}

Второй способ представляется менее трудоемким, так как он предполагает лишь варьирование координационного окружения металла в уже готовых фосфалладациклах. Иллюстрацией его эффективности может служить существенное увеличение активности (пре)катализаторов РС-типа в реакциях Сузуки, Стилле и в аминировании при переходе от стандартных димерных комплексов к их мономерным аналогам (моноядерным комплексам палладия) с монодентатными фосфинами.^{14–18}



Напротив, в других процессах (например, в реакции Хека) активность мономерных фосфиновых производных оказалась ниже активности соответствующих димеров.^{19, 20} Активность циклопалладированных катализаторов может быть существенно повышена путем подбора подходящего мостикового аниона в димерных ЦПК ($\text{Cl}^- < \text{AsO}^- < \text{CF}_3\text{COO}^-$)²¹ или путем превращения димеров в мономерные β-дикетонатные производные.²² Аналогичные эффекты обнаружены и при использовании в катализе CN-

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 ИФВ РАН. Телефон: (095)939–5376, e-mail: o.gorunova@org.chem.msu.ru

Область научных интересов авторов: активация связей C–H, 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 30 июля 2004 г.

[†] Данный обзор является естественным продолжением опубликованного ранее (*Успехи химии*, 73, 339 (2004)) обзора тех же авторов «Фосфалладациклы: пути получения».

палладациклов, активность которых в разных процессах может увеличиваться^{23–28} или, наоборот, уменьшаться²⁹ при переходе от димеров к мономерам. Например, катионные моноядерные аддукты CN-палладациклов успешно катализируют сополимеризацию СО с этиленом,³⁰ тогда как в реакции Хека они вообще не проявляют активности.²⁹ Эти факты делают очевидной необходимость индивидуального подхода к координационному окружению палладия в выбранном для катализа палладацикле.

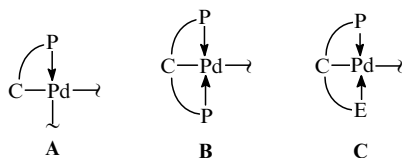
Реализация второго подхода требует ясного представления о путях синтеза разнообразных производных одного и того же палладацикла и особенностях их поведения в различных химических превращениях. Единственный опубликованный ранее (отдельно³¹ и в составе монографии³²) обзор по циклометаллированию фосфорсодержащих лигандов охватывает литературу лишь до 1985 г. и не дает представления о поведении фосфалладациклов в различных реакциях и о путях модификации координационного окружения палладия.

Цель данной работы — анализ свойств и реакционной способности фосфалладациклических соединений на основании публикаций, вышедших до 2003 г. Рассматриваются два принципиально различных типа реакций:

1. Модификация координационного окружения металла в фосфалладациклах за счет введения вспомогательных лигандов, не затрагивающая собственно металакциклического фрагмента (раздел II).

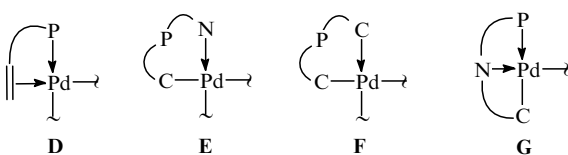
2. Превращения самих фосфалладациклов (раздел III): реакции с участием связи Pd—C, а также процессы, позволяющие модифицировать палладацикл с сохранением его циклической структуры. Здесь же рассматриваются реакции дехелатирования и разрушения палладациклов.

В качестве объектов исследования выбраны моно- (А) и бициклические (В, С) соединения, в которых палладий непосредственно связан с одним или двумя атомами трехвалентного фосфора и по меньшей мере с одним карбанионным центром, входящими в состав одного и того же анионного би- или тридентатного хелатирующего лиганда.



Е — гетероатом.

Структуры типа D–G



не рассматриваются в данном обзоре ввиду существенного отличия их свойств от характерных для фосфалладациклов А–С.[‡]

В то же время РС-хелатированные производные фосфино-фосфорилидов включены в рассмотрение, несмотря на формально нейтральный характер лигандов этого класса (реально — цвиттер-ионный), поскольку С-донорный атом в них обнаруживает выраженные карбанионные свойства.

Представление о многообразии форм существования ЦПК с Р-донорными атомами можно получить из Приложений 1–3, где приведены данные по методам синтеза производных фосфалладациклов, классифицированных по

структурным признакам: соединения РС-типа (А, Приложение 1), их бициклические (пинцетные) РСР-аналоги (В, Приложение 3) и РС-координированные фосфино-фосфорилиды (Приложение 2). В рамках каждой таблицы фосфалладациклы дифференцированы по степени гибридизации связанного с металлом атома углерода (sp^3 или sp^2) и размерам хелатных колец (шести-, пяти-, четырех- или трехчленных). Кроме того, производные каждого палладацикла классифицированы по типам комплексов — нейтральных или катионных, с моно- или бидентатными вспомогательными лигандами. Комплексы, структуры которых надежно подтверждены методом РСА, отмечены звездочкой.

II. Формы существования фосфалладациклов

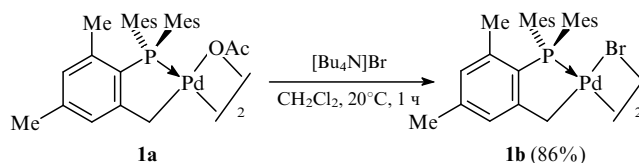
В этом разделе рассматриваются различные типы производных фосфалладациклов РС- и РСР-типов и пути их взаимопревращений.

1. Моноциклические РС-комплексы

а. Димерные соединения

Первоначальными продуктами прямого внутримолекулярного циклопалладирования монодентатных Р-донорных лигандов обычно являются димерные комплексы с галогенидными или карбоксилатными мостиками, чаще всего хлоридными или ацетатными (в зависимости от природы используемого палладирующего агента).¹² Необходимость модификации мостиковых анионов возникает в тех случаях, когда нужно 1) повысить растворимость димера (обычно растворимость μ -галогенидных димеров ниже, чем μ -карбоксилатных аналогов); 2) снять осложнения, обусловленные динамической подвижностью комплексов (наиболее подвижны μ -карбоксилатные димеры^{2, 22, 51}); 3) повысить термическую стабильность комплексов;⁸ 4) оптимизировать структуру димерного (пре)катализатора РС-типа.²¹

Превращение μ -ацетатных РС-димеров в μ -хлоридные или μ -бромидные аналоги легко осуществляется простым обменом μ -ОАс на более «мягкий» галогенид при комнатной температуре (см. Приложение 1). Реакции с LiCl проводят в смеси метанола с дихлорметаном⁵³ или в водном ацетоне,⁵⁴ а с аммониевыми солями (например, с $[Bu_4N]Cl$ или $[Bu_4N]Br$) — в дихлорметане. Ниже приведен пример обмена анионов в димере **1a**[¶] (см.⁵¹).



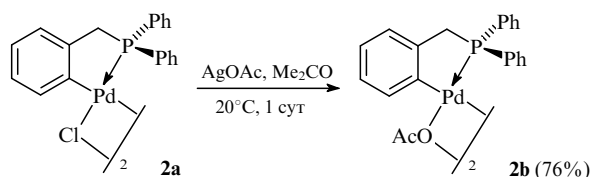
Для превращения μ -хлоридных РС-димеров в μ -бромидные или μ -йодидные аналоги (с более мягкими анионами) обычно используют простые соли соответствующих галогенидов KBr,^{55, 56} LiBr,⁵⁷ KI,^{55, 57} NaI.^{58, 59} Реакции проводят в ацетоне при комнатной температуре.

§ Для РС-палладациклов такие исследования не проводились, но из химии бензиламинатных CN-димеров известно,⁵² что их устойчивость увеличивается в зависимости от природы мостиковых анионов в ряду $CN^- < NCO^- < Cl^- < SCN^-$.

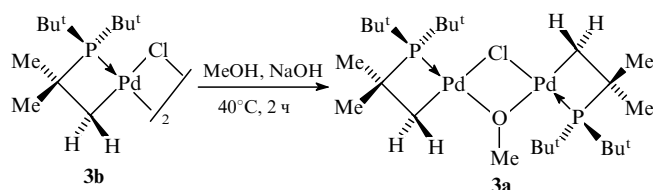
¶ В шифрах комплексов арабская цифра соответствует верхнему индексу в обозначении циклопалладированного лиганда HL^n , а буквы используются для нумерации конкретных производных данного фосфалладацикла (см. обозначения в обзоре¹²).

‡ Примеры структур типа D–G описаны в работах^{33–50}.

Однако обратная замена сравнительно мягких мостиковых галогенидных анионов в димере на более жесткие (например, переход **2a** → **2b**) требует дегалогенирования исходного субстрата соответствующей солью RCO_2Ag ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$).^{54, 60}

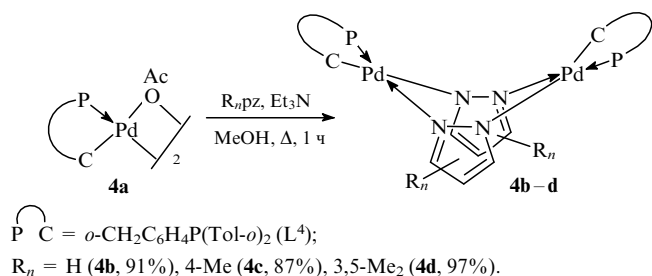


Из немногих нестандартных форм димерных ЦПК с моноатомными мостиками отметим несимметричный μ -метокси- μ -хлоридный комплекс **3a**, который является продуктом метоксилирования μ -хлоридного димера **3b** метанолом в щелочной среде.⁶¹



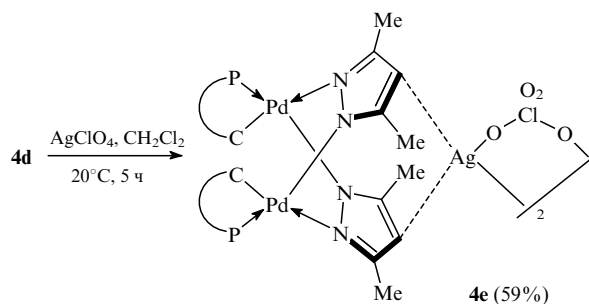
Как и следовало ожидать, взаимодействие несимметричного димера **3a** с фосфином приводит к образованию смеси двух мономерных производных с разными анионами.

К димерным ЦПК с двухатомными мостиками относятся фосфалладациклы с азотными мостиками, а именно с пиразолатными (pz),^{62–64} 4-метил- (4-mpz) и 3,5-диметилзамещенными (3,5-dmpz) пиразолатными.^{63, 64} Такие биядерные комплексы получают действием пиразола на μ -ацетатный^{63, 64} или μ -хлоридный⁶² димер. В первом случае реакцию проводят в присутствии Et_3N в метаноле при нагревании, во втором — в присутствии NaOH при комнатной температуре. В обоих случаях выходы достаточно высоки (80–97%). Ниже приведена схема превращения димера **4a** в пиразолатные аналоги **4b–d**.



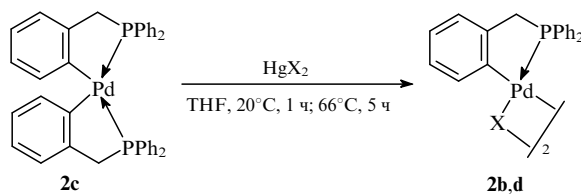
В μ -пиразолатных димерах в построении центрального шестичленного цикла $\{\text{Pd}_2\text{N}_4\}$ участвуют по два атома азота каждого мостикового лиганда. Этим определяется структурное своеобразие димеров **4b–d**. Благодаря существованию тетраазадипалладацикла в конформации ванны комплексы приобретают форму «полуоткрытой книжки» (типичная форма μ -карбоксилатных димеров). Такая же конформация характерна для простых координационных соединений палладия с мостиковыми пиразолатными лигандами.^{65, 66}

При такой ориентации двух плоских пиразолатных лигандов между ними образуется обогащенная π -электронами щель, удобная для включения катиона другого металла. Примером вторичного комплексобразования может служить реакция мостиковых 3,5-диметилпиразолатных лигандов димера **4d** с AgClO_4 .^{63, 64}



Строение гексаядерного комплекса **4e** подтверждено методом РСА.⁶³ Авторы интерпретируют структурные параметры этого комплекса как свидетельство η^1 -связывания иона серебра с незамещенными атомами углерода двух мостиковых пиразолатных лигандов, которые располагаются под углом 44.8° друг к другу.

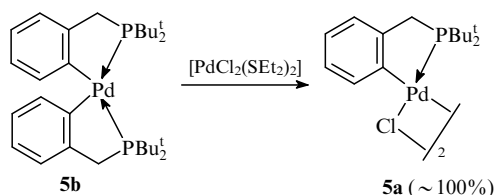
Синтез димерных ЦПК из *спи́ро*-комплексов имеет важное практическое значение. Ценным преимуществом димеров с мостиковыми анионами по сравнению со *спи́ро*-PC-структурами является легкость раскрытия мостиков, позволяющая модифицировать координационное окружение металла путем введения вспомогательных лигандов (см. раздел II.1.6). Превращение *спи́ро*-комплекса в димер можно осуществить двумя способами: либо подействовать на *спи́ро*-комплекс бромидом или ацетатом ртути(II), либо подходящим галогенидом палладия(II).⁶⁷



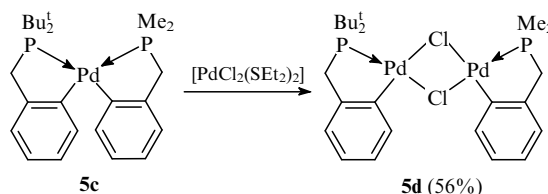
$\text{X} = \text{AcO}$ (**2b**, 77%), Br (**2d**, 86%).

К недостаткам первого метода относятся выделение в реакции металлической ртути, а также требование строгого соблюдения стехиометрии реагентов 1:1, так как избыток соли ртути (например, HgBr_2) провоцирует полное расщепление связи $\text{Pd}-\text{C}$ с образованием координационного комплекса бромид палладия(II) с *орто*-меркурированным фосфином⁶⁷ (см. раздел III.3.a).

Второй способ, основанный на использовании стехиометрического количества комплекса $[\text{PdCl}_2(\text{SEt}_2)_2]$, более удобен и обычно обеспечивает высокие выходы биядерных μ -галогенидных соединений. Так, μ -хлоридный димер **5a** был синтезирован из *спи́ро*-комплекса **5b** с количественным выходом.⁶⁷



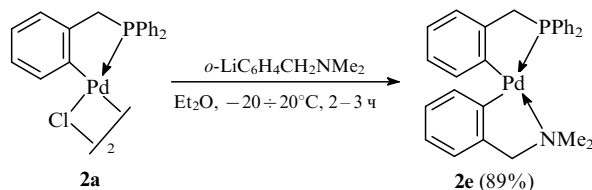
На первый взгляд представляется привлекательной возможность получения этим способом μ -хлоридных димеров с двумя различными фосфалладациклами. Авторы работы⁶⁷ попытались реализовать эту идею.



Однако невысокий выход продукта **5d** и известная динамическая подвижность димерных комплексов,^{51, 68, 69} открывающая легкий путь обмена палладациклов между молекулами смешанно-лигандных димеров, не позволяют рассчитывать на селективность подобных реакций.

Применение в тех же целях полимерного хлорида палладия вместо $[\text{PdCl}_2(\text{SEt}_2)_2]$ также возможно, но менее продуктивно и требует более жестких условий (многочасовое кипячение в ксилоле). Кроме того, процесс может осложняться побочным образованием координационного комплекса палладия(II) с *орто*-хлорированным фосфином.⁶⁷ Возможность применения хлористого водорода в эфире для конверсии *спиро*-комплекса в соответствующий μ -хлоридный димер показана на примере платиновых аналогов. В этих условиях спектрально зафиксировано образование димера $[\{\text{Pt}(\eta^2\text{-L}^5)(\mu\text{-Cl})\}_2]$ из мооядерного комплекса *cis*- $[\text{Pt}(\eta^2\text{-L}^5)_2]$.⁷⁰

Превращение μ -галогенидных димеров в *спиро*-комплексы возможно только при использовании в качестве вспомогательных лигандов *орто*-литированных производных, например *o*- $\text{LiC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{XR}_2$ ($\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$; $\text{R} = \text{Alk}, \text{Ar}$) (см. Приложение 1).^{71–73} Реакции этого типа идут в мягких условиях (Et_2O , -20°C); соответствующие *спиро*-комплексы обычно образуются с высокими выходами (61–89%). Данный метод позволяет синтезировать смешанно-лигандные (гетеролентические) комплексы, в том числе с разными гетеродонорными атомами в двух палладациклах (например, комплекс **2e**).



Отметим, что в химии CN-аналогов известны и другие пути превращения μ -галогенидных димеров в *спиро*-комплексы. Например, можно использовать оловоорганические производные входящего лиганда.^{74, 75} Подобное превращение наблюдалось в условиях карбонилирования ЦПК.⁷⁶ На примере циклоплатинированных комплексов показана возможность вовлечения в этот процесс нефункционализованного лиганда (азобензола) при содействии солей серебра.⁷⁷ Однако остается неясным, можно ли адаптировать эти способы к PC-системам.

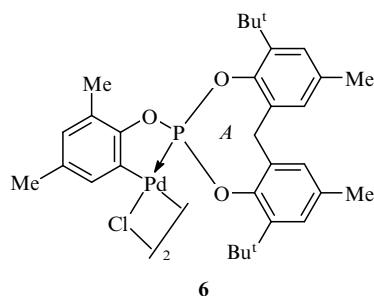
μ -Галогенидные димерные ЦПК обычно существуют в виде смеси геометрических изомеров (*син*- и *анти*-изомеры). При наличии в молекуле комплекса стереоцентров или иных элементов хиральности число изомеров возрастает по меньшей мере до шести (четыре из которых спектрально различимы) за счет существования *син*- и *анти*-изомеров в виде *мезо*-формы (*R,S*-D) и рацемата (*S,S*-D и *R,R*-D).^{78, 79}

Соотношение изомеров *син*:*анти* зависит от структуры фосфалладацикла^{12, 17, 69} и от природы растворителя, но обычно *анти*-форма термодинамически более предпочтительна.⁸⁰ Существование димерных циклопалладированных производных тримезитилфосфина (HL^1) исключительно в виде *анти*-изомеров⁵⁵ может объясняться стремлением избежать невыгодных несвязных взаимодействий между двумя объемистыми PMes_2 -группами при их *син*-расположении.

К недостаткам димерных ЦПК следует также отнести их динамическую подвижность, которая часто затрудняет измерение спектров ЯМР ^1H при комнатной температуре. Наиболее подвижны μ -ацетатные PC-димеры, имеющие конформацию полуоткрытой книжки.^{2, 22, 51, 59, 68} Спектральные исследования CN-аналогов показали, что динамическое поведение таких структур обусловлено инверсией ацетатных

мостиков.^{81, 82} В μ -галогенидных PC-димерах центральный четырехчленный цикл $\{\text{Pd}_2\text{Hal}_2\}$ обычно плоский (по данным PCA),^{83–85} некоторый изгиб этого цикла наблюдается лишь в стерически затрудненных комплексах.^{79, 86} Тем не менее и в таких димерных структурах обменные процессы возможны вследствие лабильности галогенидных мостиков. Динамическая подвижность μ -хлоридных CN-аналогов была убедительно подтверждена с использованием стереохимических критериев.⁸⁷

Осложнения в измерении спектров ЯМР димерных комплексов, обусловленные их изомерией, можно проиллюстрировать на примере комплекса **6**. Сильное уширение сигналов в его спектрах ЯМР ^1H и ^{31}P , измеренных при 25°C , авторы работы⁶⁹ предположительно связывают с взаимопревращениями *син*/*анти*-изомеров и атропоизомерных форм восьмичленного цикла *A*.



Это подтверждается расщеплением сигналов в спектре ЯМР ^{31}P на восемь пиков при понижении температуры до -90°C за счет замораживания обменных процессов. Ранее предполагалось,⁵⁸ что переходы между *син*- и *анти*-изомерами димерных комплексов осуществляются внутримолекулярно. Присутствие в низкотемпературном спектре димера **6** сигнала, близкого по положению к характеристике свободного лиганда HL^6 , согласуется с декоординацией Р-донорного атома одного из палладациклов, открывающей возможность последующего вращения относительно связи $\text{Pd}-\text{C}$.⁶⁹

Тенденция к преобладанию в растворах *анти*-изомеров проявляется и в случае димерных комплексов **4b–d** с пиразолатными мостиками.⁶⁴ Однако изомерный состав этих комплексов зависит от степени замещения мостикового азотного гетероцикла. Так, димер **4d** с дизамещенными лигандами 3,5-dmpz существует в виде *анти*-изомера как при комнатной, так и при пониженной (-60°C) температуре, тогда как его аналоги с незамещенными (pz) и монозамещенными (4-mpz) пиразолатными мостиками (**4b** и **4c**) в растворах при низкой температуре существуют в виде смеси *син*- и *анти*-изомеров (по данным спектроскопии ЯМР ^{31}P). Перераспределение изомеров в пользу последнего (который при 20°C остается единственной формой) свидетельствует о динамической подвижности димеров. Предполагается, что взаимопревращение геометрических изомеров в этих структурах осуществляется через образование мооядерных частиц с монодентатным N-связанным пиразолатом.⁶⁴

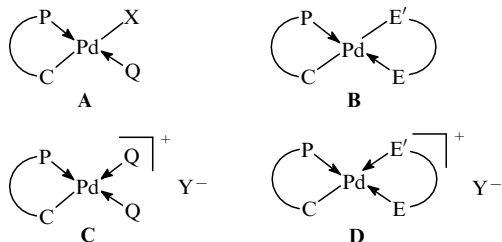
Сочетание таких свойств димерных PC-комплексов, как низкая растворимость, изомерия и динамическая подвижность, делает их неудобными для практического применения и для структурных исследований. Соответствующие мооядерные производные свободны от этих недостатков.

6. Моноядерные производные PC-палладациклов

Моноядерные ЦПК используются прежде всего для спектрального подтверждения структуры фосфалладацикла. Кроме того, они находят применение в катализе, причем

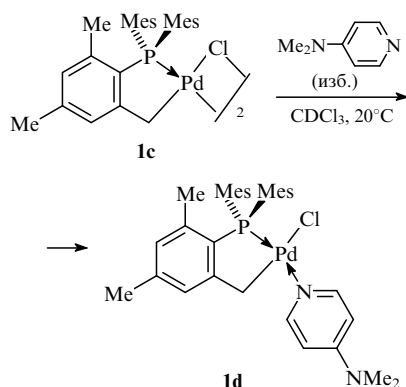
некоторые из них оказались более эффективными катализаторами, чем соответствующие димеры.^{14–18}

Структуры моноядерных PC-палладациклов разнообразны: они зависят от природы входящего в их состав вспомогательного лиганда (его дентатности, заряда и природы гетеродонорных атомов), от стерической загруженности этого лиганда и PC-палладацикла. В зависимости от заряда вспомогательного лиганда образуются либо нейтральные (A, B), либо катионные комплексы (C, D), содержащие монодентатные (A, C) или бидентатные (B, D) вспомогательные лиганды.



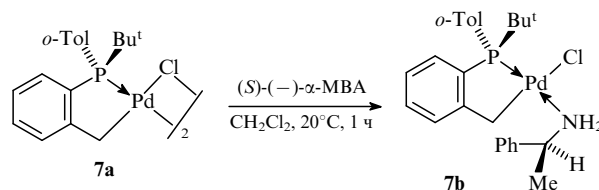
Моноядерные комплексы типа A принадлежат к простейшим производным фосфалладациклов; в определенных условиях они даже могут быть первичными продуктами циклопалладирования.¹² В общем случае такие комплексы получают из соответствующих димеров раскрытием галогенидных мостиков монодентатным вспомогательным лигандом. Возможность такой мономеризации димеров в значительной мере определяется стерическими требованиями PC-палладацикла и входящего лиганда, основностью последнего и предпочтительной геометрической конфигурацией образующегося моноядерного аддукта. При синтезе комплексов типа A в качестве вспомогательного лиганда наиболее часто используют фосфины, пиридин и его производные. Реакции PC-димеров с пиридином обычно проводят при комнатной температуре.^{54, 60, 88, 89} Количественная конверсия димера в мономер *in situ* при использовании небольшого избытка пиридина-d₅ в CDCl₃ открывает простой путь получения спектральных (ЯМР ¹H) характеристик фосфалладациклов.⁹⁰

О влиянии основности вспомогательного лиганда на процесс мономеризации PC-димеров свидетельствуют спектральные исследования взаимодействия μ-хлоридного димера 1c (см. ^{55, 91}) с производными пиридина. Показано, что этот димер легко реагирует с высокоосновным 4-диметиламинопиридином (pK_a = 9.61) с образованием моноядерного аддукта 1d, но не взаимодействует (даже при нагревании) с его аналогами, содержащими электроноакцепторные 3-CN- или 4-CO₂Me-группы (pK_a = 1.35 и 3.51 соответственно).⁹²



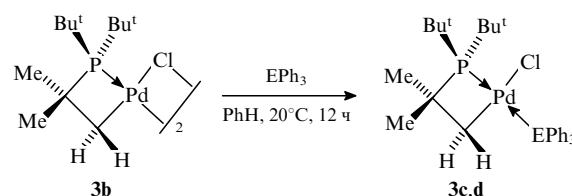
По той же причине только первичный высокоосновный α-метилбензиламин (α-MBA) оказался способным в мягких

условиях раскрывать хлоридные мостики димера 7a с образованием моноядерного производного 7b.⁶⁰



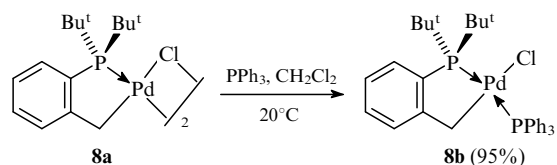
Аддукты PC-палладациклов с менее основными монодентатными третичными аминами неизвестны. Попытки ввести один из таких аминов в координационную сферу CN-палладациклов оказались безуспешными.⁹³

Природа донорного атома вспомогательного лиганда — один из важнейших факторов, определяющих его сродство к палладию. От него зависит не только легкость, но иногда и сама возможность его координации с PC-палладациклом. Так, при изучении мономеризации димера 3b под действием родственных лигандов типа EPh₃ (E = P, As, Sb) найдено, что только с трифенилфосфином реакция идет легко и в мягких условиях с образованием моноядерного комплекса 3c, с AsPh₃ реакция проходит не до конца (комплекс 3d в растворах в значительной мере диссоциирует за счет более слабой связи Pd ← As), а с SbPh₃ комплекс 3b не взаимодействует.^{88, 94}



E = P (3c), As (3d).

Для превращения димерных ЦПК в мономерные с целью структурных исследований часто используют фосфины, из которых наиболее популярен трифенилфосфин — лиганд с умеренными стерическими требованиями (толмановский конусный угол $\theta = 145^\circ$).[†] Реакции PC-димеров (например, димера 8a) с PPh₃ обычно проводят при комнатной температуре в бензоле^{78, 79, 88, 90} или дихлорметане,^{58, 69, 96} реже в ацетоне.⁵⁶ Иногда из-за низкой растворимости исходных димеров или стерических затруднений⁹⁴ применяют нагревание.^{60, 94, 97–99}



Аналогично получают аддукты и с другими не слишком громоздкими фосфинами, такими как PPh₂Me⁸⁸ и PMe₂Ph,⁹⁶ ($\theta = 127$ и 136° соответственно), а также с фосфитами P(OMe)₃,^{58, 69, 74} P(OEt)₃,⁶⁹ и P(OPh)₃,^{58, 69, 74, 94} ($\theta = 107, 109$ и 128° соответственно)^{95, 100} и с 5-фенилдибензофосфолом (DBP)⁹⁴ (см. Приложение 1).

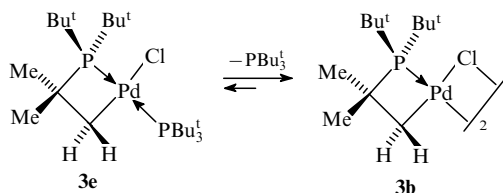
В реакциях димерных ЦПК с P-донорными субстратами на первый план выходят пространственные факторы, а основность вспомогательного лиганда становится менее существенной. В результате даже при взаимодействии с фосфинами, содержащими оптимальный для координации с палладием донорный атом фосфора, образованию моно-

[†] Здесь и далее величины толмановских конусных углов θ взяты из работы⁹⁵.

ядерных аддуктов могут препятствовать стерические затруднения. Так, на основании спектральных исследований (методами ЯМР ^1H и ^{31}P) комплексообразования димера **3b** с монодентатными фосфинами было показано, что прочность их связывания с PC-палладациклом уменьшается в приведенной ниже последовательности:⁸⁸

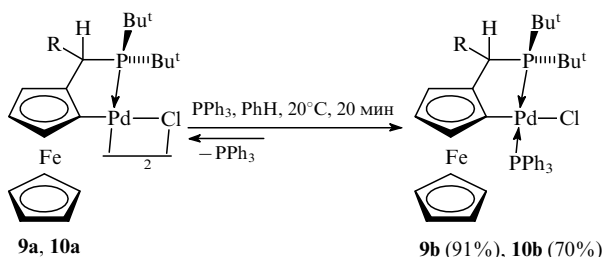
ER_3	PEt_3	$\sim \text{PPh}_2\text{Me}$	$\sim \text{PPh}_3$	$> \text{PPr}_3^i$	$> \text{PCy}_3$	$> \text{PBu}_2^i\text{Me}$	$> \text{PBu}_3^i$
θ	132	127	145	160	170	161	182
pK_a	8.69	4.57	2.73	—	9.70	—	11.40

Из сравнения значений толмановских конусных углов θ и констант pK_a (см.¹⁰¹) видно, что этот ряд хорошо коррелирует с увеличением объема лигандов, но никак не связан с их основностью. Аддукты с PEt_3 , PPh_2Me , PPh_3 и PPr_3^i ($\theta = 127$ – 160°) стабильны в твердом состоянии и в растворах; комплексы с более объемистыми фосфинами PCy_3 и PBu_2^iMe ($\theta = 170$ и 161° соответственно) были получены, но они частично диссоциируют в растворах с регенерацией димерных частиц. В случае стерически перегруженного аддукта **3e** с фосфиновым лигандом PBu_3^i ($\theta = 182^\circ$) равновесие мономер $\rightleftharpoons$ димер практически полностью смещено вправо, о чем свидетельствует отсутствие спин-спинового взаимодействия между двумя ядрами ^{31}P (см.^{88, 102}).



Более того, при попытке перекристаллизовать выделенный комплекс **3e** был получен исходный димер **3b**.^{88, 102, 103} При введении в реакцию с PC-палладациклами, например с димером **5a**, таких объемистых фосфинов, как $\text{PBu}_2^i\text{Tol-}o$ ($\theta = 186^\circ$) и $\text{PBu}^i(\text{Tol-}o)_2$ ($\theta = 190^\circ$) моноядерные производные по стерическим причинам не образуются.⁵⁷

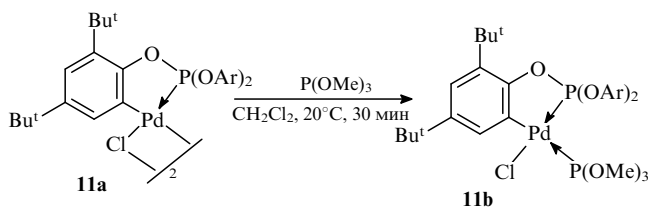
Логично предположить, что стерическая загруженность PC-палладацикла также должна оказывать определенное влияние на эффективность его взаимодействия с фосфинами. Например, превращение димерных ЦПК **9a**, **10a** с громоздким ферроценильным остовом в их моноядерные производные **9b**, **10b**, содержащие даже небольшой по объему вспомогательный лиганд PPh_3 ($\theta = 145^\circ$), при введении в реакцию строго стехиометрического количества фосфина происходит не полностью.^{78, 79} Спектры ЯМР ^1H и ^{31}P указывают на присутствие в реакционных смесях наряду с моноядерными аддуктами **9b**, **10b** исходных димеров **9a**, **10a** и непрореагировавшего фосфина PPh_3 .



$\text{R} = \text{H}$ (**9a, b**), Me (**10a, b**).

Равновесие между димерными комплексами и их моноядерными производными удается сместить в сторону последних путем введения в реакцию небольшого (10–15%-ного) избытка вспомогательного лиганда.^{78, 79} Этот прием используют также в препаративных работах^{60, 97, 98} (см. Приложение 1).

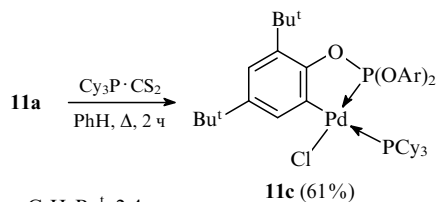
Стерические противопоказания особенно заметны в реакциях мономеризации циклопалладированных объемистых фосфитов. Так, попытка мономеризовать стерически перегруженный димер **11a**, действуя на него объемистым трис-(*o*-толил)фосфином ($\theta = 194^\circ$), оказалась безуспешной, тогда как небольшой по объему фосфит $\text{P}(\text{OMe})_3$ ($\theta = 107^\circ$) легко реагирует с димером **11a** при комнатной температуре с образованием аддукта **11b**.⁶⁹



$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{Bu}_2^i\text{-2,4}$.

Дополнительные осложнения при мономеризации димерных ЦПК на основе фосфитов возникают вследствие вынужденной (электронные требования) (см. раздел П.2.6) *цис*(P,P)-конфигурации образующегося аддукта. В этом случае объемистый вспомогательный лиганд должен внедряться в координационную сферу Pd рядом с громоздким фрагментом $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Bu}_2^i\text{-2,4})_2$ фосфитного палладацикла. Для сравнения отметим, что димерные ЦПК на основе фосфинов (например, димер **3b**) в мягких условиях (при 20°C) реагируют с такими объемистыми фосфинами, как PBu_2^iMe , PCy_3 и $\text{P}(\text{Tol-}o)_3$ с образованием *транс*(P,P)-комплекса.⁸⁸ В этом случае вспомогательный лиганд внедряется в координационную сферу Pd рядом с метиленовой группой (минимальные стерические требования) фосфинового палладацикла.

Здесь уместно упомянуть о модифицированном методе синтеза моноядерных фосфиновых производных PC-палладациклов, включающем использование вместо свободного фосфина его аддукта с сероуглеродом. Поскольку электронообогатненные алифатические фосфины образуют достаточно стабильные аддукты типа $\text{Alk}_3\text{P} \cdot \text{CS}_2$ (в отличие от ароматических фосфинов),¹⁰⁴ для их разрушения необходимо нагревание. Только этим способом удалось полностью превратить димер **11a** в моноядерный аддукт **11c** (аналогичная реакция со свободным фосфином идет не до конца).⁶⁹

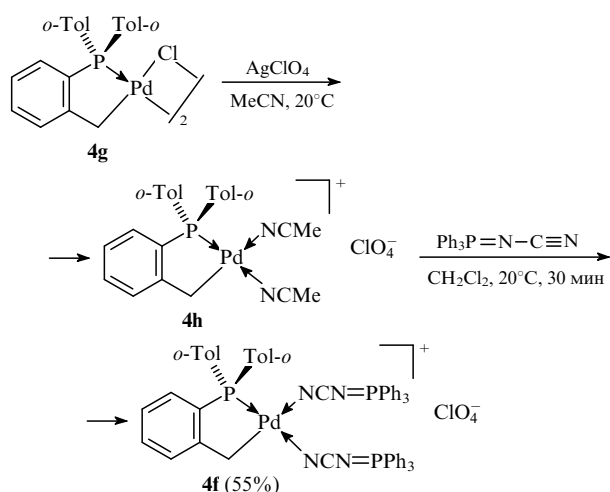


$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{Bu}_2^i\text{-2,4}$.

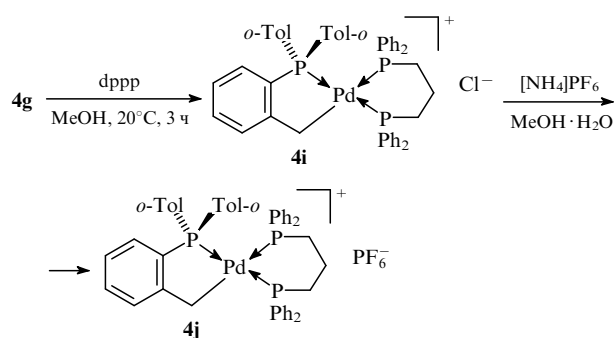
Хотя авторы работы⁶⁹ не обсуждают истинную роль сероуглерода в этой реакции, здесь не исключена возможность промежуточного образования частиц с илльным фосфоний-дитиокарбоксилатным лигандом типа $\text{R}_3\text{P}^+ - \text{CSS}^-$ (см.¹⁰⁴).

Катионные комплексы типа С принадлежат к наименее изученному классу производных фосфалладациклов. Введение в координацию с PC-палладациклом двух монодентатных нейтральных лигандов требует предварительного удаления хлорид-ионов из димерного предшественника солями серебра. Реакцию проводят в координирующем растворителе, например в ацетонитриле. При этом промежуточно образуется катионный бис(ацетонитрильный) аддукт, который может быть использован для последующего введения других вспомогательных лигандов, в том числе и с низкой координирующей способностью. Примером применения такого подхода может служить синтез бис(иминофосфоранового) производного **4f** из циклопалладирован-

ного трис(*o*-толил)фосфина **4g** через ацетонитрильный интермедиат **4h**.¹⁰⁵



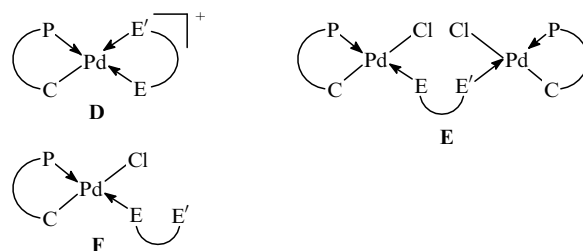
Катионные комплексы типа **D** образуются при координации с фосфаллаладициклом незаряженных бидентатных лигандов. В оптимальных условиях такие производные можно синтезировать непосредственно из μ -хлоридных димерных ЦПК. В большинстве случаев реакцию проводят при комнатной температуре. Прямое взаимодействие μ -хлоридного димера с нейтральным хелатирующим агентом приводит к образованию ионного комплекса типа **D** с хлоридом на внешней сфере.^{58, 60, 69} Введение солей $[\text{NH}_4]\text{PF}_6$, KPF_6 или NaClO_4 непосредственно или на второй стадии реакции (после хелатирования вспомогательного лиганда) позволяет выделять такие аддукты в виде гексафторфосфата⁹⁰ или перхлората⁵⁶ (см. Приложение 1). Именно так на основе димера **4g** были синтезированы ионные комплексы **4i** и далее **4j**.³⁰



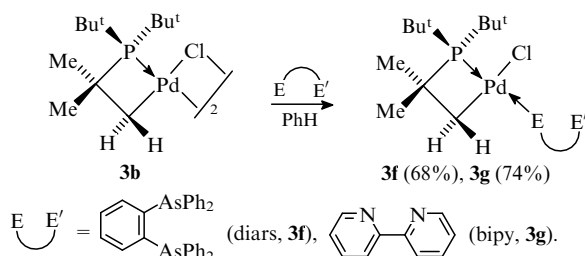
$\text{dppp} = \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$.

Очевидный выигрыш в энтропии при связывании бидентатных лигандов по сравнению с монодентатными частично компенсируется необходимостью замещения двух галогенидных лигандов в исходном димере (вместо простого раскрытия галогенидных мостиков). В результате закономерности процессов комплексообразования фосфаллаладициклов с моно- и бидентатными лигандами становятся во многом сходными.

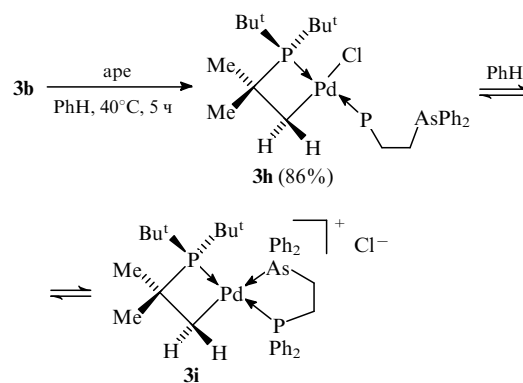
Детальные исследования комплексообразования μ -хлоридного димера **3b** с рядом потенциально бидентатных лигандов¹⁰⁶ показали, что структура последних оказывает существенное влияние на ход реакции. Так, в неблагоприятных условиях вместо ожидаемого κ^2 -хелатирования (комплекс **D**) наблюдается образование комплексов типа **E** и **F** с мостиковыми или монодентатными лигандами соответственно.



Как и следовало ожидать, склонность вводимого лиганда к хелатированию в первую очередь зависит от природы донорных атомов ($\text{P} > \text{As} > \text{N}$), и этот фактор наиболее важен для их реакций с μ -галогенидными димерами. По контрасту с легким хелатированием дифосфинов — dppe (бис-(дифенилфосфино)этан)^{58, 69} и dppp ,³⁰ — As, As- (diars) и $\text{N, N-донорные (bipy)}$ лиганды в реакции с димером **3b** проявляют себя как монодентатные. Даже при использовании двукратного избытка лиганда (в случае diars) и повышении температуры (в случае bipy) образуются только нейтральные аддукты **3f**, **3g**.¹⁰⁶

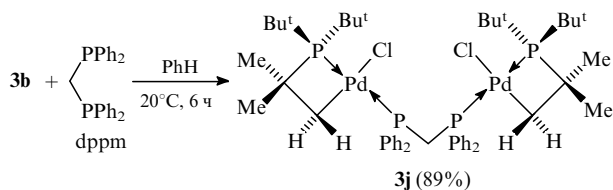


В аналогичной реакции комплекса **3b** с P, As-донорным лигандом (ape) также было выделено моноядерное производное **3h** типа **F**, но в растворах спектрально (методом ЯМР ^{31}P) зафиксировано его равновесие с катионным комплексом **3i** типа **D**:



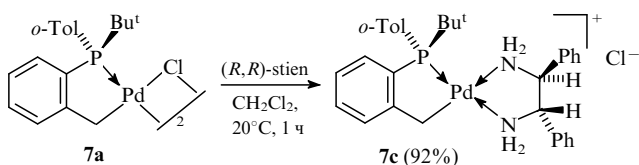
$\text{ape} = \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{AsPh}_2$.

Тип координации потенциально бидентатных лигандов зависит также от длины разделяющего донорные атомы фрагмента, который определяет размер хелатного кольца. Известно,^{107–109} что метилendifосфины обладают пониженной склонностью к хелатированию (в том числе и в реакциях с палладациклами^{110–113}) вследствие напряженности образующегося при этом четырехчленного цикла $\{\text{MP}_2\text{C}\}$. Поэтому неудивительно, что бис(дифенилфосфино)метан (dppm), несмотря на присутствие двух оптимальных донорных атомов фосфора, при взаимодействии с μ -хлоридным димером **3b** функционирует как мостиковый лиганд, образуя незаряженный димер **3j** типа **E**.¹⁰⁶



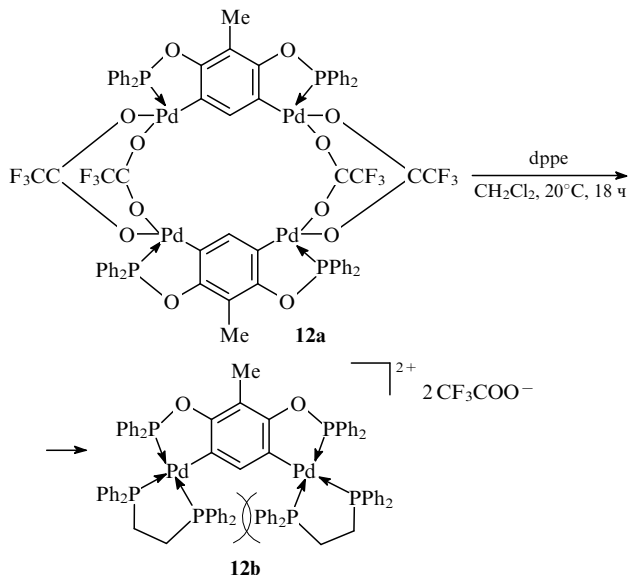
Можно предположить, что хелатирование dppm с PC-палладациклами удастся реализовать путем дегалогенирования исходных μ -Cl-димеров, поскольку эффективность такого подхода в случае CN-аналогов хорошо известна.^{110, 111, 113, 114}

Способность N,N-донорных лигандов к хелатированию повышается при увеличении их основности и уменьшении стерических требований. Так, (*R,R*)-1,2-диамино-1,2-дифенилэтан (stien), содержащий две первичные аминогруппы, в прямой реакции с μ -хлоридным димером **7a** образует катионный комплекс **7c** в мягких условиях и с высоким выходом, несмотря на стерическую загруженность фосфинового лиганда.⁶⁰



Эту реакцию можно осуществлять *in situ*, что особенно важно для решения некоторых стереохимических проблем.⁹⁰

Успех хелатирования потенциально бидентатных лигандов с димерными PC-палладациклами определяется также способностью мостиковых анионов конкурировать за металл. Ситуация упрощается при замене мостиковых галогенидов на более жесткие анионы. Например, основным продуктом реакции тетраядерного комплекса **12a**, содержащего трифторацетатные мостики, с дифосфином drpe является биядерное производное **12b**.¹¹⁵

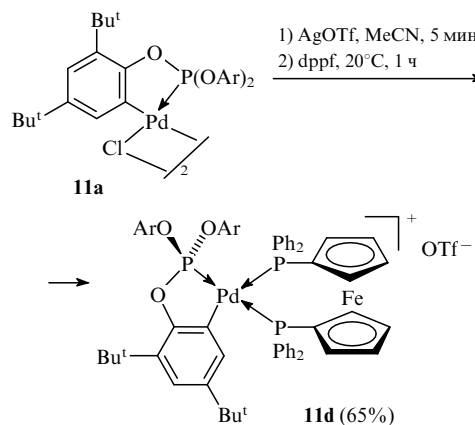


Авторы отмечают образование в этой реакции небольших количеств соединения с мостиковыми дифосфиновыми лигандами, которые предположительно имеют тетраядерную структуру, аналогичную установленной методом PCA для исходного комплекса **12a**.[‡] Возможно, этот

[‡] Синтез комплекса **12a** — первый пример двукратного циклопалладирования P-донорных субстратов по одному и тому же бензольному кольцу.

побочный процесс обусловлен стерическими затруднениями между соседними группами PPh₂ двух дифосфинов drpe, хелатированных с атомами металла дважды циклопалладированного бис(фосфинита) H₂L¹².

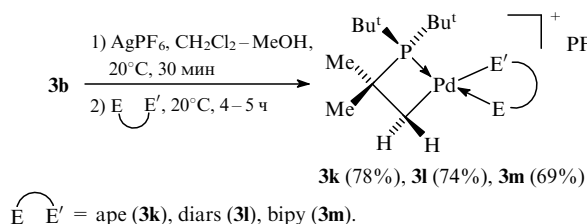
Эффективным решением проблемы конкуренции анионов при образовании комплексов типа **D** является удаление хлорид-ионов из координационной сферы металла в исходном димере подходящей солью серебра, например трифлатом⁶⁹ или гексафторфосфатом.¹⁰⁶ Реакцию с AgOTf обычно проводят в ацетонитриле в две стадии, промежуточно генерируя реакционноспособный бис(ацетонитрильный) аддукт PC-палладацикла, который затем вводят в реакцию с вспомогательным лигандом. Именно этим методом удалось добиться хелатирования 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцена (dppf) с фосфитным палладациклом димера **11a**.⁶⁹



Ar = C₆H₃Bu^t₂-2,4.

Следует отметить, что попытка синтезировать комплекс **11d** прямым взаимодействием μ -хлоридного димера **11a** с дифосфином dppf (CH₂Cl₂, 20°C, 30 мин) не привела к успеху: в этих условиях образуется сложная смесь продуктов.⁶⁹

Дегалогенирование μ -хлоридных димеров под действием AgPF₆ проводят в смеси дихлорметана с метанолом, удаляя AgCl до введения вспомогательного лиганда в раствор промежуточно образующегося сольватированного PC-палладацикла. Этим методом с вполне приемлемыми выходами были получены катионные комплексы **3k**, **3l** и **3m** с ар-, диар- и биру-лигандами с низкой координирующей способностью.¹⁰⁶

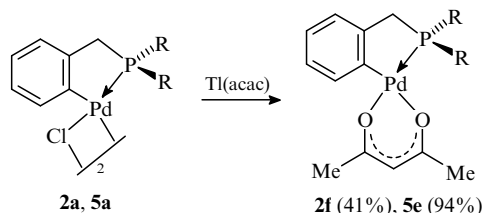


E = E' = ar (3k), diars (3l), bipy (3m).

Нейтральные комплексы типа **B** образуются при хелатировании с PC-палладациклами анионных лигандов. Хотя ионный характер последних (вводимых в реакцию в виде Na-, K- или Tl-солей) практически снимает возможность конкуренции за металл мостиковых галогенидов исходного димерного ЦПК, тем не менее определенные препаративные проблемы остаются. В качестве вспомогательных лигандов для синтеза комплексов типа **B** использовали β -дикетонаты,^{54, 57, 60, 97} дитиокарбоксилаты,^{53, 69} пиразолилбораты,¹¹⁶ а также пролиантные^{79, 117} и 2-ацилфенолятные лиганды¹¹⁸ (см. Приложение 1).

Для спектральных исследований PC-палладациклов наиболее удобны комплексы с симметричным ацетилацетонатным (асас) лигандом. Ацетилацетонатные комплексы обладают несколькими преимуществами: во-первых, спек-

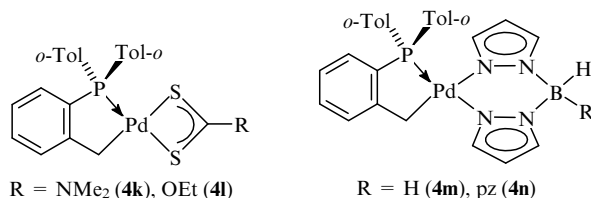
ральные характеристики (ЯМР ^1H) ацетилацетонатного лиганда «прозрачны» (он добавляет лишь 3 дополнительных синглета); во-вторых, летучесть образующихся нейтральных комплексов позволяет привлекать к структурным исследованиям РС-палладациклов масс-спектрометрию.^{54, 119} Для синтеза ацетилацетонатных комплексов из μ -хлоридных димеров обычно используют довольно токсичную таллиевую соль $\text{Ti}(\text{асас})$, при этом выходы (за редкими исключениями⁵⁷) невысоки (40–70%).



$\text{R} = \text{Ph}$ (**2a,f**), Bu^t (**5a,e**).

Замена $\text{Ti}(\text{асас})$ на $\text{K}(\text{асас})$ оказалась малопродуктивной. Ацетилацетонатное производное **10c** удалось синтезировать из димера **10a** с выходом лишь 28%,⁹⁰ хотя в реакции $\text{K}(\text{асас})$ с CN-палладациклами выходы соответствующих комплексов достигают 97%.¹²⁰ Здесь уместно отметить, что переход от димерных РС-комплексов к их моноядерным β -дикетонатным производным типа **B** и дальнейшая модификация структуры вспомогательных лигандов (например, замена метильных групп в ацетилацетонатном лиганде на трифторметильные) позволяют существенно улучшить каталитическую активность фосфалладациклов.²²

К симметричным лигандам относятся также дитиокарбоксилатные и бис(пиразолил)боратные лиганды. Дитиокарбаминатные (**4k**) и ксантогенатные (**4l**) производные РС-палладациклов нашли применение в синтезе би- и полиядерных гетерометаллических соединений.

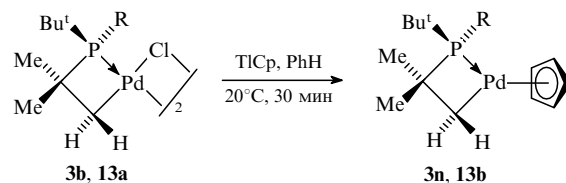


Так, при взаимодействии дитиокарбоксилатных комплексов с такими льиоисовыми кислотами, как HgX_2 (см.^{53, 121, 122}), AgClO_4 и $[\text{M}(\text{OClO}_3)(\text{PPh}_3)]$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$),¹²³ получены соответствующие биметаллические Pd, M -комплексы, в которых атомы металла связаны мостиковыми атомами серы.

Модификация димера **4a** поли(пиразол-1-ил)боратами с образованием комплексов **4m,n** была предпринята для того, чтобы за счет повышения нуклеофильности $\text{Pd}(\text{II})$ -центра облегчить окислительное присоединение к металлу электрофилов (MeI , ArBr и др.) и одновременно стабилизировать $\text{Pd}(\text{IV})$ -центр в образующемся циклопалладированном комплексе.¹¹⁶ К сожалению, осуществить такие процессы не удалось.

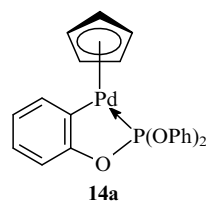
Циклопентадиенильные производные фосфалладациклов занимают особое место среди моноядерных комплексов типа **B**, так как в них вместо κ^2 -связывания вспомогательного лиганда через два гетероатома имеет место его η^5 -координация. Такие комплексы синтезируют обработкой соответствующих μ -хлоридных димеров (например, **3b** или **13a**) солями TiCr или LiCr^* (Cr^* — пентаметилциклопентадиенил) в бензоле¹²⁴ или TiGF ^{58, 59} при комнатной температуре; при этом комплексы с Cr^- -лигандом удалось получить с вполне удовлетворительными выходами (67% для $\text{R} = \text{Ph}$ и 77% для $\text{R} = \text{Bu}^t$), тогда как выходы комплексов с более

объемистым лигандом Cr^* заметно ниже (39% для $\text{R} = \text{Ph}$ и 60% для $\text{R} = \text{Bu}^t$).¹²⁴



$\text{R} = \text{Bu}^t$ (**3b,n**), Ph (**13a,b**).

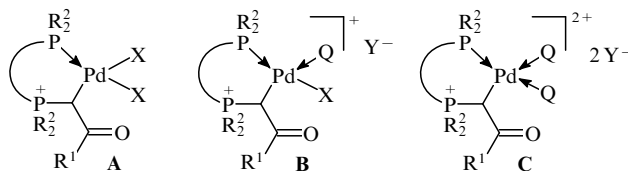
Число комплексов, в которых РС-палладацикл связан с η^5 - Cr - (см.^{58, 59, 124}) или η^5 - Cr^* -лигандом,¹²⁴ ограничено производными двух циклопалладированных фосфинов ($\text{P}(\text{Bu}^t)_3$ и $\text{P}(\text{PhBu}^t)_2$)¹²⁴ и двух фосфитов ($\text{P}(\text{OPh})_3$ ⁵⁸ и $\text{P}(\text{OTol-}o)_3$ ⁵⁹) (см. Приложение 1). η^5 -Координация вспомогательного лиганда в комплексе **14a** подтверждена методом PCA, однако он связан с металлом несимметрично: длины связей $\text{Pd}-\text{C}(\text{Cr})$ варьируют в интервале 2.284(7)–2.347(9) Å.⁵⁸



В заключение этого раздела рассмотрим возможность обратного превращения мономер $\rightarrow$ димер. Успех этого превращения определяется прежде всего природой донорных атомов вспомогательного лиганда и его дентатностью. Удаление из координационной сферы палладацикла моно- или бидентатных лигандов с относительно жесткими N- и O-донорными атомами осуществляется простым протонолизом вспомогательного лиганда (например, разбавленной HCl).^{79, 90, 117, 125} Ситуация существенно усложняется при переходе к аддуктам с фосфиновыми лигандами вследствие более прочного связывания мягкого P-донорного атома с мягким $\text{Pd}(\text{II})$ -центром. Тем не менее монодентатные фосфины удается снимать с помощью метода, разработанного для CN-систем,¹²⁶ а именно обработкой аддукта избытком дешевого бидентатного лиганда — этилендиамина (en) — в двухфазной системе (например, в системе дихлорметан–вода).^{90, 127, 128}

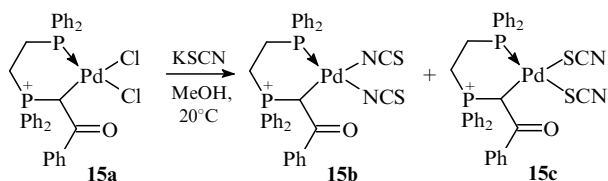
в. Фосфино-Р-илидные комплексы

Вследствие формально нейтрального характера цвиттер-ионных фосфино-Р-илидных лигандов формы существования образуемых ими металакциклов (**A–C**) отличны от таковых для классических РС-систем. На стадии хелатирования таких лигандов образуются моноядерные соединения типа **A** с пяти-^{129–133} или шестичленными^{129–137} РС-палладациклами или бис(хелатные) *стиро*-комплексы.¹³⁸ О биядерных соединениях с фосфино-Р-илидными лигандами до сих пор не сообщалось. Возможности модификации координационного окружения металла в таких системах сводятся к варьированию природы анионов в комплексах типа **A** и к введению одного или двух нейтральных монодентатных лигандов, приводящему к моно- (**B**) или дикационному (**C**) производным соответственно. В обоих случаях происходит замещение галогенида.

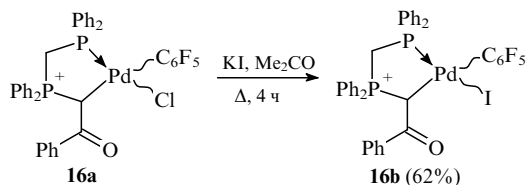


В этом состоит принципиальное отличие реакций фосфино-Р-илидных РС-комплексов от типичных для классических димерных РС-систем, в которых имеет место раскрытие лабильных галогенидных мостиков.

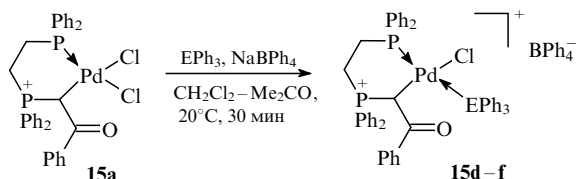
Возможно, по этой причине при замещении двух хлоридионов в комплексах типа А более мягкими галогенидами (Br^- , I^-) или псевдогалогенидом (SCN^-) под действием простых солей NaBr , NaI или KSCN в мягких условиях ($\text{MeOH} - \text{CH}_2\text{Cl}_2$, 20°C) выходы целевых продуктов невелики (24–59%).^{130, 131} Иллюстрацией может служить синтез из дихлорида **15a** изотиоцианатного производного **15b** с выходом 26%. Интересно отметить, что в растворах существуют два изомера — **15b** и **15c** (1 : 2), содержащие N- и S-связанные анионы соответственно (по данным ИК-спектроскопии).¹³⁰



Метатезис анионов в моноариллированных комплексах типа $[\text{ArPd}(\eta^2\text{-L})\text{Cl}]$ требует длительного нагревания хлоридного предшественника с солями KBr , KI или KSCN в ацетоне, но выходы модифицированных комплексов (например, **16b**) при этом возрастают до 62–73%.¹³³

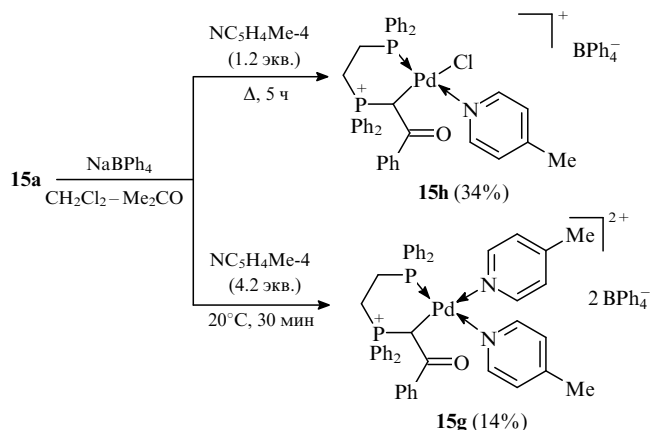


Введение монодентатных нейтральных вспомогательных лигандов к фосфино-Р-илидному палладациклу возможно только после дегалогенирования дихлоридного предшественника, например, под действием тетрафенилбората натрия.^{131, 132, 136} Реакции этого типа обычно проводят в мягких условиях независимо от координирующей способности «входящего» лиганда, в роли которого могут выступать фосфины, фосфиты, арсины или стибины, а также N-донорные лиганды (см. Приложение 2).



$\text{E} = \text{P}$ (**15d**, 39%), As (**15e**, 41%), Sb (**15f**, 37%).

С помощью данного метода удается ввести даже два вспомогательных нейтральных лиганда в координацию с фосфино-Р-илидным палладациклом, что свидетельствует об эффективности такого подхода. Замещение двух галогенидов в дихлоридном предшественнике **15a** на N-донорные лиганды (бисаддукт **15g**) достигается путем применения 4-кратного избытка 4-метилпиридина; в реакции с эквимольным количеством вспомогательного лиганда образуется моноаддукт **15h**.¹³²



Несмотря на то что дикационный комплекс **15g** выделен с низким выходом, данная реакция представляет интерес, поскольку структуры этого типа достаточно редки как среди производных классических РС-палладациклов,¹⁰⁵ так и среди их CN-аналогов.^{5, 47, 111}

Катионные фосфино-Р-илидные комплексы, образующиеся в реакциях с незаряженными монодентатными лигандами (см. Приложение 2), менее стабильны,^{132, 136} чем нейтральные дихлоридные предшественники типа $[\text{Pd}(\eta^2\text{-L})\text{Cl}_2]$, устойчивые к действию окислителей и нагреванию.

Вероятно, попытки прямого замещения хлорида в предшественниках типа А монодентатными лигандами бесперспективны ввиду меньшей устойчивости фосфино-Р-илидных палладациклов по сравнению с классическими РС-аналогами. Например, частичное разложение дихлоридных комплексов типа А с выделением свободных лигандов L'' было зафиксировано спектрально (ИК) при их кипячении в пиридине.¹³⁰ Анализ зависимости глубины разрушения от структуры комплексов показал, что стабильность фосфопалладациклов данного типа зависит от их размеров (пятичленные более устойчивы, чем шестичленные) и от электронных эффектов заместителей при карбонильной группе ($\text{Ph} > \text{Me} > \text{MeO}$).¹³⁰

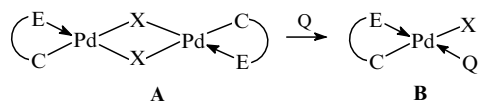
2. Региоселективность координации лигандов с фосфопалладациклами

Проблема установления геометрической конфигурации комплексов, образующихся при координации палладациклов с дополнительными лигандами, с неизбежностью возникает на стадии их структурных исследований, а иногда и при их практическом применении. Например, при катализе палладациклами полезно представлять региональность отдельных стадий каталитического цикла. Региохимия координации палладациклов с дополнительными лигандами — еще одно свойство, существенно отличающее РС-палладациклы от их CN-аналогов.

а. Общие представления о региохимии координации с палладациклами

Комплексные соединения палладия обычно относят к разряду лабильных. Известно, что их реакции в растворах идут со скоростями, на много порядков превышающими таковые для платиновых аналогов.¹³⁹ Поэтому естественно предположить, что региональность реакций палладациклов с вспомогательными лигандами определяется не кинетикой, а термодинамикой этих процессов. Это объясняет удивительный, на первый взгляд, факт преимущественного (а иногда и исключительного) внедрения монодентатного вспо-

могательного лиганда в *транс*-положение к гетеродонорному атому палладацикла в димерных ЦПК, а не к атому углерода, обладающему большей способностью к лабильности *транс*-расположенной связи Pd—Hal.



Отличительной чертой CN-систем является высокая региоселективность процессов мономеризации димерных комплексов вспомогательными лигандами. В подавляющем большинстве случаев монодентатные N- и P-донорные лиганды внедряются в координационную сферу CN-палладацикла в *транс*-положение к атому азота.^{140–144} Исключения из этого правила единичны^{145–147} и относятся только к пиридиновым аддуктам, тогда как образование монофосфиновых производных *транс*(P,C)-геометрии либо невозможно вообще,¹¹¹ либо такие комплексы крайне нестабильны и обладают высокой реакционной способностью.¹⁴⁸ Введение фосфина в *транс*-положение к атому углерода становится возможным только после удаления галогенида и блокирования *цис*-участка (таким путем, например, были получены бис(фосфиновые) производные типа $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{N})(\text{PAr}_3)_2]^+$).¹⁴⁹

Такая высокая селективность обычно объясняется эффектом антисимбиоза, согласно которому *транс*-координация двух мягких лигандов с переходным металлом группы В дестабилизирует систему.^{150, 151} Недавно для объяснения региоселективности реакций ЦПК с льюисовыми основаниями в рамках тех же идей антисимбиоза были предложены более выразительные термины «трансфобия»^{111, 113, 152, 153} и «*транс*-выбор».¹⁵⁴ Обоснованием всех трех концепций может служить предложенный Пирсоном принцип максимальной жесткости (Maximum Hardness Principle, MHP),^{155, 156} согласно которому наибольшей термодинамической стабильностью обладают структуры (или системы) с максимальной разницей в энергиях между заполненной и вакантной орбиталями. При повышении мягкости молекулы она приобретает более диффузную электронную оболочку и становится более реакционноспособной.

В основе принципа «*транс*-выбора» лежит представление о стабилизации плоско-квадратных комплексов при *транс*-расположении самого «мягкого» и самого «жесткого» из лигандов в координационной сфере.¹⁵⁴ Для предсказания регионаправленности реакций палладациклов в рамках этой концепции необходимы количественные характеристики «мягкости» или «жесткости» донорных атомов палладацикла, а также входящих в его координационную сферу дополнительных лигандов. Поскольку такая информация недоступна без расчетов, то применение данной концепции ограничено лишь качественным анализом.

Концепция «трансфобии»^{113, 152} представляется более привлекательной, поскольку она открывает возможность для некоторых количественных сопоставлений. В этом случае анализ различий в стабильности структур разной геометрической конфигурации основан на сравнении трансвлияния двух пар лигандов на диагоналях плоско-квадратного комплекса. Сущность данной концепции сводится к предположению, что степень дестабилизации комплексов увеличивается с повышением трансвлияния обоих партнеров. Так, если ограничиться учетом только донорных атомов (X, Y, C) лигандов, связанных с металлом, то в самом общем виде последовательность возрастания трансфобии (которую предложено обозначать аббревиатурой «Т»¹⁵²) в парах доноров, находящихся на одной диагонали, такова:^{111, 113, 152}



Из закономерностей, найденных при исследовании координирующих свойств CN-палладациклов, можно отметить следующие: 1) большее трансвлияние σ -связанных арильных групп по сравнению с фосфинами приводит к увеличению трансфобии в парах лигандов в ряду $\text{PR}_3/\text{PR}_3 < \text{Ar/PR}_3 < \text{Ar/Ar}$;¹¹¹ 2) антисимбиотический эффект для триарилфосфинов больше,[§] чем для триалкилфосфинов ($\text{PAlk}_3 < \text{PAr}_3$);^{111, 113} 3) трансфобия любой пары лигандов увеличивается при переходе от платины к палладию.^{111, 113, 152} Из концепции трансфобии следует вывод о высокой реакционной способности комплексов, содержащих на одной диагонали лиганды с высоким трансвлиянием.^{113, 148, 149, 152}

Применимость концепции трансфобии к CN-системам подтверждена обширным экспериментальным материалом.^{111, 113, 148, 149, 152, 153, 161, 162} Однако в общем виде эта концепция лишь частично объясняет одно из наиболее существенных отличий PC-палладациклов от CN-систем, а именно пониженную (а иногда и инвертированную) региоселективность связывания монодентатных и несимметричных бидентатных лигандов. Кроме ожидаемой зависимости от характеристик входящего лиганда, на региоселективность координации фосфалладацикла с дополнительными лигандами в значительной мере влияют особенности самого PC-палладацикла. Наиболее важна природа P-донорного атома (фосфинового, фосфинитного или фосфитного), прежде всего из-за разного соотношения его σ -донорных и π -акцепторных свойств. Существенную роль могут играть гибридизация C-донорного атома (sp^2 или sp^3) и стерические эффекты. В зависимости от сочетания этих факторов моноядерные производные PC-палладациклов могут образовываться в виде *цис*- или *транс*-изомеров или их смеси.

6. Закономерности трансвлияния в палладациклах

Трансвлияние лигандов, открытое Черняевым в начале прошлого века, детально исследовалось как экспериментально, так и теоретически.^{158, 163–166} За прошедшие годы применяемая в этой области терминология претерпела значительную эволюцию. Первоначально в русскоязычной литературе для характеристики статического (основное состояние) и динамического (кинетика, переходное состояние) аспектов трансвлияния использовали термины «трансвлияние» и «*транс*-эффект», которым в англоязычных публикациях соответствовали термины «*trans*-influence» и «*trans*-effect». На наш взгляд, эти термины не отражают принципиального различия между этими двумя параметрами. Гораздо более информативны используемые в последнее время в отечественной литературе термины «статическое трансвлияние» и «динамическое трансвлияние»,¹³⁹ которым в англоязычной литературе соответствуют термины «structural *trans*-effect» (STE) и «kinetic *trans*-effect» (KTE).¹⁶⁶

Известная лабильность соединений палладия¹³⁹ позволяет ограничиться при рассмотрении регионаправленности реакций палладациклов использованием статического (термодинамического) параметра, характеризующего структурное трансвлияние (СТВ). К сожалению, несмотря на долгую историю развития представлений о трансвлиянии, основная часть исследований, касающихся количественных проявлений трансвлияния, относится к соединениям платины.^{158, 163–166} Информация по комплексам палладия,^{160, 167} а тем более по его элементоорганическим соедине-

§Этот вывод противоречит результатам количественных оценок трансвлияния различных фосфинов в комплексах платины, полученным методами РСА,¹⁵⁷ ИК-^{158, 159} и ЯМР-спектроскопии,^{157, 159, 160} согласно которым оно уменьшается в последовательности $\text{PEt}_3 \approx \text{PBu}_3 > \text{PMe}_2\text{Ph} > \text{PPh}_3$.

ниям,^{168, 169} в частности циклометаллированным,^{161, 170} крайне скудна. И хотя считается,¹⁵⁹ что общие тенденции сохраняются в случае производных металлов сходной электронной конфигурации, перенос закономерностей от одного металла к другому не исключает возможности некоторых искажений.

Немногие известные данные по трансвлиянию лигандов в палладийорганических соединениях демонстрируют сохранение лишь общих тенденций при переходе от платины к палладию. Так, на основании сравнения химических сдвигов металлированного sp^2 -гибридизованного атома углерода в спектрах ЯМР ^{13}C серии ЦПК типа $[PdX(C\equiv N)(PPh_3)]$ установлен ряд СТВ для анионов X^- : $CN^- < SCN^- < Cl^- < Br^- < I^-$.¹⁷⁰ Эта последовательность согласуется с общими представлениями о СТВ галогенидов в координационных соединениях платины ($F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ (см.^{139, 159, 165})). Сходный (но не идентичный) порядок изменения СТВ галогенидов был найден и при анализе рентгеноструктурных данных для комплексов *trans*- $[PhPdX(PPh_3)_2]$ ($X = F, Cl, Br, I$): $F^- < Cl^-$; $Br^- < I^-$; но $Cl^- \geq Br^-$ (см.¹⁶⁹). Однако положение цианида и тиоцианата в ряду СТВ, найденном для ЦПК,¹⁷⁰ отличается от характерного для координационных соединений платины ($Cl^- < I^- \approx SCN^- < CN^-$ (см.^{139, 158, 159})). Эти отклонения могут быть вызваны различными вкладами σ - и π -составляющей связи $M-L$ (L — лиганд), находящейся в *trans*-положении. Так, в случае платины порядок анионов меняется при переходе от σ -СТВ ($SCN^- < CN^- > Br^- \approx Cl^-$ (см.¹⁶⁴)) к π -СТВ ($CN^- < SCN^-$ (см.¹⁶⁴)). Оценка СТВ карбоксилат-анионов для соединений палладия не проводилась, но можно предположить (по аналогии с данными для соединений платины^{159, 160, 163}), что эффект этих О-донорных анионов должен быть минимальным. Например, по данным ИК-спектров (ν_{Pt-H}) СТВ анионов увеличивается в ряду: $NO_3^- < CF_3COO^- < ArCOO^- < NCO^- \approx NCS^- \approx Cl^- \approx Br^- < I^- \approx SCN^- < CN^-$.^{158, 159}

На основании PCA большой серии иминоацильных комплексов палладия, включающей и ЦПК СО-типа, были установлены относительные величины СТВ С- и N-донорных лигандов, а также иодида в этих комплексах: $bipy < I^- <$

$< \sigma-C(sp^2)^-$ (см.¹⁶¹). Этот ряд согласуется с рядом СТВ для комплексов платины, выведенным на основании данных ИК-спектроскопии (ν_{Pt-H}): $Pu \approx MeNH_2 < I^- < PhC \equiv C^-$ (см.^{158, 159}). В то же время спектры ЯМР (J_{Pt-P}) дают несколько иную последовательность: $I^- < Pu < Et_2NH < Me^- < Ph^-$ (см.^{158–160}).

Из результатов исследований СТВ гетеродонорных лигандов в соединениях палладия¹⁶⁸ следует, что этот эффект максимально выражен в Р-содержащих лигандах. Так, было установлено, что в координационных комплексах палладия $[Pd(X^{\wedge}Y)Cl_2]$ с бидентатными лигандами $X^{\wedge}Y$ СТВ уменьшается в ряду $Ph_2P^{\wedge}PPh_2 > Ph_2P^{\wedge}SMe > Ph_2As^{\wedge}SMe$.¹⁶⁷ Для аллильных комплексов типа $[Pd(\eta^3-All^*)(O^{\wedge}X)]BF_4$ ($All^* = 2$ -метилаллил; $O^{\wedge}X = XCH_2COOEt$, где $X = PPh_2, NPh_2, OPh, SPh, NC_3H_5$) найдена аналогичная закономерность: $PPh_2 \gg NPh_2 \approx OPh > SPh > NC_3H_5$.¹⁶⁸ Эти ряды в основном согласуются со шкалой СТВ, установленной по данным PCA (из сравнения длин связей $Pt-Cl$) для координационных комплексов платины: $PPh_3 > AsPh_3 > Me_2S \approx Ph_2S > NH_3$.¹⁵⁷

в. Оценка трансвлияния Р- и С-донорных атомов в фосфаллладациклах

Из приведенных выше данных видно, что число работ по структурному трансвлиянию лигандов в комплексах палладия(II) и особенно в их металлоорганических разновидностях невелико. Полное отсутствие каких-либо сведений по СТВ в фосфаллладациклических структурах и противоречивость некоторых выводов о трансвлиянии лигандов в координационных соединениях платины(II), сделанных на основании различных критериев, заставляют искать более корректные пути оценки СТВ в РС-палладациклах различных типов. Для объяснения и/или предсказания регионарности координации палладациклов с дополнительными лигандами прежде всего необходимо сравнение СТВ углеродного и гетеродонорного атомов палладацикла.

Учитывая наличие большого числа работ, посвященных рентгеноструктурному исследованию строения РС- (табл. 1) и особенно CN-палладациклов (табл. 2), для решения этой

Таблица 1. Трансвлияние Р- и С-доноров в РС-палладациклах.

Структура	Номер соединения	С-донор	Р-донор	$l(\text{Pd}-\text{X}), \text{\AA}$		$\Delta l, \text{\AA}$	Код ^a	Ссылки
				<i>trans</i> -P	<i>trans</i> -C			
X = Cl								
	3b	CH ₂	PBu ₂ ^t	2.429	2.474	0.045	BIHLOT01	171, 172
	17	AllCH ₂	PBu ₂ ^t	2.416	2.455	0.039	CAFFOE	83
	1c	ArCH ₂	PMes ₂	2.400 2.415	2.487 2.472	0.087 0.057	VANHEX	85
	9a	Fc	PBu ₂ ^t	2.426 2.404	2.446 2.445	0.020 0.041	QALNUM	79

Таблица 1 (продолжение).

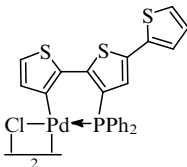
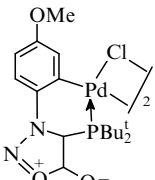
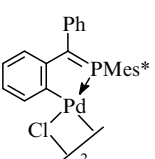
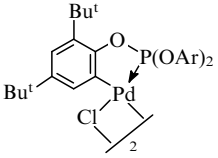
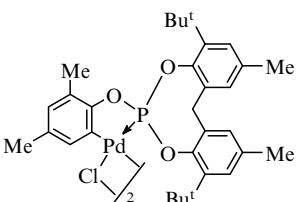
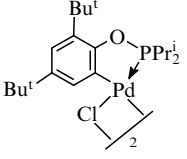
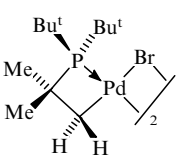
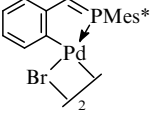
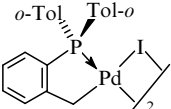
Структура	Номер соединения	С-донор	Р-донор	$l(\text{Pd}-\text{X}), \text{\AA}$		$\Delta l, \text{\AA}$	Код ^a	Ссылки
				<i>trans</i> -P	<i>trans</i> -C			
X = Cl								
	18	Тиенил	PPh ₂	2.425	2.418	−0.007	QANLAS	173
	19	Ar	PBu ₂ ^t	2.436 2.425	2.442 2.435	0.006 0.010	NAJXEB	174
	20	C ₆ H ₄	C = PMes*	2.389	2.438	0.049	TUHBON	86
(Mes* = 2,4,6-Bu ₃ C ₆ H ₂)								
	11a	Ar	OP(OAr) ₂	2.407	2.418	0.011	GEGRAL	175
(Ar = 2,4-Bu ₂ C ₆ H ₃)								
	6	Ar	OP(OAr) ₂	2.390 2.399	2.408 2.413	0.018 0.015	OJUBOK	69
	21	Ar	OPPr ₂ ⁱ	2.4313	2.433	0.002	OMAWEE	17
X = Br								
	30	CH ₂	PBu ₂ ^t	2.550	2.592	0.042	FORXIT	176
	22	Ar	C = PMes*	2.508	2.560	0.052	REMQAB	177
X = I								
	40	ArCH ₂	P(<i>o</i> -Tol) ₂	2.665	2.723	0.058	CODJAG	84

Таблица 1 (окончание).

Структура	Номер соединения	C-донор	P-донор	$\frac{l(\text{Pd}-\text{X}), \text{ \AA}}{\text{trans-P} \quad \text{trans-C}}$		$\Delta l, \text{ \AA}$	Код ^a	Ссылки
X = OCOR								
	4a	ArCH ₂	P(<i>o</i> -Tol) ₂	2.111	2.147	0.036	ZEPHOR	1, 2
				2.127	2.134	0.007		
				2.118	2.149	0.031		
				2.111	2.156	0.045		
	7d	ArCH ₂	P <i>t</i> Bu(<i>o</i> -Tol)	2.120	2.136	0.016	ABTPBP	178
				2.124	2.209	0.085		
				2.119	2.155	0.037		
	12b	Ar	OPPh ₂	2.141	2.149	0.008	OJOLAA	115
				2.145	2.151	0.006		
				2.143	2.150	0.007		
(TFA — трифторацетат)								
X = S								
	11e	Ar	OP(OAr) ₂	2.3739	2.3719	0.002	OJUBIE	69
(Ar = 2,4-Bu ^t ₂ C ₆ H ₃)								
X = P								
	23a	ArCH ₂	C(sp ²)PHMes	2.381	2.415	0.034	—	179
X = Cl								
	15a	BzCH	C(sp ³)PPh ₂	2.390	2.340	−0.050	—	137
	24	C=C(Ar)	C(sp ³)PPh ₂	2.378	2.394	0.016	WOKYIE	180
				2.384	2.367	−0.017		
X = C								
	16c	BzCH	C(sp ³)PPh ₂	2.103	2.087	−0.016	VETNUD	138

^a Код по Кембриджской базе структурных данных.

задачи мы использовали именно данные PCA. В качестве моделей были выбраны такие формы PC-палладациклов, в которых металл связан либо с двумя идентичными анионами (димерные ЦПК с хлоридными (**1c**, **3b**, **6**, **9a**, **11a**, **17–21**), бромидными (**3o**, **22**), иодидными (**4o**) и карбоксилатными (**4a**, **7d**, **12b**) мостиками, либо с бидентатными симметричными вспомогательными лигандами (мооядерные производные PC-палладациклов (**11e**, **23a**) и их фосфино-P-

илидных аналогов (**16c**), а также дихлориды последних (**15a**, **24**)). Сравнение длин связей металла с двумя идентичными атомами, *транс*-расположенными относительно карбанионного и гетеродонорного центров, дает наиболее корректное представление об относительном СТВ двух «концов» лиганда, замкнутого в палладацикл.

Таблица 2. Трансвлияние N- и C-донорных атомов в пятичленных CN-палладациклах (на основании структурных параметров димерных ЦПК).

№	Элементы структуры ^a		R ¹	l(Pd–X), Å		Δl , Å	Ссылки
	C-донор	N-донор		trans-C	trans-N		

X = Cl							
1	{(η^5 -Cp)Fe(η^5 -C ₅ H ₂ Me-3)}C	NMe ₂	H	2.489	2.320	0.169	181
				2.484	2.318	0.166	
2	{3-R ₃ SiC ₆ H ₃ }C	NMe ₂	H	2.4732	2.3105	0.163	182
				2.4747	2.3154	0.159	
3	{3-MeOC ₆ H ₃ }C	NMe ₂	H	2.472	2.341	0.131	183
4	{4-MeOC ₆ H ₃ }C	NMe ₂	H	2.489	2.334	0.155	183
5	{5-MeOC ₆ H ₃ }C	NMe ₂	H	2.466	2.338	0.128	183
				2.477	2.338	0.139	
6	{C ₆ H ₄ }C	NMe ₂	Bu ^t	2.466	2.341	0.125	184
				2.473	2.330	0.143	
7	{2-C ₁₀ H ₆ }C	NMe ₂	Me	2.474	2.336	0.138	185
				2.465	2.338	0.149	
				2.487	2.336	0.129	
				2.474	2.334	0.140	
8	{1-C ₁₀ H ₆ }C ^b	NMe ₂	Me	2.458	2.352	0.106	87
9	{1-C ₁₀ H ₆ }C ^c	NMe ₂	Me	2.475	2.336	0.139	87
10	{(η^5 -Cp)Fe(η^5 -C ₅ H ₃)}C	NMe ₂	Me	2.477	2.325	0.152	186
11	{C ₆ H ₄ }C	NHPr ⁱ	Me	2.493	2.331	0.162	187
				2.464	2.347	0.117	
		Средние значения:		2.475	2.333	0.142	
X = Br							
12	{C ₆ H ₄ }C	NMe ₂	Me	2.584	2.465	0.119	185
				2.596	2.458	0.138	
13	{2-C ₁₀ H ₆ }C	NMe ₂	Me	2.590	2.450	0.140	185
				2.599	2.450	0.149	
14	{C ₆ H ₄ }C	NHBn	H	2.580	2.430	0.150	188
				2.585	2.436	0.149	
15	{C ₆ H ₄ }C	NH ₂	Me	2.447	2.332	0.115	189
				2.478	2.333	0.145	
		Средние значения:		2.557	2.419	0.138	
X = I							
16	{C ₆ H ₄ }C	NMe ₂	Me	2.740	2.596	0.144	185
				2.745	2.596	0.149	
X = OAc							
17	{C ₆ H ₄ }C	NBn ₂	H	2.142	2.047	0.105	190
				2.127	2.048	0.114	
18	{C ₆ H ₄ }C ^d	NMe ₂	H	2.174	2.072	0.102	27
				2.163	2.064	0.099	
19	{C ₆ H ₄ }C	NMe ₂	COOMe	2.150	2.053	0.097	191
				2.146	2.052	0.094	
		Средние значения:		2.150	2.056	0.094	

X = Cl							
20	{CH ₂ CH ₂ }C	NMe ₂	H	2.524	2.337	0.187	192
21	{CMe ₂ CH(CHO)}C	NMe ₂	Me	2.476	2.334	0.142	193
		Средние значения:		2.500	2.335	0.165	

Таблица 2 (продолжение).

№	Элементы структуры ^a		R ¹	l(Pd–X), Å		Δl , Å	Ссылки
	C-донор	N-донор		<i>trans</i> -C	<i>trans</i> -N		

X = Cl							
22	{C ₆ H ₄ }C	NBn	Bz	2.457	2.317	0.140	194
23	{C ₆ H ₄ }C	NC ₆ H ₃ Me ₂ -2,6	H	2.467	2.339	0.128	195
				2.452	2.331	0.121	
24	{(η ⁵ -Cp)Fe(η ⁵ -C ₅ H ₃)}C	NTol- <i>p</i>	Me	2.469	2.331	0.138	196
				2.490	2.321	0.169	
25	{3-MeOC ₆ H ₃ }C	NCH ₂ pin ^c	H	2.462	2.340	0.122	197
				2.495	2.346	0.149	
		Средние значения:		2.469	2.330	0.139	
X = Br							
26	{3,4-(MeO) ₂ C ₆ H ₂ }C	NCy	H	2.565	2.439	0.126	198
27	{5-MeC ₆ H ₃ }C	NCy	H	2.598	2.447	0.151	199
				2.579	2.449	0.130	
28	{5-MeOC ₆ H ₃ }C	NCH ₂ pin	H	2.602	2.457	0.145	197
				2.564	2.454	0.110	
29	{(η ⁵ -Cp)Fe(η ⁵ -C ₅ H ₃)}C	Nmmp ^f	Me	2.582	2.465	0.117	196
				2.601	2.437	0.164	
		Средние значения:		2.582	2.448	0.134	
X = OAc							
30	{C ₆ H ₄ }C	NAn ^g	Bz	2.141	2.054	0.087	200
				2.119	2.030	0.089	
31	{C ₆ H ₄ }C	NC ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>	Bz	2.123	2.034	0.096	201
32	{4-MeOC ₆ H ₃ }C	NTol- <i>p</i>	H	2.139	2.026	0.113	202
33	{C ₆ H ₄ }C	NCy	Ph	2.166	2.041	0.125	203
34	{3-MeOC ₆ H ₃ }C	NCy	H	2.137	2.048	0.089	204
35	{4-OCHC ₆ H ₃ }C	NCy	H	2.146	2.041	0.105	205
				2.175	2.061	0.114	
				2.168	2.034	0.134	
				2.174	2.051	0.123	
36	{(η ⁵ -Cp)Fe(η ⁵ -C ₅ H ₃)}C	NMes	H	2.153	2.042	0.111	206
				2.092	2.027	0.065	
37	{(η ⁵ -Cp)Fe(η ⁵ -C ₅ H ₃)}C	NCH ₂ CO ₂ Et	H	2.137	2.036	0.101	207
				2.135	2.041	0.094	
		Средние значения:		2.143	2.040	0.103	

38	{CMe ₂ CH ₂ }C	N{NPhMe}	NPhMe	2.490	2.334	0.156	208
39	{CMe ₂ CH ₂ }C	N{OH}	OH	2.546	2.341	0.205	209
		Средние значения:		2.518	2.338	0.180	

X = Cl							
40	{C ₆ H ₄ }C	N{4-Bu ^t -ox} ^h		2.455	2.323	0.132	210
				2.470	2.320	0.150	
41	{C ₆ H ₄ }C	N{4-Ph-ox}		2.434	2.329	0.105	211
				2.472	2.323	0.143	
				2.433	2.312	0.160	
				2.466	2.341	0.092	
42	{C ₆ H ₄ }C	N{Py}		2.426	2.361	0.065	212
				2.434	2.366	0.068	
		Средние значения:		2.449	2.334	0.115	

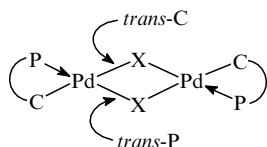
Таблица 2 (окончание).

№	Элементы структуры ^a		R ¹	/(Pd–X), Å		Δl , Å	Ссылки
	C-донор	N-донор		<i>trans</i> -C	<i>trans</i> -N		

X = I							
43	{(η^5 -Cp)Fe(η^5 -C ₅ H ₂ SiMe ₃ -3)}C ⁱ	N{4-(MeOCET ₂)-ox}		2.738	2.587	0.151	213
44	{(η^5 -Cp)Fe(η^5 -C ₅ H ₂ SiMe ₃ -3)}C ^j	N{4-Bu ^l -ox}		2.736	2.587	0.149	213
		Средние значения:		2.739	2.590	0.149	
X = OAc							
45	{C ₆ H ₄ }C	N{4,4-Me ₂ -ox}		2.125	2.049	0.076	214
				2.129	2.058	0.071	
46	{C ₆ H ₄ }C	N{4-Pr ⁱ -ox}		2.124	2.061	0.063	215
				2.112	2.041	0.071	
				2.114	2.024	0.090	
				2.127	2.023	0.104	
				2.109	2.047	0.062	
				2.181	2.019	0.162	
				2.111	2.044	0.067	
				2.147	2.031	0.116	
47	{4-NO ₂ C ₆ H ₃ }C	N{Py}		2.14	2.03	0.11	216
48	{C ₆ H ₄ }C	N{im}		2.151	2.036	0.115	217
		Средние значения:		2.133	2.038	0.095	

^a В фигурных скобках приведен фрагмент лиганда, к которому принадлежит данный донорный атом. ^b *R,R*-цис-Изомер. ^c *R,S*-транс-Изомер.

^d Приведены параметры μ -трифторацетатного димера. ^e Здесь и далее pin — пинан-3-ил. ^f mmp — 2-(Метоксиметил)пирролидин. ^g An — *n*-анизил. ^h Здесь и далее ox — оксазолин. ⁱ *R*_C,*S*_{Pl}-Диастереомер. ^j *S*_C,*R*_{Pl}-Диастереомер.

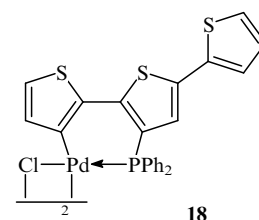
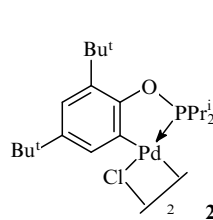


В табл. 1 приведены длины двух связей Pd–X (X = Cl, Br, I, O, S или P), занимающих *trans*-положение относительно C- и P-донорных атомов фосфалладациклов, а также разница между ними (Δl), характеризующая различие между СТБ этих атомов.

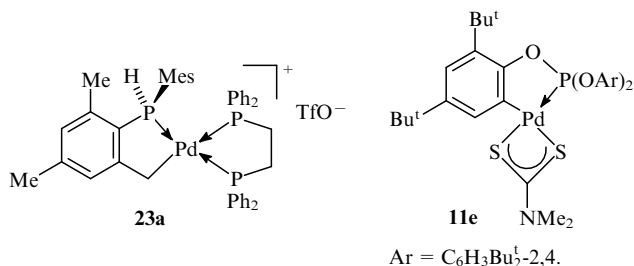
С целью сопоставления региохимии координации дополнительных лигандов с палладациклами, содержащими P- и N-гетеродонорные атомы, в табл. 2 приведены соответствующие параметры для CN-систем (на примере пятичленных CN-палладациклов, содержащих аминный, иминный или гетероциклический атом азота).

Приведенные в табл. 1 и 2 значения параметра Δl свидетельствуют о принципиальном различии PC- и CN-палладациклов. В случае CN-димеров с различными C- и N-донорами (см. табл. 2) усредненные по каждой группе параметры Δl_{av} варьируют в интервалах 0.115–0.180 и 0.094–0.103 Å для μ -галогенидных и μ -карбоксилатных димеров соответственно, демонстрируя значительную разницу между величинами СТБ C- и N-донорных атомов палладацикла. Эти значения предполагают высокую степень избирательности при координации CN-палладациклов с дополнительными лигандами и объясняют практически полную региоселективность этих процессов. Напротив, в структурах димерных

ЦПК PC-типа (см. табл. 1) разница между длинами двух связей Pd–X (X = Hal, RCOO) в значительной мере нивелируется: здесь параметры Δl_{av} варьируют в интервалах 0.010–0.058 и 0.007–0.037 Å для μ -галогенидных и μ -карбоксилатных димеров соответственно. Более того, в случае некоторых комплексов параметр Δl уменьшается до пренебрежимо низких значений (0.002 Å в случае димера **21** (см.¹⁷⁾) или даже меняет знак на противоположный (–0.007 Å для димера **18** (см.¹⁷³)).



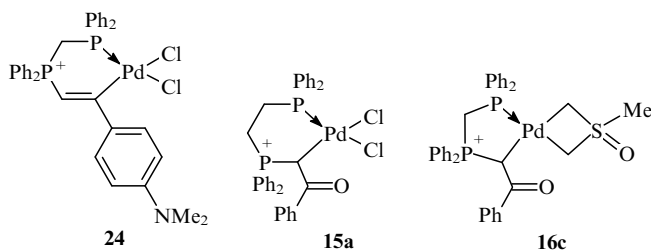
Дополнительным подтверждением близости величин СТБ C- и P-донорных атомов фосфалладациклов могут служить структурные параметры мооядерных производных PC-палладациклов с симметричными лигандами. Так, в катионном аддукте **23a** (см.¹⁷⁹) с дифосфиновым лигандом *dppe* длины двух связей Pd–P, *trans*-расположенных относительно C- и P-донорных атомов фосфалладацикла, отличаются лишь незначительно ($\Delta l = 0.034$ Å), а в дитиокарбаминатном производном **11e** (см.⁶⁹) разница между длинами двух связей Pd–S не превышает ошибки эксперимента ($\Delta l = 0.002$ Å).



Из анализа этих параметров вытекает вполне очевидный вывод: разница между СТБ С- и Р-донорных атомов фосфопалладациклов слишком мала, чтобы обеспечить удовлетворительную региоселективность их координации с дополнительными лигандами. В большинстве случаев следует ожидать образования смесей геометрических изомеров; селективное образование одного из них следует рассматривать скорее как исключение из общего правила.

Сравнительный анализ зависимости длины связи $\text{Pd}-\text{Hal}$, *транс*-расположенной относительно атома углерода РС-палладацикла, от гибридизации С-донора позволяет сделать вывод о большем трансвлиянии алифатического углерода по сравнению с ароматическим. Например, в структурах μ -хлоридных димеров РС-типа (см. табл. 1) длины связи $\text{Pd}-\text{Cl}$ на диагоналях $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{Pd}-\text{Cl}$ и $\text{C}(\text{sp}^3)-\text{Pd}-\text{Cl}$ варьируют в неперекрывающихся интервалах 2.408–2.446 и 2.455–2.487 Å соответственно (усредненные значения l_{av} составляют 2.429 и 2.472 Å соответственно по 14 и 6 палладациклам). Эта тенденция сохраняется и в структурах μ -бромидных РС-димеров, хотя здесь доступная информация ограничена лишь двумя структурами. Длины связи $\text{Pd}-\text{Br}$ на диагоналях $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{Pd}-\text{Br}$ и $\text{C}(\text{sp}^3)-\text{Pd}-\text{Br}$ в комплексах **22** (см.¹⁷⁷) и **30** (см.¹⁷⁶) равны 2.560 и 2.592 Å соответственно.

Как и следовало ожидать, минимальным СТБ обладает Р-илидный атом углерода. Действительно, в комплексах **24** (см.¹⁸⁰) и **15a**,¹³⁷ принадлежащих к общему структурному типу $[\text{Pd}(\eta^2\text{-L})\text{Cl}_2]$, связь $\text{Pd}-\text{Cl}$, находящаяся в *транс*-положении к илидному атому углерода, имеет длину 2.394 и 2.340 Å соответственно, т.е. она существенно короче средних значений длин связей $\text{Pd}-\text{Cl}$ на диагоналях $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{Pd}-\text{Cl}$ и $\text{C}(\text{sp}^3)-\text{Pd}-\text{Cl}$ в классических μ -хлоридных РС-димерах (2.429 и 2.472 Å соответственно) и заметно меньше нижнего предела соответствующих интервалов значений (2.408–2.446 и 2.455–2.487 Å соответственно, см. табл. 1).



Этот результат представляется вполне закономерным следствием значительной делокализации заряда карбанионного центра с участием как фосфониевого фрагмента, так и электроноакцепторных заместителей. Вследствие этого величины СТБ С- и Р-донорных атомов в Р-илидных комплексах становятся сопоставимыми: значение Δl для двух связей $\text{Pd}-\text{Cl}$ на диагоналях $\text{C}-\text{Pd}-\text{Cl}$ и $\text{P}-\text{Pd}-\text{Cl}$ составляет всего 0.016 Å в комплексе **24** и становится даже отрицательным ($\Delta l = -0.050$ Å) в комплексе **15a**. Последняя величина указывает на вполне ощутимое превышение СТБ Р-донора по сравнению таковым для σ -связанного углерода. Эта тенденция наблюдается и в случае бис(илидного) соединения **16c**,¹³⁸

для которого параметр $\Delta l(\text{Pd}-\text{C}) = -0.016$ Å указывает на большее трансвлияние PPh_2 -группы по сравнению с Р-илидным углеродом.

Таким образом, на основании анализа данных РСА можно расположить С-донорные атомы фосфопалладациклов в следующий ряд по увеличению их структурного трансвлияния: $\text{C}(\text{P-илидов}) \ll \text{C}(\text{sp}^2) < \text{C}(\text{sp}^3)$.

К сожалению, корректная классификация Р-донорных групп различных типов по силе их трансвлияния на основании длин связей $\text{Pd}-\text{X}$, доступных из РСА димерных комплексов, невозможна как ввиду ограниченности таких данных, так и вследствие слишком слабых вариаций этого параметра (0.1–0.2 Å, см. табл. 1). В качестве предварительной оценки можно привести последовательность увеличения СТБ Р-доноров, выведенную из усредненных значений длины связи $\text{Pd}-\text{Cl}$, находящейся в *транс*-положении к Р-донорному атому фосфопалладацикла в μ -хлоридных димерах:

Р-донор	$\text{C}=\text{P} \leq \text{OP}(\text{OAr})_2 \leq \text{CPAr}_2 \leq \text{CPAlk}_2 \leq \text{OPAlk}_2$
$l(\text{Pd}-\text{Cl})$, Å	2.389 2.399 2.413 2.424 2.431

Подтверждением большего трансвлияния фосфинитного атома фосфора OPR_2 по сравнению с фосфиновым может служить уменьшение длины связи $\text{Pd}-\text{O}$ в μ -ацетатных димерах (см. табл. 1)

Р-донор	$\text{CPAr}_2 < \text{OPAr}_2$
$l(\text{Pd}-\text{O})$, Å	2.117 2.143

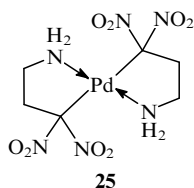
Тем не менее очевидна необходимость более корректного установления зависимости СТБ Р-доноров как от их химической природы, так и от стерических особенностей их окружения. Это требует детального анализа результатов РСА для более широкого круга производных фосфопалладациклов. На данной стадии исследований можно лишь утверждать, что в большинстве классических РС-палладациклов карбанионные центры, независимо от их гибридизации (sp^2 или sp^3), обладают большим трансвлиянием, чем Р-донорные. Однако в некоторых классических РС-структурах, а также в циклопалладированных производных фосфино-Р-илидов величины СТБ С- и Р-донорных атомов фосфопалладацикла сравнимы, что предполагает низкую региоселективность их реакций с вспомогательными лигандами.

г. Проявления трансфобии в фосфопалладациклах

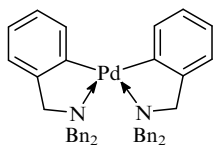
Анализ доступных данных по геометрической конфигурации различных производных РС-палладациклов в основном подтверждает приведенные выше выводы и демонстрирует существенное отличие РС-палладациклов от их CN-аналогов.

спи́ро-Комплексы. В соответствии с существенно большим трансвлиянием карбанионных С-донорных центров по сравнению с более жесткими N-донорными, подавляющее большинство бис(хелатных) *спи́ро*-комплексов палладия^{218–221} и платины^{221–227} с металациклами CN-типа существует в *цис*(C,C)-конфигурации. Исключения из этого правила крайне редки. *транс*(C,C)-Геометрия таких комплексов становится возможной лишь в результате резкого уменьшения разницы между величинами СТБ С- и N-донорных атомов палладацикла. В качестве примера можно привести комплекс **25**,²²⁸ в котором трансвлияние карбанионного центра резко понижено за счет присутствия двух электроноакцепторных нитрогрупп, тогда как СТБ первичной аминогруппы существенно повышено по сравнению с СТБ третичных аминогрупп в аналогичных соединениях (например, в комплексе **26** (см.²²¹)). В результате первый комплекс существует в виде *транс*(C,C)-изомера, а второй — в стан-

дартной *cis*(C,C)-геометрии (структура и конфигурация обоих комплексов подтверждены методом PCA).

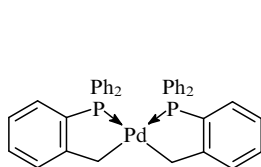


25

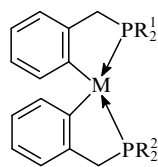


26

На первый взгляд, увеличения трансфобии в ряду $C/P < C/C$ (см.¹¹¹) достаточно для предсказания региохимии образования бис(хелатных) *спиро*-комплексов с участием фосфалладациклов. Действительно, два стандартных PC-палладацикла обычно объединяются в *спиро*-структуру в *cis*(C,C)-конфигурации. Такая геометрия реализуется как при sp^3 -гибридизации карбанионного центра (например, в комплексе **27** (см.^{229, 230})), так и при его sp^2 -гибридизации (например, в комплексах **2c** (см.⁷¹), **5b** (см.⁷¹), **5e**,^{71, 231–233} **5c** (см.^{71, 233}) и **28** (см.⁷¹)). Региохимия не зависит и от природы заместителей у атома фосфора, которые могут быть как ароматическими, так и алифатическими. Отметим, что *cis*(C,C)-конфигурация была убедительно подтверждена методом PCA также и для *спиро*-комплексов платины **5'b** (см.²³⁴), **2'c** (см.²³⁵) и **29'** (см.²²²).



27



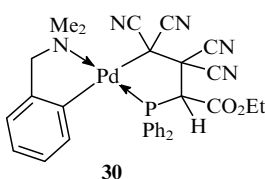
2c, 2'c, 5b,c,e, 5'b, 28, 29'

M = Pd: R¹ = R² = Ph (**2c**), Bu^t (**5b**), Me (**28**);

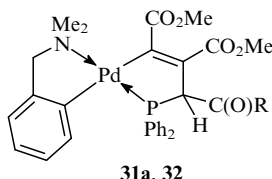
R¹ = Bu^t; R² = Ph (**5e**), Me (**5c**);

M = Pt: R¹ = R² = Ph (**2'c**), Bu^t (**5'b**), Bn (**29'**).

Однако анализ геометрии модифицированных фосфалладациклических *спиро*-структур и условий их синтеза показывает, что запрет на *транс*(C,C)-конфигурацию не слишком категоричен. Например, он не распространяется на смешанно-лигандные *спиро*-комплексы, содержащие в своем составе PC- и CN-палладациклы. Так, комплекс **30** с алкильным,²³⁶ и комплексы **31a**²³⁷ и **32**²³⁶ с алкенильным C-донором в фосфалладацикле существуют в растворах в виде *транс*(C,C)-изомеров (конфигурация первого из них убедительно подтверждена методом PCA²³⁶).



30



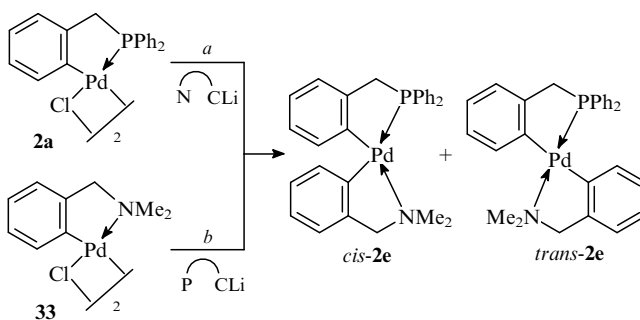
31a, 32

R = Ph (**31a**), OEt (**32**)

транс-Конфигурация представляется аномальной только с точки зрения классических представлений о максимальном СТВ любых карбанионных центров. Однако трансвлияние атомов C(sp^3) в комплексе **30** и C(sp^2) в соединениях **31a** и **32** существенно снижено из-за присутствия сильных электроноакцепторных нитрильных или метоксикарбонильных групп. В этих условиях более сильным становится трансвлияние фосфинового PPh_2 -фрагмента, в результате чего *cis*-локализация последнего относительно фенильного

атома углерода бензиламинатного CN-палладацикла становится вполне оправданной с точки зрения концепции трансфобии.

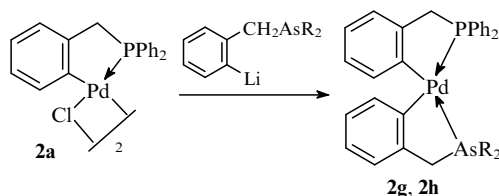
В качестве другого примера нарушения классических правил можно привести смешанно-лигандный комплекс **2e**, который образуется в виде смеси *cis*(C,C)- и *транс*(C,C)-изомеров.^{72, 73} Структура доминирующего *cis*(C,C)-изомера подтверждена методом PCA.²³⁸ Пожалуй, наиболее интригующей особенностью этого комплекса является зависимость соотношения геометрических изомеров от последовательности замыкания двух палладациклов. Так, образование CN-палладацикла на PC-матрице (путь *a*) приводит почти исключительно к *cis*(C,C)-изомеру, тогда как замыкание PC-палладацикла на CN-матрице (путь *b*) сопровождается образованием смеси *cis*(C,C)- и *транс*(C,C)-изомеров с преобладанием первого из них (~70%).^{72, 73}



cis : *trans* = 100 : 0 (*a*), 70 : 30 (*b*).

Авторы объясняют образование *транс*(C,C)-изомера комплекса **2e** в условиях *b* возможностью стабилизации системы за счет уменьшения электронной плотности N-лиганда (обладающего сильными σ -донорными свойствами) *транс*-расположенным P-донорным атомом. Это объяснение трудно принять, поскольку оно предполагает термодинамический контроль процесса, тогда как причиной различий между двумя маршрутами, ведущими к одному и тому же комплексу, скорее всего должны быть изменения в кинетике реакций.

Зависимость региохимии образования *спиро*-комплексов от природы заместителей в гетеродонорных фрагментах реально не исследовалась. Можно лишь отметить результаты, полученные при синтезе двух смешанно-лигандных комплексов, содержащих одновременно фосфа- и арсеналладациклы.⁷² При замыкании AsC-палладацикла на PC-матрице образуется исключительно *cis*(C,C)-изомер, если R = Ar (соединение **2g**), и смесь *cis*- и *транс*-изомеров (*спиро*-комплекс **2h**), если R = Alk (соотношение изомеров не указано).



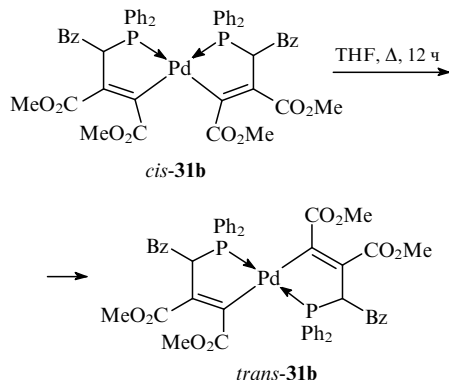
R = Ph (*cis*-**2g**), Me (*cis/trans*-**2h**).

Причины различий в региохимии этих двух реакций авторы не обсуждают.⁷² Поскольку трудно ожидать слишком резкого увеличения СТВ при замене $AsPh_2$ -группы на более электронообогатенный $AsMe_2$ -фрагмент, то можно лишь предполагать, что либо геометрия комплексов определяется кинетическим контролем реакций, либо эти системы не подчиняются требованиям принципа трансфобии.

Аномальным (с точки зрения концепции трансфобии) следует признать также поведение алкенильного *спиро*-PC-

¶ В ранних исследованиях²³² предполагалось образование смеси *cis*- и *транс*-изомеров этого комплекса.

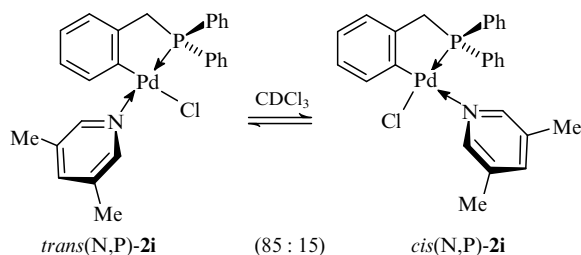
комплекса **31b**.^{237, 239} Он был получен в мягком температурном режиме в виде *cis*(C,C)-изомера (продукт кинетического контроля). Однако последующий термолиз одного из диастереомеров, *cis*(R,S)-**31b**, привел к его количественной конверсии в *trans*(C,C)-форму (продукт термодинамического контроля).



Структура и конфигурация обоих изомеров — *cis*(R,S)-**31b** (см.²³⁹) и *trans*(C,C)-**31b** (см.²³⁷) — подтверждена методом РСА. Эти работы дают редкую возможность оценить относительное СТВ Р- и С-донорных атомов в идентичных палладациклах. На основании близких значений длин связей Pd—Р и Pd—С в двух изомерах авторы работы²³⁷ делают вывод о сравнимых величинах СТВ фосфиновой и алкенильной групп. Однако если проанализировать динамику изменения длин связей при переходе от диагонали Р—Pd—С в *cis*-изомере к диагоналям Р—Pd—Р и С—Pd—С в *trans*-форме, то можно увидеть, что при замене *trans*-расположенного винильного углерода на Р-донор связи Pd—Р удлиняются ($\Delta l = 0.009(2) \text{ \AA}$), тогда как при обратной замене связи Pd—С становятся короче ($\Delta l = -0.014(9)$ и $-0.036(9) \text{ \AA}$); при этом величины Δl превышают ошибки эксперимента. Эти эффекты можно отнести за счет большего СТВ Р-донорных групп по сравнению с СТВ алкенильного углерода. Вместе с тем с позиций концепции трансфобии нельзя объяснить термодинамическую предпочтительность *trans*(C,C)-изомера. Возможно, в этом случае существенный вклад в относительную стабильность изомерных форм вносят стерические эффекты.

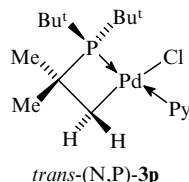
Таким образом, даже в *спиро*-РС-комплексах с двумя карбанионными С-донорами (формально обладающими максимальным трансвлиянием) трансфобия не абсолютна вследствие незначительной разницы между СТВ С- и Р-донорных атомов палладацикла.

Аддукты с N-донорами. При координации фосфиновых РС-палладациклов с N-донорными лигандами степень трансфобии должна быть примерно одинаковой при любой геометрии комплекса (C/Hal ~ C/N (см.¹⁵³)), поэтому в этом случае следует ожидать образования смеси изомеров. Так, при взаимодействии бензилфосфинового димера **2a** с 3,5-лутидином образуется смесь *trans*(N,P)- и *cis*(N,P)-изомеров аддукта **2i** в соотношении 85 : 15, которые существуют в растворах при комнатной температуре в режиме быстрого (во временной шкале ЯМР) обмена.⁵⁴



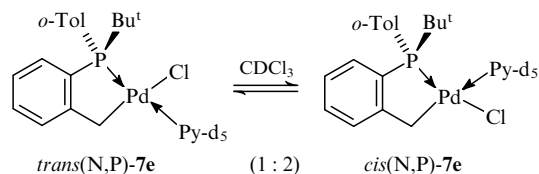
Если предположить, что СТВ четырех лигандов в комплексе **2i** изменяется в последовательности, близкой к таковой для соединений платины ($\text{Ph}^- > \text{PPh}_3 > \text{Py} > \text{Cl}^-$; данные ЯМР ($J_{\text{Pt-P}}$)^{158–160}), то можно объяснить преобладание в смеси *trans*(N,P)-изомера аддукта **2i**, в котором самый мягкий (Ph^-) и самый жесткий (Cl^-) лиганды располагаются на одной диагонали.

Предполагалось,^{88, 103} что пиридиновый аддукт **3p** с четырехчленным РС-палладациклом существует только в *trans*(N,P)-геометрии.^{88, 103} Этот вывод был сделан на основании низкой частоты полосы колебания $\nu_{\text{Pd-Cl}} \approx 280 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах и наличия в спектрах ЯМР ³¹P только одного сигнала, а в спектре ЯМР ¹H одного набора сигналов.



На качественном уровне это согласуется со шкалой СТВ. Однако, учитывая изменение гибридизации атома углерода ($\text{sp}^2 \rightarrow \text{sp}^3$) и повышение основности атома Р, можно было предположить сближение величин СТВ для С- и Р-доноров. Действительно, по данным ЯМР ($J_{\text{Pt-P}}$) для соединений платины был установлен следующий ряд СТВ: $\text{Ph}^- > \text{Me}^- \geq \text{PBu}_3 > \text{PPh}_3 > \text{Py} > \text{Cl}^-$ (см.^{158–160}). Поэтому в данном случае скорее следует ожидать существования в растворе двух геометрических изомеров. Расхождение экспериментальных данных с предсказанными на основании принципа трансфобии может быть обусловлено быстрым равновесием между изомерами в растворах, поскольку связь $\text{Pd} \leftarrow \text{N}$ в обоих изомерах должна быть в значительной мере ослаблена расположенным на той же диагонали σ-связанным атомом углерода или PAlk_2 -группой. Динамическая подвижность N-донорных лигандов типична для РС-комплексов. Их диссоциацию можно частично подавить введением избытка входящего лиганда.^{60, 90} Спектральные исследования таких систем становятся более информативными при их проведении в низкотемпературном режиме.⁵⁴

С предсказанием регионаправленности на основании СТВ вполне согласуется спектральное обнаружение сопоставимых количеств *trans*(N,P)- и *cis*(N,P)-изомеров (в соотношении 1 : 2) d₅-пиридинового аддукта **7e**, принадлежащего к структурному типу, характеризующемуся максимальными СТВ для σ-C(sp³)- и PAlk_2 -доноров.⁹⁰



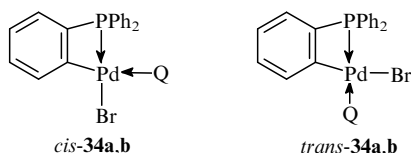
Надежным критерием для установления геометрии таких моноядерных аддуктов могут служить противоположные направления смещения в спектрах ЯМР ¹H сигналов ближайших к участку металлирования протонов, принадлежащих Р-заместителям, которые обусловлены их сближением с пиридиновым кольцом (экранирование) или с галогенидным лигандом (деэкранирование). Например, в спектре *trans*(N,P)-изомера комплекса **7e** сигнал метиленовых протонов фрагмента PdCH_2 смещен в сильное поле ($\Delta\delta = -0.42$ м.д.) по сравнению с его положением в спектре *cis*(N,P)-изомера, тогда как сигнал протонов PBu^t -группы подвергается слабополюсному смещению ($\Delta\delta = +0.324$ м.д.).⁹⁰ В оптимальных условиях разница между химическими сдвигами одного и

того же протона в спектрах двух геометрических изомеров может достигать 2 м.д.¹⁴⁵

Аддукты с Р-донорами. В соответствии с концепцией трансфобии¹⁵³ монодентатные фосфины должны обнаруживать большую склонность к *транс*-координации относительно Р-донорного атома фосфинового РС-палладацикла (см. Приложение 1) по сравнению с N-донорными лигандами ввиду сильной дестабилизации *транс*(P,C)-геометрии. Действительно, при координации стерически перегруженного палладацикла **1с** на основе тримезитилфосфина с фосфинами, фосфитами и фосфолами образуется только один *транс*(P,P)-изомер.⁹⁴ Этот изомер является единственной формой, в которой существуют трифенилфосфиновые аддукты циклопалладированных α -ферроценилалкилфосфинов **9b** и **10b**.^{78, 79}

Однако в отличие от CN-систем *транс*(P,P)-селективность при координации фосфалпалладациклов с фосфинами не абсолютна. Фосфиновые аддукты стерически незатрудненных палладациклов часто образуются в виде смесей *цис*- и *транс*-изомеров с сильным преобладанием последнего. Недавно проведенное повторное исследование производных циклопалладированного ди(*о*-толил)-*трет*-бутилфосфина (HL⁷) показало, что его трифенилфосфиновый аддукт существует в виде смеси *транс*- и *цис*-изомеров (12:1).¹¹⁷ Тот факт, что ранее был спектрально идентифицирован только один *транс*-изомер этого комплекса,⁶⁰ позволяет предположить, что число таких неселективных систем может быть значительно больше.

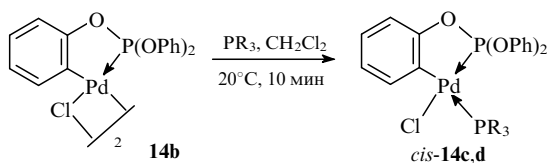
Существенные отклонения конфигурации комплексов от предсказанных на основании концепции трансфобии проявляются при модификации природы С- или Р-донорных центров палладацикла или его размеров. Так, фосфиновые аддукты *орто*-палладированного трифенилфосфина с напряженным четырехчленным палладациклом образуются в виде смесей геометрических изомеров, соотношение которых варьирует в широких пределах в зависимости от структуры вводимого фосфина.^{240, 241}



Q = PPh₂(C₆H₄Cl-*o*) (**34a**), P(Tol)₃ (**34b**);

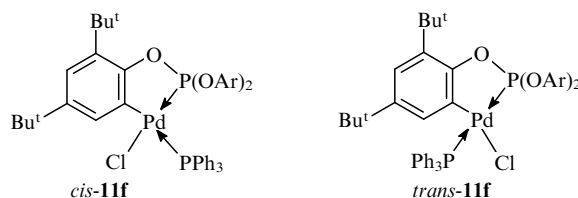
cis : *trans* = 93 : 7 (**a**), 20 : 80 (**b**).

Региохимия координации циклопалладированных производных субстратов повышенной π -кислотности с Р-донорными лигандами зависит от электронных характеристик последних и от стерической обстановки в координационной сфере. Большинство ЦПК на основе триарилфосфитов^{58, 69, 74, 242} и арилфосфинитов¹¹⁵ связывают монодентатные фосфины и фосфиты предпочтительно в *цис*(P,P)-геометрии (например, комплексы **14c,d**, см. Приложение 1). Объяснением этой аномалии может служить выраженный π -акцепторный характер атома фосфора фосфитного палладацикла,¹⁰¹ приводящий к дестабилизации системы при *транс*-координации к нему монодентатных π -акцепторных фосфитов, а также фосфинов.



R = Ph (**14c**, 96%), MeO (**14d**, 89%).

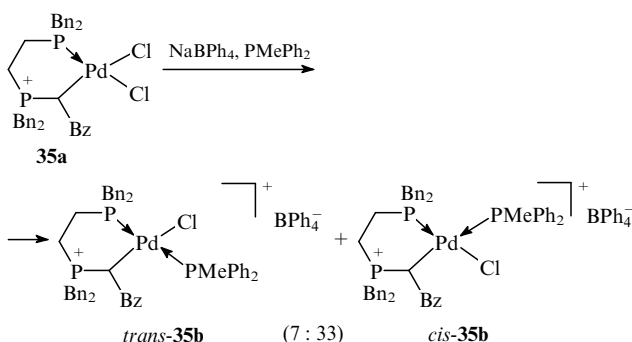
Однако в случае более стерически затрудненного димера **11a** *цис*(P,P)-региоспецифичность сохраняется только в реакциях с монодентатными фосфитами типа P(OR)₃ (R = Me, Et, Ph),⁶⁹ а при переходе к фосфиновым вспомогательным лигандам становится возможным образование и *транс*(P,P)-изомера. Так, димер **11a** взаимодействует с PPh₃ с образованием смеси *цис*(P,P)- и *транс*(P,P)-изомеров **11f** с преобладанием последнего (соотношение 1 : 2.4).⁶⁹



Ar = C₆H₃Bu₂-2,4.

Образование смеси изомеров зафиксировано также в реакциях димера **11a** с РСu₃ (в определенных условиях).⁶⁹ В этом случае тенденция к образованию *транс*(P,P)-изомеров фосфиновых (но не фосфитных) аддуктов может быть обусловлена стерическими эффектами. Действительно, фосфины типа PR₃ имеют больший объем, чем фосфиты P(OR)₃ с теми же заместителями. Например, толмановские конусные углы θ для фосфинов PPh₃ и РСu₃ равны 145 и 179°, а для близких фосфитов P(OPh)₃ и P(OPrⁱ)₃ — 121 и 114° соответственно.^{95, 243} Вследствие этого координация фосфинов в *цис*-положении к объемистому фрагменту P(OAr)₂ димера **11a** должна быть весьма затруднена стерически.

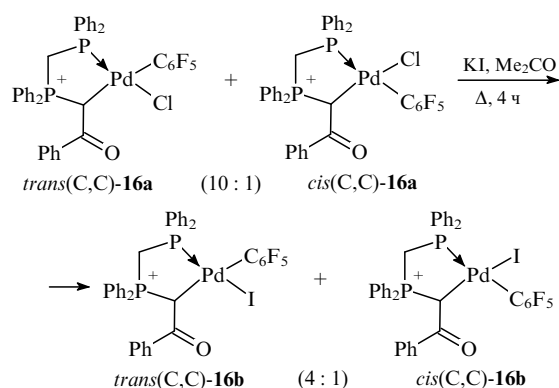
Еще одним примером аномальной региоселективности является образование фосфиновых производных фосфино-Р-илидных палладациклов. Замена карбанионного С-центра в циклопалладированных фосфинах на илидный (несущий лишь частичный отрицательный заряд) приводит к уменьшению его трансвлияния по сравнению с СТВ Р-донорного атома (см. раздел II.2.в). В этих условиях следует ожидать инверсии регионаправленности координации с вспомогательными лигандами. Действительно, в реакциях дихлорида **35a** с фосфином РМePh₂ образуется смесь *транс*(P,P)- и *цис*(P,P)-изомеров катионного комплекса **35b** с преобладанием последнего.¹³⁶



Предпочтительность *транс*-координации фосфина РМePh₂ по отношению к илидному атому углерода еще более выражена в его реакции с аналогичным дихлоридом **15a** — здесь соотношение *транс*(P,P)- и *цис*(P,P)-изомеров катионного комплекса [Pd(η^2 -L¹⁵)Cl(PMePh₂)]BPh₄ (**15i**) увеличивается до 1 : 7.¹³²

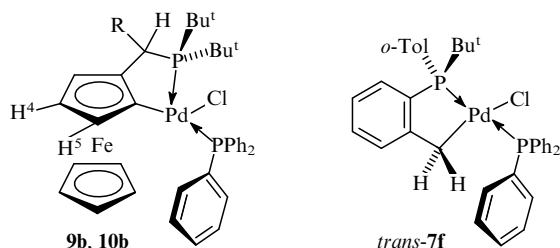
Иллюстрацией пониженного СТВ илидного углерода может служить и предпочтительность образования *транс*-(C,C)-изомеров моноариллированных производных фосфино-Р-илидных палладациклов (которая противоречит формальным предсказаниям концепции трансфобии^{111, 113, 152}). В структурах данного типа (например, в комплексе **16a**)

соотношение *транс*(C,C)- и *цис*(C,C)-изомеров варьирует в довольно широких пределах. В хлоридных комплексах оно колеблется от 3 : 1 до 10 : 1. Доля *цис*(C,C)-изомера увеличивается при замене хлорида в комплексе **16a** на более мягкий иодид (комплекс **16b**).¹³³



Надежным критерием при оценке геометрической конфигурации аддуктов различных РС-палладациклов с Р-донорными лигандами могут служить величины константы спин-спинового взаимодействия двух ядер фосфора.²⁴⁴ В аддуктах фосфиновых и фосфинитных РС-палладациклов с фосфинами *транс*(P,P)-конфигурации значения $^2J_{PP}$ варьируют в интервале 360–441 Гц. Значения $^2J_{PP}$ увеличиваются до 604–607 Гц с появлением в палладацикле⁶⁹ или в дополнительном лиганде⁹⁴ фосфитного атома фосфора (см. Приложение 1). В комплексах *цис*(P,P)-геометрии этот параметр уменьшается более чем на порядок ($^2J_{PP}$ = 19–56 Гц). Корректность этого критерия подтверждается тем, что в моноядерных производных РС-палладациклов с дифосфинами величины КССВ ядра ^{31}P металлацикла с *транс*- и *цис*-расположенными к нему ядрами фосфора дифосфина варьируют примерно в тех же пределах ($^2J_{PP}$ = 333–540 и 30–52 Гц соответственно).^{30, 58, 69, 115}

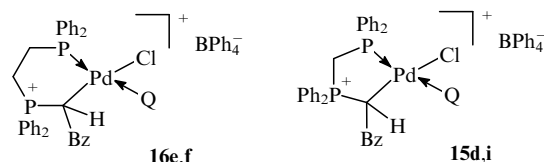
Спектры ЯМР ^1H дают менее однозначную информацию о геометрической конфигурации координационной сферы аддуктов РС-палладациклов с Р-донорными лигандами. Подтверждением *транс*(P,P)-геометрии фосфиновых аддуктов классических РС-палладациклов (с фосфиновым донорным атомом) могут служить эффекты экранирования ближайшего к участку металлирования протона в РС-палладацикле Р-арильными группами вспомогательного лиганда.^{78, 79, 90} Например, в спектрах ЯМР ^1H PPh_3 -аддуктов **9b** (см.⁷⁹) и **10b** (см.⁷⁸) сигнал протона H^5 палладированного циклопентадиенильного фрагмента смещен в сильное поле на $\Delta\delta$ = 1.18 и 0.92 м.д. соответственно по сравнению с его положением в спектрах (S)-пролинатных производных тех же палладациклов.⁹⁰ Этот эффект менее выражен в соединениях со связью $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--Pd}$. Например, в спектре аддукта **7f** величина $\Delta\delta$ для протонов PdCH_2 -фрагмента *транс*(P,P)-изомера составляет всего 0.33 м.д.¹¹⁷



R = H (**9b**), Me (**10b**)

На первый взгляд привлекательной кажется идея применения в диагностических целях прямого спин-спинового взаимодействия через пространство ближайшего к участку металлирования протона с ядром фосфора. Однако этот критерий можно использовать лишь с большой осторожностью. В случае производных РС-палладациклов ситуация осложняется присутствием в таких аддуктах двух ядер ^{31}P , эффекты которых необходимо дифференцировать. Например, в спектре ЯМР ^1H *транс*(P,P)-изомера комплекса **7f** диастереотопные протоны фрагмента Pd--CH_2 взаимодействуют как с PPh_3 -лигандом ($^3J_{\text{HP}} = 11.0$ и 5.7 Гц), так и с ядром ^{31}P фосфалладацикла ($^3J_{\text{HP}} = 3.7$ и 2.8 Гц).¹¹⁷ Поскольку оба атома фосфора отделены от протонов PdCH_2 -фрагмента тремя связями, казалось правомерным отнести заметно большие величины КССВ рассматриваемых протонов с фосфином PPh_3 за счет дополнительного вклада от взаимодействия этих ядер через пространство. Однако использование этого критерия осложняется как зависимостью величин КССВ от геометрии и природы разделяющих ядра связей, так и возможностью их спин-спинового взаимодействия через довольно длинные цепочки связей. Например, в спектре упомянутого выше комплекса **9b** была обнаружена вполне заметная константа $^5J_{\text{HP}} = 0.5$ Гц (через пять связей!) для удаленного протона H^4 палладированного циклопентадиенильного фрагмента.⁷⁹

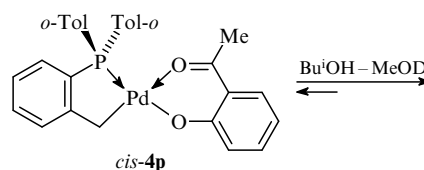
Основанные на данных ЯМР ^1H критерии оказались вообще неприменимыми к фосфино-Р-илидным аналогам. Действительно, сравнение химических сдвигов илидного протона СН в спектрах исходных дихлоридов **15a**, **16d** ($\delta = 6.05\text{--}6.01$ м.д.)^{129, 134} и их аддуктов с фосфинами PCu_3 и PPh_3 (см.^{131, 132}) показывает, что сильнопольное смещение этого сигнала более выражено для комплексов с алифатическим фосфином ($\delta = 4.02\text{--}4.47$ м.д. для **15i**, **16f**), чем с ароматическим ($\delta = 4.54\text{--}4.90$ м.д. для **15d**, **16e**).

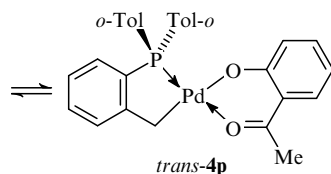


Q = PPh_3 (**15d**, **16e**), PCu_3 (**15i**, **16f**).

Авторы предполагают, что такое смещение обусловлено либо экранированием илидного протона ядром фосфора,¹³¹ либо увеличением электронной плотности на металлическом центре при введении фосфиновых лигандов.¹³² Последнее представляется более правдоподобным, если учесть значительно большую основность алифатического фосфина по сравнению с ароматическим (для фосфинов PCu_3 и PPh_3 $pK_a = 9.70$ и 2.73 соответственно¹⁰¹).

Примером низкой региоселективности координации несимметричных бидентатных лигандов могут служить 2-аилфенолятные производные димера **4a**, которые образуются в виде смесей *цис*- и *транс*-изомеров.¹¹⁸ Авторам удалось повысить региоселективность за счет варьирования растворителя. Так, комплекс **4p** существует в смеси $\text{Bu}^t\text{OH--MeOD}$ исключительно в форме *транс*-изомера, тогда как в CCl_4 , d_8 -толуоле, C_6D_6 , d_6 -DMSO и CDCl_3 соотношение *цис* : *транс* колеблется от 1 : 2 до 1 : 9.¹¹⁸

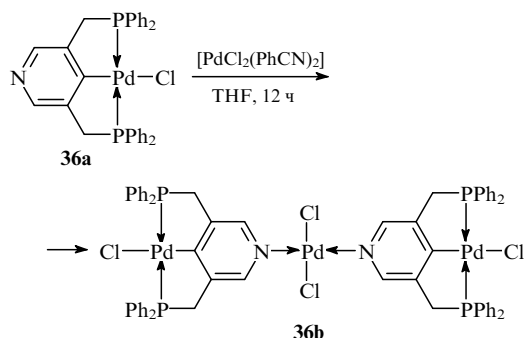




В заключение отметим, что концепция трансформации,^{111, 113, 152} достаточно адекватно описывающая поведение CN-палладациклов по отношению к льюисовым основаниям, далеко не всегда применима к их РС-аналогам из-за сильной зависимости регионаправленности реакций от электронных и стерических факторов. Предсказательный потенциал этой концепции существенно возрастет после установления детальных и корректных рядов трансвращения для циклопалладированных соединений с дифференциацией по типам Р- и С-доноров.

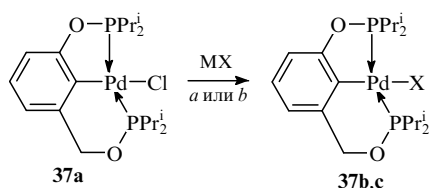
3. Бициклические РСР-комплексы

Производные бициклических РСР-систем менее разнообразны, поскольку возможности их модификации обычно ограничены лишь одним координационным местом. Пожалуй, единственным исключением из этого правила является «пинцетное» соединение **36a** с пиридиновым остовом, атом азота которого придает ему свойства металлолиганда. Например, при его взаимодействии с бензонитрильным комплексом палладия(II) образуется трехъядерное соединение **36b** с двумя РСР-фрагментами на периферии.²⁴⁵



Такой способ агрегации циклометаллированных комплексов может быть полезен для создания многоцентровых полиядерных катализаторов.

Стандартной исходной формой РСР-комплексов являются мономеры с анионными лигандами (Hal^- , RCOO^-). Обмен этих анионов открывает путь к другим производным. Например, хлоридный комплекс **37a**, полученный недавно прямым циклопалладированием несимметричного бис(фосфинита) HL³⁷ под действием $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$ (cod — циклоокта-1,5-диен) был превращен в иодидный (**37b**) и ацетатный (**37c**) аналоги.²⁴⁶

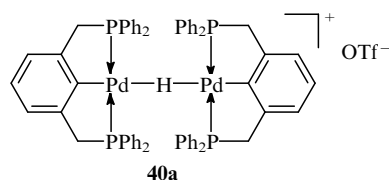
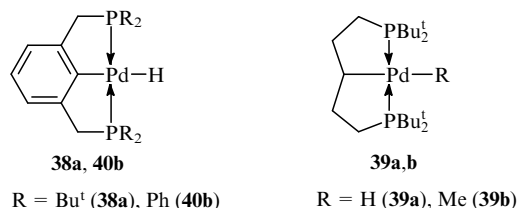


$\text{M} = \text{Na}, \text{Ag}; \text{X} = \text{I} \text{ (37b)}, \text{AcO} \text{ (37c)}$;
 a — NaI , Me_2CO ; b — AgOAc , Et_2O , ультразвук.

Для замены хлорида на более мягкий иодид достаточно подействовать на комплекс **37a** простой солью NaI , в то время как для замещения хлорида на более жесткий ацетат

потребовалось дегалогенирование исходного хлоридного комплекса под действием AgOAc в условиях ультразвуковой активации.

Реакционная способность РСР-комплексов несколько отличается от свойственной их моноциклическим РС-аналогам. Наиболее интересной их особенностью является образование устойчивых гидридных производных (неизвестных для РС-структур). Моноядерные гидриды, например **38a** (см.²⁴⁷) и **39a** (см.²⁴⁸), получают обработкой хлоридных предшественников гидридными реагентами (NaBH_4 или LiAlH_4), тогда как количественное образование биядерного гидрида **40a** достигается путем элиминирования хлорида под действием AgOTf с последующим введением формиата натрия.^{249, 250}



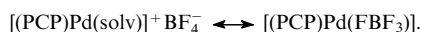
Предполагается,²⁵⁰ что нетипичная для гидридов стабильность РСР-комплексов со связью $\text{Pd}-\text{H}$ определяется эффективным экранированием последней объемистыми PBu_2^t -группами. С этим согласуется как большая стабильность биядерных гидридов (фрагмент $\text{Pd}-\text{H}-\text{Pd}$ в которых не разрушается даже под действием CO или алкенов²⁴⁹) по сравнению с моноядерными, так и более низкая устойчивость моноядерных гидридных производных ЦПК на основе стерически незатрудненных дифосфинов. Например, образование гидрида **40b** из РСР-комплекса с PPh_2 -группами (за счет β -H-элиминирования из амидного производного) удалось лишь зафиксировать спектрально, однако при попытке выделения он превращается в более стабильный биядерный комплекс **40a** с мостиковым гидридным лигандом.²⁵¹ Напротив, моноядерный гидрид **39a** с объемистыми Bu^t -заместителями у атомов фосфора не распадается даже при нагревании выше 100°C .²⁴⁸

Возможно, именно вследствие недостаточной стерической защищенности $\text{Pd}-\text{H}$ -связи в биядерном гидриде **40a** последний легко превращается в соответствующий хлорид $[\text{Pd}(\eta^3\text{-L}^{40})\text{Cl}]$ (**40c**), как это произошло, например, при попытке кристаллизовать комплекс **40a** в виде BPh_4 -соли из смеси растворителей, включающей дихлорметан.²⁵²

Определенный интерес для последующего применения в каталитическом гидрировании могли бы представлять производные РСР-комплексов с молекулярным водородом типа $[(\eta^3\text{-L})\text{Pd}(\eta^2\text{-H}_2)]^+$. Однако попытки генерирования подобных частиц путем протонирования гидрида **38a** такими кислотными реагентами, как TiOH , $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ или $[\text{H}(\text{OEt})_2]\text{BAg}_4$, оказались безуспешными.²⁵³ Для сравнения отметим, что образование платиновых аналогов удалось зафиксировать спектрально в низкотемпературном режиме.²⁵⁴

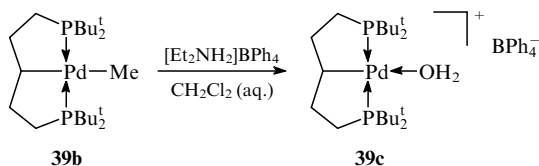
Замена хлорида в РСР-комплексах на метильную группу под действием MeLi — путь получения удобных предшественников катализаторов. При протонизации таких метильных производных²⁵⁵ (например, при обработке комплекса **39b** солью $[\text{Me}_3\text{NH}]\text{BF}_4$ (см.²⁴⁸)) образуются активные коор-

динационно ненасыщенные частицы, способные функционировать в каталитическом цикле, связывая субстрат или реагент. Такие частицы можно генерировать также дегалогенированием соответствующих хлоридных РСР-комплексов под действием AgBF_4 или TlPF_6 .²⁵⁶ Координационная вакансия обычно заполняется молекулой растворителя (ТГФ, диоксаном, ацетоном, CH_2Cl_2 , CDCl_3);²⁵⁶ возможно также слабое связывание аниона.²⁴⁸



В сольватированном состоянии РСР-комплексы наиболее удобны для получения или генерирования в растворах *in situ* их аддуктов со слабо координирующимися нейтральными монодентатными лигандами. Прочность таких катионных аддуктов в значительной мере зависит от электронных и стерических характеристик как РСР-матрицы, так и входящего в координационную сферу металла лиганда.

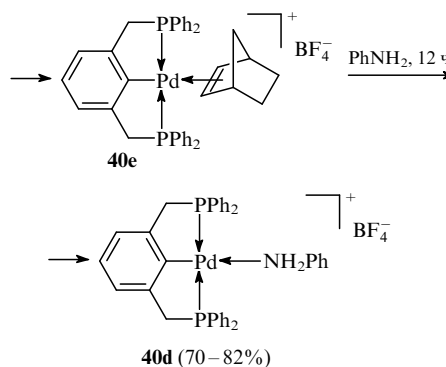
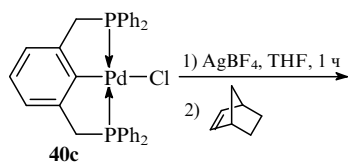
Например, сольватированное производное РСР-матрицы **39** с объемными PBu_2^1 -группами, генерируемое *in situ* протонизмом Me -замещенного комплекса **39b**, оказалось неспособным к образованию аддуктов с вторичным и третичным аминами (Et_2NH , Me_3N).²⁴⁸ В частности, в реакции соединения **39b** с аммониевой солью $[\text{Et}_2\text{NH}_2]\text{BPh}_4$ (здесь это реагент двойного назначения — протонирующий агент и потенциальный источник аминного лиганда) во влажном дихлорметане вместо аддукта с амином был выделен аква-комплекс **39c**, структура которого подтверждена методом РСА.²⁴⁸



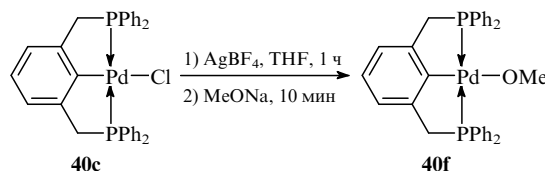
Авторы объясняют неудачу блокированием освобождающейся в этом процессе координационной вакансии объемистыми PBu_2^1 -донорными группами РСР-матрицы²⁴⁸ (повидимому, определенный вклад вносят и относительно высокие стерические требования аминов Et_2NH и Me_3N , для которых $\theta = 125$ и 132° соответственно²⁵⁷).

Напротив, комплекс **40c** с менее громоздкими донорными PPh_2 -группами образует аддукт с Me_2NH (см.^{251, 258}), вероятно, благодаря меньшим стерическим препятствиям со стороны как РСР-остова, так и амина. При депротонировании вторичного амина в комплексе $[\text{Pd}(\eta^3\text{-L}^{40})(\text{NMe}_2)]\text{OTf}$ спектрально было идентифицировано амидное производное $[\text{Pd}(\eta^3\text{-L}^{40})(\text{NMe}_2)]$ (см.²⁵¹) — аналог одного из интермедиатов в процессе катализируемого палладием аминирования.¹³

Координации РСР-матрицы **40** с анилином также содействуют оба фактора — пониженные стерические требования РСР-фрагмента и небольшой объем амина (анилина) ($\theta = 111^\circ$).²⁵⁷ Комплекс **40d** был получен с высоким выходом при замещении анилином норборнена (nb) в промежуточном аддукте $[\text{Pd}(\eta^3\text{-L}^{40})(\eta^2\text{-nb})]\text{BF}_4$ (**40e**), генерируемом *in situ* из хлорида **40c**. Структура комплекса **40d** подтверждена методом РСА.²⁵⁶

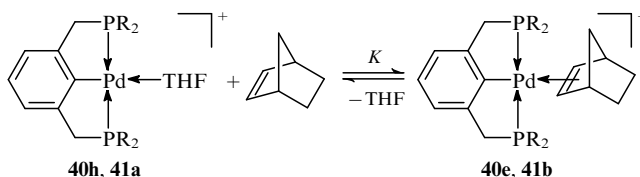


В рамках того же исследования, посвященного моделированию превращений типа Вакер-процесса, синтезированы гидроксид- и некоторые алкоксипроизводные комплекса **40c**, которые были охарактеризованы спектрально.²⁵⁶ Так, дегалогенированием хлорида **40c** с последующим введением метилата натрия получен метоксид **40f**.²⁵⁶



Безусловно, значительный вклад в ослабление связи палладия с входящим монодентатным лигандом вносит сильное трансвлияние карбанионного центра РСР-матрицы, расположенного напротив этого лиганда. В качестве иллюстрации можно привести протонолитическое вытеснение алифатического фосфина PEt_3 небольшого объема ($\theta = 132^\circ$) из его комплекса $[\text{Pd}(\eta^3\text{-L}^{40})(\text{PEt}_3)]\text{BF}_4$ (**40g**) со стерически незатрудненной матрицей. Структура аддукта **40g** подтверждена методом РСА.²⁵⁹ Вытеснение фосфина из координационной сферы достигается простой обработкой комплекса **40g** 0.1 М раствором HBF_4 в MeCN . Исходный ЦПК можно регенерировать в виде ацетонитрильного сольвата. Показателен тот факт, что попытки вытеснения PEt_3 из его аддуктов с PNP-, PSP- и POP-матрицами, содержащими центральный гетеродонорный атом, оказались безуспешными.

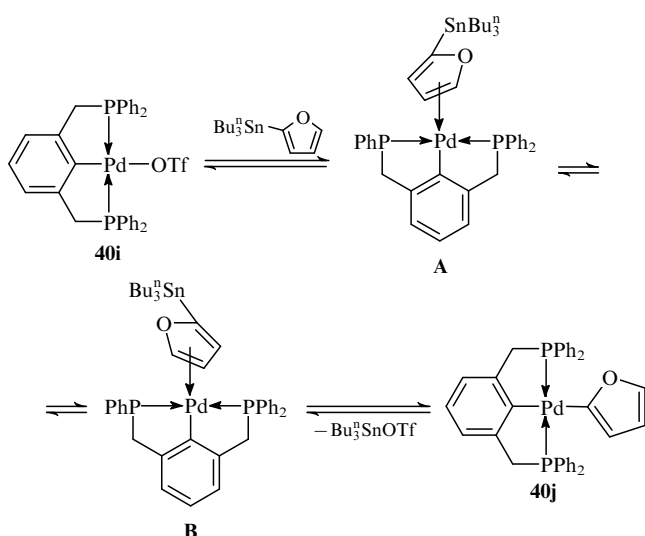
Возможность электронного контроля за процессами комплексообразования РСР-матриц с дополнительными лигандами иллюстрируют результаты исследования связывания норборнена с двумя комплексами, отличающимися Р-заместителями. Аддукты **40e** и **41b** не были выделены ввиду значительного ослабления координации алкена сильным трансвлиянием карбанионного центра РСР-матрицы, но они были идентифицированы спектрально. Определение констант равновесия между исходными сольватами **40h**, **41a** и их аддуктами с норборненом **40e**, **41b** показало увеличение прочности связывания бициклического алкена при введении электронодонорных Me_2N -заместителей в бензольные кольца PPh_2 -групп матрицы.²⁵⁶



$\text{R} = \text{Ph}$ (**40h,e**; $K = 0.17$), $4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ (**41a,b**; $K = 0.41$).

Повышенную стабильность алкенового аддукта **41b** авторы связывают с увеличением электронной плотности на металлическом центре (эффект передается от гетеродонорных PAg_2 -групп), приводящей к большему вкладу обратного d - π -связывания металла с олефином.²⁵⁶

Из приведенных примеров очевидна перспективность применения РСР-структур для стехиометрического моделирования интермедиатов в каталитических процессах. Оно становится возможным благодаря необычайно высокой стабильности ЦПК данного типа, обусловленной эффективным стерическим экранированием реакционного центра. Так, при использовании РСР-комплекса **40i** в качестве катализатора удалось идентифицировать интермедиаты в реакции сочетания по Стилле и подтвердить Pd^{II}/Pd^{IV} -маршрут этого каталитического процесса.²⁶⁰



Продукт гетарилирования катализатора **40i** α -станнилфураном — комплекс **40j** — был не только выделен, но и структурно охарактеризован методом РСА. Непосредственно предшествующий ему в каталитическом цикле интермедиат с η^2 -координированным оловоорганическим реагентом, существующий в виде двух изомеров **A** и **B**, был идентифицирован спектрально в низкотемпературном режиме. Структура и стереохимия комплексов **A** и **B** в растворах убедительно подтверждены всем арсеналом современных спектральных методов (ЯМР 1H , ^{31}P , ^{119}Sn), включая и технику NOE (ядерный эффект Оверхаузера).

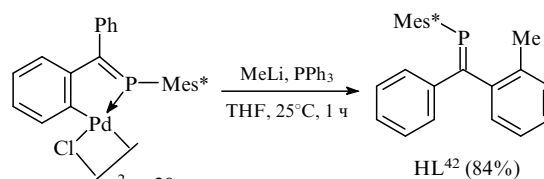
В результате установлена последовательность отдельных обратимых стадий этого процесса и определены термодинамические параметры процессов η^2 -координации субстрата и переметаллирования.²⁶⁰

III. Превращения фосфалладациклов

До сих пор мы обсуждали лишь реакции по металлическому центру, в которых фосфалладациклы сохранялись неизменными, а варьировалось только координационное окружение металла за счет введения вспомогательных лигандов. В данном разделе будут рассмотрены процессы, затрагивающие сами металлациклы. Их можно подразделить на три типа: 1) реакции по связи $Pd-C$ палладацикла, позволяющие регионально вводить заместители в исходный P -содержащий лиганд (раздел III.1); 2) модификация структуры фосфалладацикла, не затрагивающая связей $Pd-C$ и $Pd-P$ (раздел III.2); 3) процессы дехелатирования и разрушения РС-палладациклов (раздел III.3).

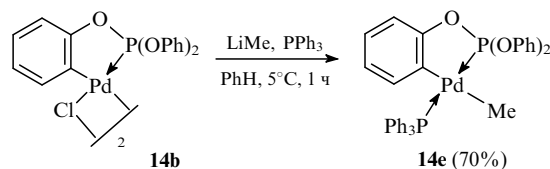
1. Реакции фосфалладациклов с участием связи $Pd-C$

Реакции фосфалладациклов с участием связи $Pd-C$ представляют значительный интерес как способ региональной модификации P -донорных лигандов. В отличие от CN -палладациклов, для которых такие реакции интенсивно изучались в рамках разработки путей регионально направленного органического синтеза,^{261–265} исследования превращений РС-палладациклов ограничены редкими примерами. Из немногих известных публикаций в этой области заслуживает внимания краткое сообщение о реакциях циклопалладированных фосфаалкенов с некоторыми нуклеофилами.⁸⁶ Так, при действии на димерный комплекс **20** литийорганическим реагентом в присутствии трифенилфосфина был получен *орто*-метилированный аналог исходного лиганда **HL²⁰** — фосфаалкен **HL⁴²**.

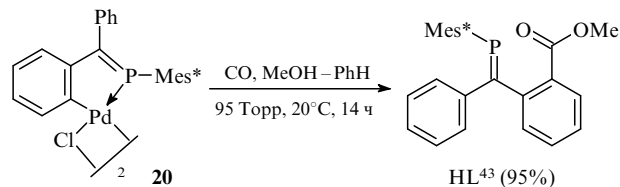


$Mes^* = 2,4,6-Bu_3C_6H_2$.

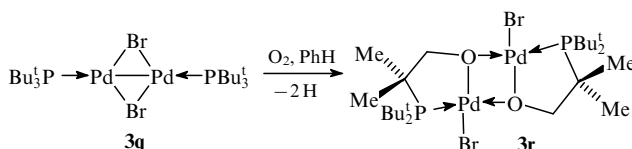
При замене $MeLi$ на Bu^iLi или $PhLi$ выходы продуктов заметно уменьшались, а алкилирование под действием более объемистого реагента Bu^iLi оказалось вообще невозможным (вероятно, из-за стерических препятствий). Следует отметить, что попытка получения этим методом *орто*-замещенных фосфитов оказалась безуспешной: в этом случае реакция останавливалась на стадии замещения хлорида в промежуточно образующемся фосфиновом аддукте $[Pd(\eta^2-L)(PPh_3)Cl]$ на органический лиганд R . Так, димер **14b** в этих условиях превращается в моноядерный комплекс **14e**.⁷⁴



Карбонилирование фосфаалкенового комплекса **20** при комнатной температуре, но при высоком давлении CO позволило получить с почти количественным выходом новый лиганд **HL⁴³**, содержащий метоксикарбонильную группу в *орто*-положении одного из фенильных колец.⁸⁶



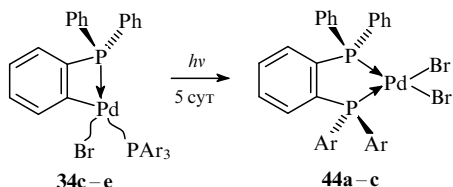
Два других примера реакций с участием связи $Pd-C$ относятся к превращениям напряженных четырехчленных РС-палладациклов. Так, при окислении атмосферным кислородом димерного комплекса $Pd(I)$ **3q** образуется необычный биядерный комплекс $Pd(II)$ **3r** с новым фосфино-алкогольным лигандом.¹⁷⁶



Если учесть легкость циклопалладирования трис(*трет*-бутил)фосфина,¹² то участие циклопалладированного интермедиата в реакции окисления комплекса **3q** представляется вполне реальным, тем более что небольшие количества димерного ЦПК $[(\eta^2\text{-L}^3)\text{Pd}(\mu\text{-Br})_2]$ (**3o**) были выделены из реакционной смеси. Предполагается, что этот процесс включает координацию молекулы кислорода, раскрытие активированной металлом связи O=O, циклопалладирование фосфинов и последующее формальное внедрение кислорода в образовавшиеся связи Pd—C. Структуры как конечного продукта реакции **3r**, так и промежуточного димера **3o** подтверждены методом РСА.¹⁷⁶

Следует отметить, что μ -иодидный аналог комплекса **3q** оказался абсолютно неактивным по отношению к кислороду воздуха. Зависимость способности соединений этого класса к окислительному присоединению от природы галогенида ($\text{Br} \gg \text{I}$) отмечалась также в их реакциях с другими малыми молекулами (CO , H_2 , RCN).¹⁷⁶

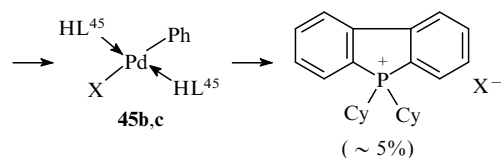
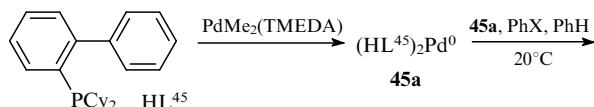
Более интересен в практическом плане процесс, обнаруженный при исследовании поведения в условиях фотохимической активации фосфинового аддукта **34c**, содержащего стерически напряженный четырехчленный PC-палладацикл.²⁶⁶ Смесь *цис*- и *транс*-изомеров этого комплекса в твердом состоянии на солнечном свете при комнатной температуре превращается в координационное соединение **44a** с *o*-фенилендифосфином, образующимся в результате формального внедрения группы PPh_2 в связь Pd—C. Происхождение второго фосфинового фрагмента PPh_2 из монодентатно связанного фосфина PPh_3 исходного комплекса **34c** убедительно подтверждено экспериментами с дейтерированным ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{D}_5$, комплекс **34d**) и структурно модифицированным ($\text{Ar} = \text{Tol-}p$, комплекс **34e**) аналогами аддукта **34c**. Строение одного из продуктов этой необычной реакции — комплекса **44a** — доказано методом РСА.



$\text{Ar} = \text{Ph}$ (**34c**, **44a**), C_6D_5 (**34d**, **44b**), $\text{Tol-}p$ (**34e**, **44c**).

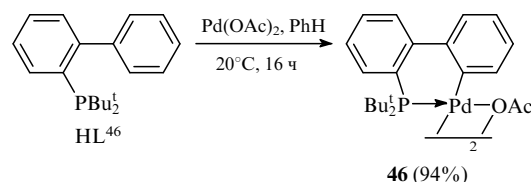
По-видимому, подобные процессы образования связи P—C могут протекать как межмолекулярно, так и внутримолекулярно. Так, при исследовании реакций арилгалогенидов с $\text{Pd}(0)$ -комплексом **45a**, содержащим объемистые фосфиновые лиганды HL^{45} , было обнаружено образование (наряду со стандартными продуктами окислительного присоединения **45b,c**) небольших количеств ($\sim 5\%$) циклических фосфониевых солей.²⁶⁷

Структуры комплекса **45a** и двух фосфониевых солей с $\text{X}^- = \text{Br}^-$ и I^- подтверждены методом РСА. Обсуждая происхождение этих солей, авторы резонно предполагают, что они образуются в результате металлирования по *орто*-углероду удаленного фенильного кольца бифенилфосфина HL^{45} с последующим восстановительным элиминированием связи P—C в промежуточном фосфалладацикле.



$\text{X} = \text{Br}$ (**45b**), I (**45c**); TMEDA — $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$.

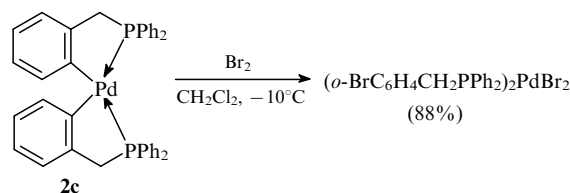
В пользу реальности такого маршрута реакции можно привести несколько соображений. Во-первых, недавно в мягких условиях был получен с почти количественным выходом аналогичный шестичленный фосфалладацикл **46**.¹⁸



Во-вторых, при рентгеноструктурном и спектральных исследованиях исходного комплекса **45a**, содержащего $\text{Pd}(0)$, авторы обнаружили π -координацию металла с удаленным фенильным кольцом бифенилфосфина, которая обычно рассматривается как одна из начальных стадий циклометаллирования.¹² Предполагается, что подобные взаимодействия могут существовать и в комплексах **45b,c**, содержащих $\text{Pd}(\text{II})$. Наконец, присутствие фрагмента Ph-Pd в промежуточных комплексах **45b,c** должно в значительной мере облегчать процесс циклометаллирования.¹²

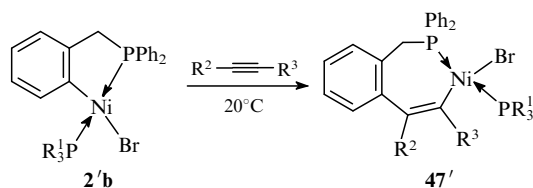
Для сравнения отметим, что межмолекулярные реакции формального внедрения фрагментов PR^1R^2 в связь Pd—C более стабильных пятичленных CN-палладациклов до сих пор удавалось провести лишь при использовании соответствующих фосфидов лития LiPR^1R^2 (см.^{268–270}) или PhPCl_2 (см.²⁷¹).

В ходе исследований реакционной способности бис(хелатных) *спиро*-PC-комплексов бензилфосфинов было показано, что их взаимодействие с бромом приводит к разрушению фосфалладацикла за счет формального внедрения брома в связь Pd—C. При этом с высоким выходом образуются координационные комплексы бромиды палладия с соответствующими *орто*-бромированными фосфинами.⁶⁷



Практическая значимость этого процесса проблематична, поскольку образующиеся в нем *o*-бромбензилфосфины служат исходными субстратами для синтеза *орто*-литиированных лигандов (в частности, LiL^2), необходимых для получения *спиро*-комплексов. Для сравнения отметим, что аналогичные соединения платины(II) в тех же условиях подвергаются окислительному присоединению с сохранением фосфаметаллацикла в образующихся на промежуточных стадиях комплексах платины(IV) типа $[(\text{P}^{\text{C}})_2\text{PtBr}_2]$.^{67, 71}

Как ни странно, но до сих пор не проводилось исследований реакций фосфалладациклов с алкинами, хотя в химии CN-аналогов это направление разрабатывалось наиболее интенсивно.^{263, 264} Подтверждением возможности реализации таких процессов на PC-комплексах служит их осуществление на никелевых аналогах типа **2b** в чрезвычайно мягких условиях.^{272, 273}

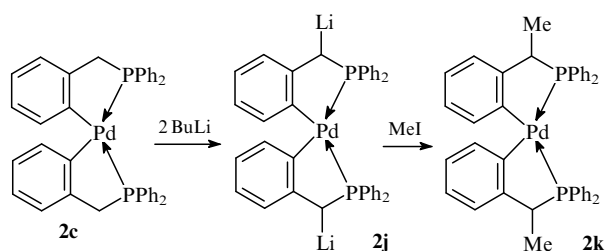


Структура продуктов формального внедрения алкина в связь М—С (комплексы типа **47'**) доказана различными методами, включая РСА.^{272, 273} Проведены теоретические исследования процесса внедрения.²⁷⁴

Если учесть, что исходные фосфаникелациклы получают окислительным присоединением *орто*-бромзамещенных бензилфосфинов к $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$, а их палладиевые аналоги — прямой внутримолекулярной активацией связи С—Н незамещенного фосфина,^{12, 54} то разработка аналогичных процессов на фосфалладациклах представляется весьма перспективным направлением регионаправленного органического синтеза.

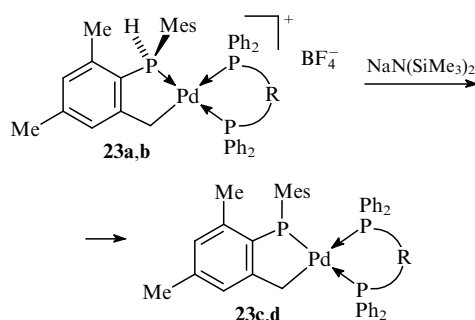
2. Модификация фосфалладациклов с сохранением связи Pd—C

Еще менее изучены реакции функционализации активированных циклометаллированием Р-донорных лигандов, не затрагивающие связь Pd—C. Определенный практический интерес представляет электронная и стерическая модификация бензилфосфиновых лигандов в составе бис(хелатных) циклопалладированных комплексов через их литиирование[†] в α -положение, с последующим «гашением» образующегося карбаниона подходящим электрофилом.^{71, 275}



На платиновых аналогах было показано, что такая процедура позволяет вводить в α -положение бензильного фрагмента не только алкильные группы, но и силильные или фосфиновые (Me_3Si , Ph_2P).^{71, 275} Реакции циклопалладированных бензилфосфиновых лигандов с солями других металлов, например с $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$, идут с образованием гетеробиметаллических соединений с двумя различными связями М—С.²⁷⁵ К преимуществам этого способа модификации бензилфосфинов следует отнести регионаправленность металлирования, которое протекает исключительно по α -бензильному положению, тогда как при литиировании свободных лигандов возможно несколько маршрутов.¹²

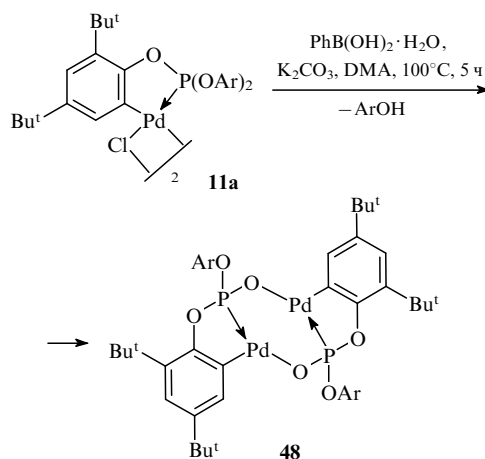
Еще один пример модификации фосфалладацикла, не затрагивающей связей Pd—C и Pd—P, — депротонирование катионных производных циклопалладированного вторичного фосфина HPMe_2 (**23a** и **23b**) под действием силиламинов $\text{M}'\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{M}' = \text{Li}$ или Na) в качестве основания.²⁷⁶



$\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2$ (**23a,c**, 55%), *cis*- $\text{CH}=\text{CH}$ (**23b,d**, 82%).

Образующиеся при этом нейтральные комплексы **23c,d**, содержащие необычный незаряженный фосфалладацикл с ковалентной связью Pd—P (а не с координационной $\text{Pd} \leftarrow \text{P}$, как во всех других ранее рассмотренных структурах), отличаются высокой стабильностью и не обнаруживают склонности к разложению через восстановительное элиминирование связи P—C. В случае аналогов комплексов **23c,d** с монодентатным фосфидом (например, $[(\text{dppe})\text{MePd}-\text{P}(\text{H})\text{Mes}^*])$ такой процесс идет уже при температуре ниже комнатной. Он является типичным для металлоорганических комплексов с терминальным фосфидным лигандом.²⁷⁶

С целью оценки путей активации циклопалладированных катализаторов на основе фосфитов и фосфинитов были приняты исследования поведения производного триарилфосфита **11a** в условиях, обычно используемых для синтеза биариллов по Сузуки.²⁷⁷ При нагревании димера **11a** с гидратом фенилборной кислоты в диметилацетамиде (DMA) в присутствии основания выделен необычный димерный ЦПК **48**, содержащий центральное шестичленное кольцо $\{\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_2\}$ (структура димера **48** установлена методом РСА).

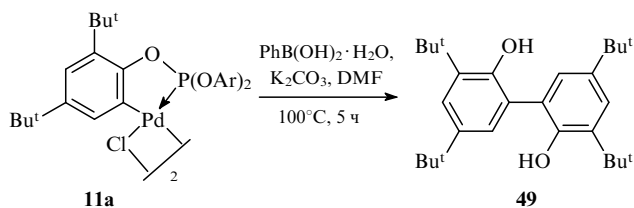


$\text{Ar} = 2,4\text{-Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3$.

Димер **48** является циклопалладированным производным диарилфосфита $(\text{ArO})_2\text{P}(\text{OH})(\text{H}_2\text{L})$ ⁴⁸, образующегося в результате гидролитического отщепления одной из арильных групп в исходном триарилфосфите **HL**¹¹. Мостиковую функцию в димере **48** осуществляют атомы кислорода депротонированной гидроксигруппы диарилфосфитного лиганда. Предполагается, что источником необходимой для гидролиза воды является гидратированный реагент $\text{PhB}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

При проведении той же реакции в ДМФА было обнаружено образование бифенола **49** в качестве продукта окислительного сочетания двух арилоксифрагментов; его структура подтверждена методом РСА.²⁷⁷

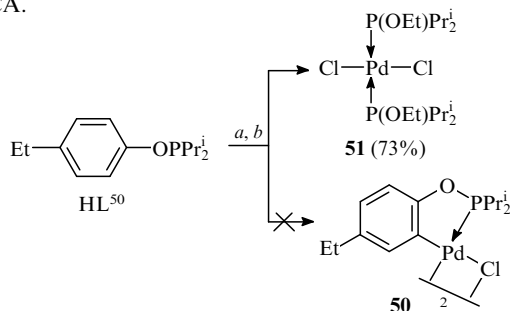
[†] Для сравнения отметим, что реакции CN-палладациклов с литийорганическими реагентами идут по связи Pd—C.²⁶⁴



Ar = 2,4-Bu^t₂C₆H₃.

Истинный механизм этого превращения неизвестен. Авторы предполагают возможность двух маршрутов: 1) в сочетании участвуют молекулы свободного фенола, выделяющегося при гидролизе ЦПК **11a** (см. выше) при содействии металлического центра; 2) сочетание осуществляется между двумя арилоксидными фрагментами, включенными в фосфитные лиганды (этот путь включает внутримолекулярную реорганизацию и восстановительное элиминирование).

Логично предположить, что лиганды в циклопалладированных фосфитах и фосфинитах могут подвергаться при определенных условиях не только гидролизу, но и сольволизу. К сожалению, достоверной информации на эту тему пока нет; известно только,²⁷⁷ что при попытке *орто*-палладирования арилдиалкилфосфинита HL⁵⁰ под действием PdCl₂ при кипячении в 2-метоксизтаноле (MET) (а) с последующей перекристаллизацией из смеси EtOH–CH₂Cl₂ (б) вместо ожидаемого ЦПК **50** образуется координационный комплекс **51**, структура которого подтверждена методом PCA.



Авторы предполагают, что новый фосфинит P(OEt)Pr₂ⁱ (HL⁵¹) является продуктом переэтерификации исходного лиганда HL⁵⁰ растворителем. Однако остается неясным, на какой стадии происходит сольволиз — в рамках координационного интермедиата [Pd(HL⁵⁰)₂Cl₂] или в промежуточно образующемся ЦПК **50**, поскольку попытки сольволиза димера **50** не предпринимались. Известно лишь,²⁷⁷ что комплексы палладия с менее электронообогащенными триарилфосфинитами типа P(OAr)Ar₂ и триарилфосфитами P(OAr)₃ не склонны к переэтерификации.

3. Дехелатирование и разрушение фосфалладациклов

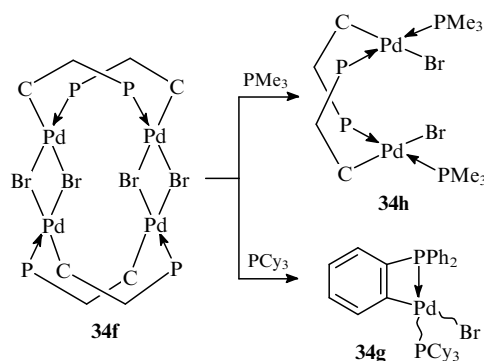
В принципе возможны три варианта раскрытия палладациклов без модификации структуры лиганда: 1) переход к монодентатной координации за счет разрыва связи Pd ← E (E — гетероатом); 2) то же за счет разрыва связи Pd–C; 3) превращение хелатированного лиганда в мостиковый. Первое направление типично для CN-^{111, 198, 278–280} и СО-палладациклов²⁸¹ с жесткими гетеродонорными атомами азота и кислорода, которые легко вытесняются из координационной сферы металла избытком вспомогательного лиганда с более мягким донорным атомом (обычно фосфином). При этом образуются моноядерные комплексы типа *trans*-[(η¹-E[–]C)PdX(PR₃)₂] (E = N, O) с монодентатным η¹-C-связанным лигандом (гетеродонорный атом E при этом остается в некоординированном состоянии). Два других варианта маловероятны для систем с жесткими гетеро-

донорными атомами вследствие слабой координации последних с мягким палладиевым центром. Насколько нам известно, сообщалось лишь об одной структуре с мостиковым CN-лигандом.²⁸²

а. Дехелатирование фосфалладациклов

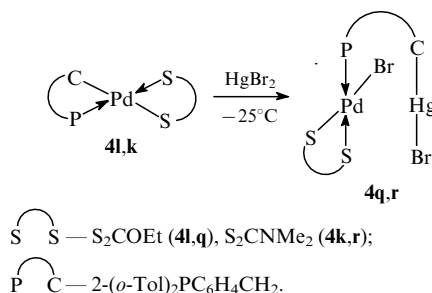
В случае фосфалладациклов декоординация гетеродонорного атома представляется проблематичной ввиду прочного связывания мягкого атома фосфора с мягким палладиевым центром. Примеры дехелатирования PC-структур по этой схеме нами не обнаружены. Раскрытие PC-палладациклов чаще всего сопровождается переходом лиганда от η²-связанного состояния к мостиковому.

В качестве иллюстрации можно привести дехелатирование циклопалладированного трифенилфосфина.²⁴¹ Следствием стерической напряженности четырехчленного фосфалладацикла с Pd–C(sp²)-связью является его легкое раскрытие с образованием тетрамерного комплекса [{Pd(μ-L³⁴)(μ-X)}₄] (**34f**) с мостиковыми P,C-связанными лигандами (L³⁴)[–], объединяющими четыре металлических центра в макроцикл. Реально моноядерные частицы с таким PC-палладациклом существуют в растворах только в присутствии избытка вспомогательного фосфинового лиганда, причем с увеличением стерических требований последнего (при θ > 150°) равновесие между комплексами с лигандами двух типов — μ-L³⁴ и η²-L³⁴ — смещается в сторону циклопалладированной структуры (например, **34g**).²⁴¹

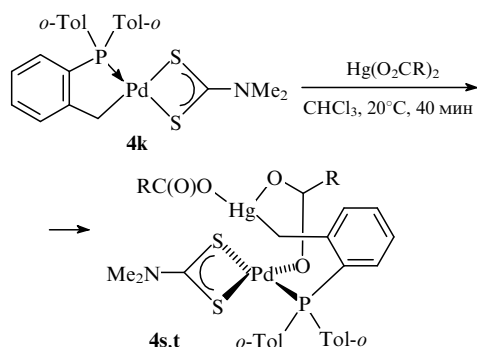


Следует отметить, что структуры с мостиковыми PC-лигандами типа (R₂PC₆H₄)[–] широко распространены в дириодиевых комплексах,^{283–288} где они образуют пятичленные циклы типа {RhPCCRh} с участием Rh₂-фрагмента.

На первый взгляд подобное дехелатирование с переходом от η²- к μ-связыванию PC-лиганда может показаться нереальным для ненапряженных и весьма стабильных пятичленных фосфалладациклов. Тем не менее в определенных условиях превращения данного типа все же возможны. Так, при взаимодействии с бромидом ртути ксантогенатного (**4l**) и дитиокарбаминатного (**4k**) производных циклопалладированного трис(*о*-толил)фосфина выделены биядерные гетеробиметаллические соединения **4q,r** с мостиковым анионным лигандом (μ-L⁴)[–] (см.⁵³).



Дехелатирование с образованием аналогичных биядерных соединений **4s,t** наблюдалось также в реакции комплекса **4k** с дикарбоксилатами ртути.¹²²



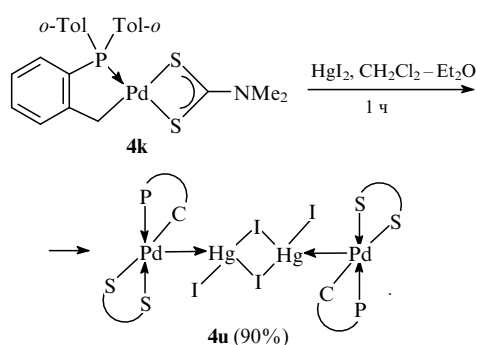
R = Me (**4s**, 79%), CF₃ (**4t**, 60%).

Структуры комплексов **4q** (см.⁵³) и **4s** (см.¹²²) подтверждены методом РСА. В обоих случаях мостиковый лиганд (L⁴)[−] остается Р-координированным с палладием, представляя карбанионный центр ртути. Как и следовало ожидать, соединения этого типа обладают низкой стабильностью. Например, галогенидные комплексы **4q,r** диссоциируют в растворах при комнатной температуре с регенерацией исходных ЦПК **4l,k**, причем этот процесс удается «заморозить», понижая температуру до −55°C, только в случае дитиокарбаминатного производного **4k**.⁵³

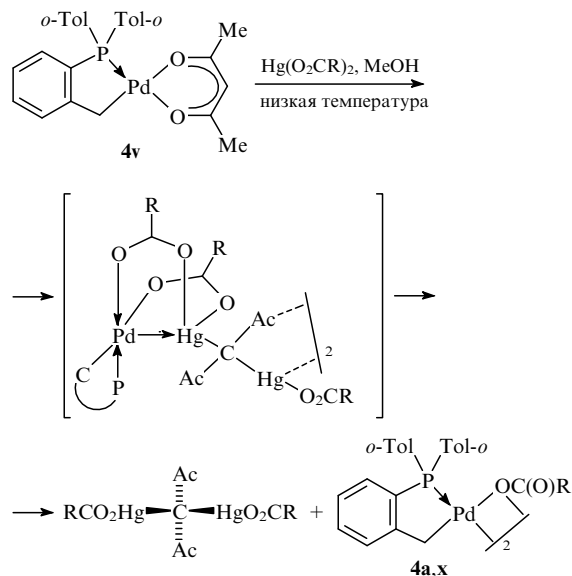
Несколько необычных особенностей этих процессов заслуживают комментариев. Во-первых, довольно неожиданным представляется разрыв ковалентной связи Pd—C, а не координационной связи Pd←P. В принципе можно объяснить этот результат более прочным связыванием палладия(II) с атомом фосфора, чем с карбанионным фрагментом РС-лиганда (см. раздел II.2.в). Однако причиной может быть и механизм процесса. Предполагают,¹²² что переметаллирование осуществляется в результате электрофильной атаки соли ртути на связь Pd—C(sp³), а не на Pd(II)-центр и, тем более, не на атом фосфора.

Во-вторых, удивительно и то, что ртуть(II), обладающая высоким сродством к S-донорным атомам, остается индифферентной к дитиокарбоксилатным лигандам. Для сравнения отметим, что при исследовании методом РСА структуры биядерного соединения [Pt(η²-L⁴)(κ²-μ-S₂CNMe₂){Ag(PPh₃)}], выделенного в реакции платинового аналога комплекса **4k** с [Ag(OCIO₃)(PPh₃)], было обнаружено взаимодействие иона серебра с одним из атомов серы дитиокарбаминатного лиганда.¹²³

В-третьих, необычно и сильное влияние на маршрут реакций с солями ртути не только природы включенного в РС-металлацикл металла, но и связанного с ним вспомогательного лиганда, а также аниона в соли ртути. Так, например, в реакции дитиокарбамината **4k** с HgI₂ в мягких условиях РС-палладацикл сохраняется, а ее продуктом является тетраядерный комплекс с дативной связью Pd→Hg.⁵³



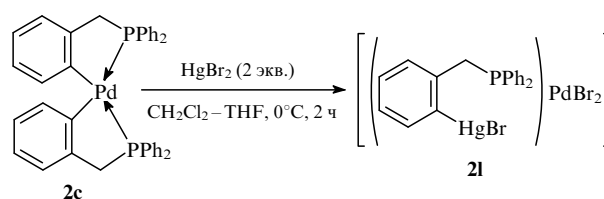
Однако близкий аналог этого комплекса — ксантогенатное производное **4l** того же палладацикла — не взаимодействует с иодидом ртути даже при кипячении.⁵³ В реакциях ацетилацетонатного производного **4v** с бромидом и карбоксилатами ртути обнаружена регенерация исходных μ-бромидных (**4w**) или μ-карбоксилатных димерных ЦПК (**4a** или **4x**). В последнем случае β-дикетонатный лиганд вытесняется из координационной сферы палладия(II) ртутью в γ-С-связанном состоянии в виде соединений типа [Ac₂C(HgO₂CR)₂] (R = Me, CF₃).¹²¹



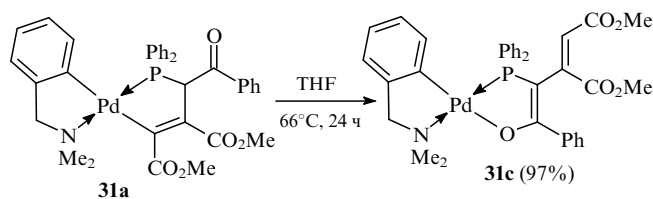
R = Me (**4a**), CF₃ (**4x**).

Поведение платиновых аналогов в реакциях с солями ртути существенно отличается от поведения РС-палладациклов типа **4**. Для платиновых систем наиболее типично образование донорно-акцепторных связей Pt→Hg,^{53, 121, 289} возможно также окислительное присоединение HgX₂ с образованием соединений Pt(IV).¹²² Однако случаи дехелатирования РС-платинациклов до сих пор не обнаружены.

Отметим, что обусловленное меркурированием дехелатирование наблюдалось и для пятичленного РС-палладацикла с C(sp²)—Pd-связью, включенного в *спиро*-комплекс **2c**, при его взаимодействии с бромидом ртути.⁷¹ В этом случае ртуть также атакует углеродный конец палладацикла с образованием координационного комплекса **2l** с монодентатным Р-координированным *орто*-меркурированным фосфином.



Совершенно иной принцип лежит в основе раскрытия фосфалпалладацикла в *спиро*-комплексе **31a**. При его термоллизе практически количественно осуществляется изомеризация РС-палладацикла в РО-хелатированный фосфиноенолят с образованием комплекса **31c**. Этот процесс также включает разрыв связи Pd—C (но не Pd←P), далее происходит 1,3-миграция атома водорода от соседнего с фосфором атома углерода к металлизированному алкенильному атому углерода.^{237, 239}

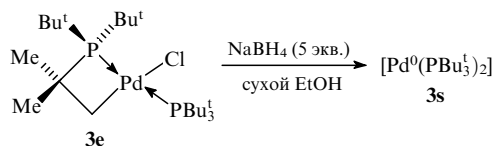


Структура комплекса **31c** и сохранение в нем *E*-конфигурации экзоциклического алкенового фрагмента подтверждены кристаллографически.²³⁹ Авторы предполагают, что движущей силой этого процесса является стремление к созданию системы сопряженных двойных связей в новом β-фосфиноенолятном лиганде.²³⁷ Однако, если оценивать относительную стабильность комплексов **31a** и **31c** с позиций концепции трансфобии, то большая стабильность последнего может быть обусловлена заменой невыгодного *транс*-расположения на одной оси двух карбанионных центров (C—Pd—C) с максимальным трансвливанием на более выгодное сочетание самого мягкого и самого жесткого донорных атомов на одной диагонали (C—Pd—O). Это позволяет объяснить и неожиданную на первый взгляд предпочтительность мягкого атома палладия к связыванию с жестким енолятным кислородом вместо мягкого карбанионного атома.

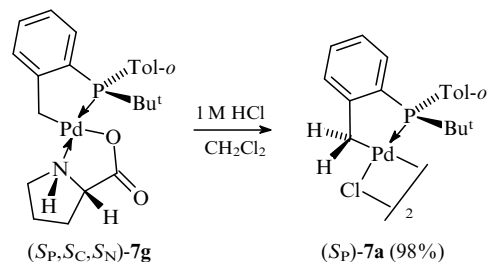
6. Разрушение фосфаллациклов

Принципиально иной способ раскрытия фосфаллациклов реализуется под действием восстановителей и кислот. В этом случае реакция идет по связи Pd—C с регенерацией исходного лиганда HL. Однако, в отличие от подобных процессов в CN-системах, освобождающийся лиганд остается связанным через гетероатом с палладием в виде координационного соединения того или иного типа. Проведение таких реакций с дейтерированными реагентами (DCl или LiAlD₄) может в принципе использоваться как способ регионаправленного введения изотопной метки в молекулу лиганда или для подтверждения циклометаллирования и установления его направленности (например, с применением масс-спектрометрии²⁹⁰).

Восстановление PC-комплексов может использоваться для получения фосфиновых соединений нульвалентного палладия. Так, обработка боргидридом натрия димера **3b** или его моноядерного аддукта **3e** с тем же фосфином HL³ в спирте позволяет синтезировать бис(фосфиновый) комплекс [Pd⁰(PBu₃)₂] (**3s**).^{88, 102}

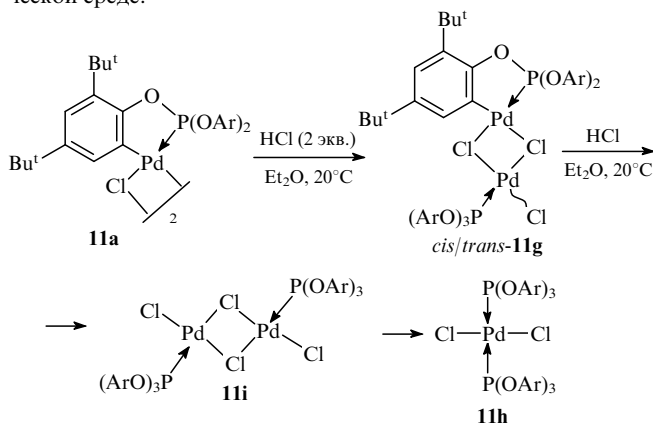


Классические комплексы PC-типа не слишком склонны к протолизу. Обработка моноядерных PC-палладициклов разбавленным водным раствором соляной кислоты в двухфазной системе с органическим растворителем часто используется для удаления вспомогательного лиганда (амин или аминокислоты) из таких комплексов (например, при оптическом расщеплении PC-палладициклов^{79, 117, 125}). Эта процедура практически не затрагивает исходный палладицикл, и его удается регенерировать в форме μ-хлоридного димера (например, **7a** (см.¹¹⁷)) с почти количественным выходом.



Логично предположить, что протонолитическое разрушение PC-палладициклов может происходить в более жестких условиях, например при повышении силы и концентрации кислоты, температуры и длительности реакции, а также при переходе к гомогенным средам. В качестве подтверждения можно упомянуть о полной рацемизации скалемического CN-палладицикла со связью Pd—C* при длительном выдерживании его (*S*)-лейцилатного производного в водно-метанольном растворе HCl.²⁹¹ При использовании более слабой кислоты (AcOH в метаноле) энантиомерный состав изменяется незначительно.²⁹²

Полезную информацию о ходе ацидолиза дали результаты спектрального (ЯМР ³¹P) исследования реакций циклопалладированного фосфита **11a** со стехиометрическим количеством безводного хлористого водорода в органической среде.⁶⁹

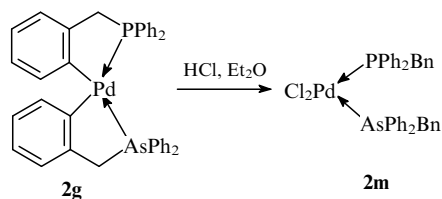


Последовательность появления сигналов, отвечающих представленным на схеме частицам, предполагает первоначальное разрушение лишь одного из двух PC-палладициклов с образованием биядерного комплекса **11g** (в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров в соотношении ~4.8:1). Далее в результате раскрытия второго палладицикла образуется биядерный координационный комплекс **11i** с монодентатными лигандами HL¹¹, который частично превращается в моноядерный аналог **11h**. Через три часа соотношение исходного и образовавшихся в результате протолиза комплексов **11a**:**11g**:**11i**:**11h** составляло 8.5:37.5:52:2, что свидетельствует о довольно высокой стабильности PC-палладициклов данного типа к протолизу: почти половина фосфитного лиганда сохраняет циклопалладированную структуру.

Восприимчивость фосфаллациклов к протолизу существенно увеличивается при их включении в *спиро*-структуры. Реакции таких комплексов с хлористым водородом экзотермичны; их проводят при пониженной температуре.⁷¹ При этом образуются моно- или биядерные координационные соединения палладия(II) с незамещенными в *орто*-положении бензилфосфинами.^{71–73} Геометрия моноядерных продуктов реакции типа [Pd(HL)₂Cl₂] зависит от стерической обстановки при Р-донорном атоме: координационные соединения менее стерически затрудненных фосфинов PhCH₂PR₂ (R = Me, Ph) образуются в виде смесей *цис*- и *транс*-изоме-

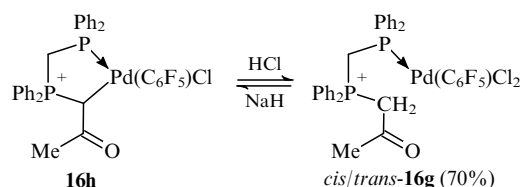
ров, тогда как в случае более объемистого ди(*трет*-бутил)-бензилфосфина этот процесс идет селективно с образованием только *цис*-изомера.⁷¹

Практическое применение таких превращений представляется проблематичным, если учесть многостадийность синтеза *спиро*-РС-комплексов через *орто*-бромзамещенные бензилфосфины.¹² Возможно, определенную ценность они имеют в применении к гетеролигандным *спиро*-структурам, которые при протолизе превращаются в смешанно-лигандные координационные соединения. Например, в реакции комплекса **2g** со стехиометрическим количеством хлористого водорода с высоким выходом был выделен арсино-фосфиновый координационный комплекс **2m**.^{72, 73}



Следует отметить, что протонолитическая стабильность фосфалладациклов в *спиро*-структурах повышена по сравнению со стабильностью их N- и As-аналогов. Так, спектральные исследования поведения смешанно-лигандных *спиро*-комплексов **2g** и *cis*-[(η^2 -L²)Pd(η^2 -C₆H₄CH₂NMe₂)] (**2e**) в относительно слабой уксусной кислоте показали, что в обоих случаях протолизу подвергается менее устойчивый AsC- или CN-металлацикл, тогда как РС-палладацикл сохраняется в форме димерного ЦПК **2b** с ацетатными мостиками.²⁹³ Отметим, что в более сильной кислоте (HCl) оба палладацикла комплекса **2g** разрушаются, причем бензиламин удаляется в виде аммониевой соли, а бензилфосфин HL² остается в координационной сфере металла в образовавшемся биядерном комплексе [(Pd(κ^1 -HL²)Cl(μ -Cl))₂] (см.⁷²).

Фосфино-Р-илидные палладациклы также разрушаются под действием кислот с образованием координационных комплексов с монодентатным Р-связанным катионным фосфоний-фосфином.¹³³ Однако, в отличие от рассмотренных выше реакций *спиро*-комплексов, протонирование фосфино-Р-илидных ЦПК обратимо, и фосфалладацикл может быть регенерирован путем депротонирования фосфониевых лигандов в координационных частицах. Так, комплекс **16g**, образующийся при протолизе комплекса **16h**, может быть возвращен в исходное состояние под действием гидрида натрия в тетрагидрофуране.¹³³



Из приведенного в данной главе материала очевидно, что сведения о реакционной способности фосфалладациклов крайне скудны, что настоятельно требует проведения дальнейших систематических исследований в этой области.

IV. Заключение

Дальнейшее развитие химии фосфалладациклов представляет не только фундаментальный интерес; его актуальность определяется прежде всего нуждами гомогенного катализа, который вступил в новую эру после введения в арсенал (пре)катализаторов РС- и РСР-комплексов. В этой области можно выделить несколько перспективных направлений.

Прежде всего, следует ожидать решения механистической проблемы, связанной с истинной ролью фосфалладациклов в катализе: функционируют ли они как таковые в

каталитическом цикле или служат лишь удобными поставщиками нульвалентного палладия? Этот вопрос до сих пор остается дискуссионным. За редкими исключениями²⁹⁴ возможность взаимопревращения в каталитическом цикле Pd^{II}/Pd^{IV}-частиц^{2, 3, 6, 295} рассматривается наряду с классическими схемами Pd^{II}/Pd⁰-типа;^{2, 5, 294} предполагалось также, что РС-палладацикл может сохраняться в виде анионных Pd⁰-содержащих интермедиатов.²⁹⁶ Выяснение поведения фосфалладациклов в каталитических процессах требует проведения реакций в стехиометрическом варианте с выделением или спектральной идентификацией возможных интермедиатов. В этой связи знание реакционной способности фосфалладациклов становится особенно важным.

Стимулом для дальнейшего более интенсивного развития химии фосфалладациклов может послужить и осознание того факта, что эффективность многих классических каталитических систем с участием палладия(0) и объемистых монодентатных фосфинов может определяться генерацией *in situ* РС-частиц. Действительно, уникальная эффективность таких каталитических систем в процессах кросс-сочетания и образования углерод-гетероатомных связей известна. Очевидно также, что в стандартных для реакций этого типа условиях (80–160°C, присутствие основания) образование РС-палладациклов такими лигандами, как PBu₃,^{297–299} P(Tol-o)₃,^{297, 300, 301} P(OAr)₃ (см.³⁰²) и 2-фосфинобиарилов,^{303, 304} просто неизбежно.

Даже если роль РС- или РСР-комплексов в некоторых реакциях окажется ограниченной лишь поставкой палладия(0) в каталитический цикл, уникальная термическая и гидролитическая стабильность таких соединений делает их чрезвычайно перспективной формой (пре)катализаторов. Многие фосфалладациклы выдерживают длительное нагревание (до 300 ч, 140–320°C) без каких-либо признаков разложения^{295, 305–307} и позволяют избежать выделения палладиевой черни в условиях катализа.³⁰² В связи с этим следует ожидать более широкого вовлечения в каталитические процессы не только стандартных (обычно димерных) форм РС-палладациклов, но и их разнообразных производных. Полученные к настоящему времени результаты^{14–19, 22} показывают, что модификация окружения металлического центра в таких комплексах может служить мощным средством увеличения их каталитической активности.

В связи с этим, безусловно, необходимы систематические исследования закономерностей трансвлияния в циклопалладированных соединениях. Должны быть созданы детальные, подтвержденные данными несколькими методами (РСА, ЯМР и ИК) ряды СТВ и КТВ С- и Р-донорных атомов различных типов, принадлежащих фосфалладациклам. Знание этих закономерностей важно не только на стадии структурных исследований соединений данного типа, но и для их практического применения. Так, известно, что во многих случаях каталитическая активность коррелирует с СТВ лигандов.^{139, 168}

Важное место (в плане перспективы дальнейшего развития химии фосфалладациклических структур) должна занять разработка разнообразных версий регионаправленного органического синтеза, основанного на реакционной способности связей Pd–C, сначала в стехиометрической версии, а в будущем, возможно, и в каталитическом варианте. Приоритет в этой области должен принадлежать функционализации Р-донорных лигандов через циклопалладированные интермедиаты. Эта методология открывает путь к новым типам бидентатных лигандов (дифосфиновых, аминфосфиновых и др.), полезных для катализа, в том числе и для энантиоселективного. Ее комплементарность с традиционными маршрутами через *орто*-литиированные интермедиаты очевидна: в стерически перегруженных системах циклопалладирование обычно заметно облегчается,^{12, 308} а направляемое донорным атомом литиирование, наоборот, затрудняется или даже становится невозможным.³⁰⁹

V. Приложения

Приложение 1. Производные классических фосфалладациклов PC-типа.

Комплекс	Номер соединения ^a	Q или E-E'	X	² J _{PP} , Гц	Исходные комплексы, реагенты и условия реакции ^b	Выход, ^c %	Ссылки
<i>Пятичленные палладациклы со связью C(sp³)—Pd</i>							
	4b		pz [−]		4a , pzH, NEt ₃ , MeOH, Δ, 1 ч	91	64
	4c		4-mpz [−]		4a , 4-mpzH, NEt ₃ , MeOH, Δ, 1 ч	87	64
	4d		3,5-dmpz [−]		4a , 3,5-dmpzH, NEt ₃ , MeOH, Δ, 1 ч	97	63, 64
	4g		Cl		1) 4a , LiCl, MeOH—CH ₂ Cl ₂ , 20°C 2) 4a , [Bu ₄ N]Cl, CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 1 ч	99.7 100	53 51
	4w		Br		4a , [Bu ₄ N]Br, CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 1ч	98	51
	4y *				4a , HNEt ₂ , C ₅ H ₁₂ , 70°C, 30 мин	84	294
	4k	Me ₂ NC(S)S [−]			a) 4g , AgClO ₄ , THF, 20°C, 15 мин; b) NaS ₂ CNMe ₂ ·2 H ₂ O, MeOH	94	53
	4l	EtOC(S)S [−]			a) 4g , AgClO ₄ , THF, 20°C; b) KS ₂ COEt, THF, 20°C, 15 мин	76	53
	4m	pz ₂ BH ₂ [−]			4w , K[pz ₂ BH ₂], Me ₂ CO, 20°C, 24 ч	96	116
	4n *	pz ₃ BH [−]			4w , K[pz ₃ BH], Me ₂ CO, 20°C, 24 ч	100	116
	4p *	2-AcC ₆ H ₄ O [−]			4a , 2-AcC ₆ H ₄ OH, PhMe, КОBu ^t , 20°C, 12 ч	86	118
	4v	acac [−]			4g , Tl(acac) (2 экв.), CHCl ₃ , Δ	—	121
	4z	2-Ac-4-FC ₆ H ₃ O [−]			4a , 2-Ac-4-FC ₆ H ₃ OH, PhMe, КОBu ^t , 20°C, 12 ч	92	118
	4aa *	2-BzC ₆ H ₄ O [−]			4a , 2-BzC ₆ H ₄ OH, PhMe, КОBu ^t , 20°C, 12 ч	77	118
	4bb *	2-AcC ₁₀ H ₆ O [−]			4a , 2-AcC ₁₀ H ₆ OH, PhMe, КОBu ^t , 20°C, 12 ч	79	118
	4cc	2-Bz-4-MeC ₆ H ₃ O [−]			4a , 2-Bz-4-MeC ₆ H ₃ OH, PhMe, КОBu ^t , 20°C, 12 ч	76	118
	4i		Cl		4g , Ph ₂ P(CH ₂) ₃ PPh ₂ , MeOH, 20°C, 3 ч	—	30
	4j		PF ₆	333 (<i>trans</i>), 36 (<i>cis</i>)	a) 4g , Ph ₂ P(CH ₂) ₃ PPh ₂ , MeOH, 20°C, 3 ч; b) [NH ₄]PF ₆ , MeOH—H ₂ O	85	30
	4f	Ph ₃ P=NCN			a) 4g , AgClO ₄ , MeCN, 20°C; b) Ph ₃ P=NCN, CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 30 мин	55	105
	4h	MeCN			4g , AgClO ₄ , MeCN, 20°C ^d	—	105
	8c		OAc		8a , AgOAc, Me ₂ CO, 20°C, 12 ч	80	60
	8d		OBz		8a , AgOBz, Me ₂ CO, 20°C, 12 ч	71	60
	8b			382	8a , PPh ₃ (2.5 экв.), CH ₂ Cl ₂	95	60
	8c				8a , Tl(acac), PhH, 20°C, 5 ч	63	60

Приложение 1 (продолжение).

Комплекс	Номер соединения ^a	Q или E↔E'	X	² J _{PP} , Гц	Исходные комплексы, реагенты и условия реакции ^b	Выход, ^c %	Ссылки
<i>Пятичленные палладициклы со связью C(sp³)–Pd</i>							
	52				[{Pd(η ² -L ⁵²)(μ-OAc)} ₂], [Bu ₄ N]Br, CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 1 ч	53	51
	7d 7h		OAc OBz		7a, AgOAc, Me ₂ CO, 20°C, 12 ч 7a, AgOBz, Me ₂ CO, 20°C, 12 ч	77 65	60 60
	7b 7e ^c 7f 7f' 7i ^c	(–)-α-MBA d ₅ -Py PPh ₃ PPh ₃ Py		401 399 (<i>trans</i>), 42 (<i>cis</i>)	7a, (–)-α-MBA, CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 1ч 7a, d ₅ -Py, CDCl ₃ , 20°C, 5 мин 1) 7a, PPh ₃ (2.1 экв.), PhH, 50°C, 1 мин 2) 7a, PPh ₃ , PhH, 50°C, 10 мин 7a, Py, CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 5 мин	91 (~100) ^f 84 84 79	60 90 60 117 60
	7g ^g 7g' 7j	(S)-Pro [–] (S)-Pro [–] acac [–]			1) 7a, (S)-ProK, CH ₂ Cl ₂ –H ₂ O, 20°C, 1ч 2) 7a, (S)-ProK, MeOH, 20°C, 1ч 7a, Tl(acac), CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 30 мин	76 ~100 70	117 117 60
	7c				7a, (R,R)-stien, CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 1ч	92	60
	53				[{Pd(η ² -L ⁵³)(μ-OAc)} ₂], [Bu ₄ N]Br, CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 1 ч	—	51
	1b 1c 1e 1f		Br Cl I pz [–]		1) 1a, [Bu ₄ N]Br, CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 1 ч 2) 1c, KBr, Me ₂ CO, 20°C 1a, [Bu ₄ N]Cl, CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 1 ч 1c, KI или NaI, Me ₂ CO, 20°C 1c, pzH, NaOH–MeOH, 20°C, 20 ч	86 44 — 83 80	51 55 51 55 62
	1d 1g 1h 1i 1j 1k 1l 1m	4-Me ₂ NC ₅ H ₄ N PPh ₃ PPh ₃ PPh ₃ PPh ₃ AsPh ₃ DBP P(OPh) ₃	Cl Cl Br I pz [–] Cl Cl Cl	419 416 414 420 421 607	1c, 4-Me ₂ NC ₅ H ₄ N (изб.), CDCl ₃ , 20°C 1c, PPh ₃ , PhH, Δ, 30 мин, N ₂ См. ^h См. ^h См. ^h 1c, AsPh ₃ , PhH, Δ, 1.5 ч, N ₂ 1c, DBP, PhH, Δ, 30 мин, N ₂ 1c, P(OPh) ₃ , PhH, Δ	— 97 — — — 85 85 94	92 94 94 94 94 94 94 94
	54a 54b	PPh ₃ PMe ₂ Ph			[{Pd(η ² -L ⁵⁴)(μ-OAc)} ₂], PPh ₃ (2.2 экв.), PhH, Δ [Pd(η ² -L ⁵⁴)(μ-OAc)} ₂], PMe ₂ Ph (2.2 экв.), PhH, Δ	82 76	97 97
	54c				[{Pd(η ² -L ⁵⁴)(μ-OAc)} ₂], Tl(acac), PhH, 20°C, 22 ч	58	97

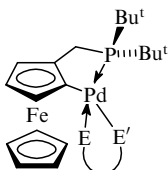
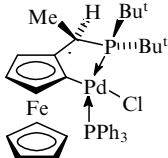
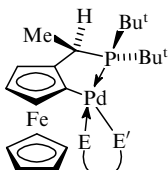
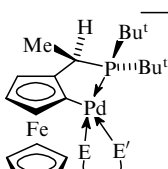
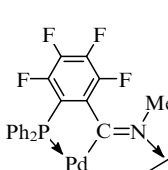
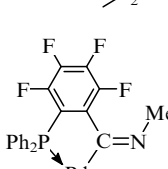
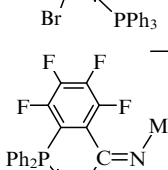
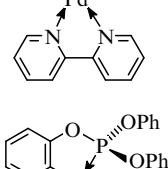
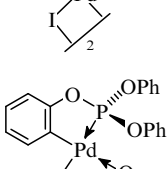
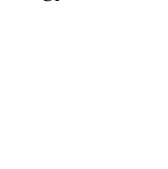
Приложение 1 (продолжение).

Комплекс	Номер соединения ^a	Q или E ^c E'	X	² J _{PP} , Гц	Исходные комплексы, реагенты и условия реакции ^b	Выход, ^c %	Ссылки
<i>Пятичленные палладациклы со связью C(sp³)—Pd</i>							
	55			371	[{Pd(η ² -L ⁵⁵)(μ-Cl)} ₂], PPh ₃ , PhH, Δ, 5 мин	—	99
<i>Четырехчленные палладациклы со связью C(sp³)—Pd</i>							
	3a		Cl, MeO		3b, MeOH, NaOH, 40°C, 2 ч	70	61
	3c	PPh ₃		422	3b, PPh ₃ , PhH, 20°C, 12 ч	—	88
	3d ⁱ	AsPh ₃			3b, AsPh ₃ , PhH, 20°C, 12 ч	—	88
	3f	diars			3b, diars, PhH, 20°C, 12 ч, N ₂	68	106
	3g	bipy			3b, bipy, PhH, 40°C, 8 ч	74	106
	3h	ape		420	3b, ape, PhH, 40°C, 5 ч	86	106
	3p	Py			3b, Py, PhH, 20°C, 2 ч	—	88
	3t	PCy ₃		409	3b, PCy ₃ , PhH, 20°C, 12 ч	—	88
	3u	PEt ₃		441	3b, PEt ₃ , PhH, 20°C, 12 ч	—	88
	3v	PPri ⁱ ₃		403	3b, PPri ⁱ ₃ , PhH, 20°C, 12 ч	—	88
	3w	PPh ₂ Me		440	3b, PPh ₂ Me, PhH, 20°C, 12 ч	—	88
	3x	PBu ₂ ^t Me		413	3b, PBu ₂ ^t Me, PhH, 20°C, 12 ч	—	88
	3y	P(o-Tol) ₃		413	3b, P(o-Tol) ₃ , PhH, 20°C, 12 ч	—	88
	3j			420	3b, dppm (2 экв.), PhH, 20°C, 6 ч	89	106
	3k	ape		360	a) 3b, AgPF ₆ , CH ₂ Cl ₂ —Me ₂ CO, 20°C, 30 мин; b) ape, CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 4 ч	78	106
	3l	diars			a) 3b, AgPF ₆ , CH ₂ Cl ₂ —Me ₂ CO, 20°C, 30 мин; b) diars, 20°C, 5 ч	74	106
	3m	bipy			a) 3b, AgPF ₆ , CH ₂ Cl ₂ —Me ₂ CO, 20°C, 30 мин; b) bipy, 20°C, 5 ч	69	106
	3n	Cp			3b, TiCp, PhH, 20°C, 30 мин	77	124
	3z	Cp*			3b, LiCp*, PhH, 20°C, 3 ч	60	124
	13b	Cp			13a, TiCp, PhH, 20°C, 30 мин	67	124
	13c	Cp*			13a, LiCp*, PhH, 20°C, 3 ч	39	124
<i>Трехчленные палладациклы со связью C(sp³)—Pd</i>							
	56			397	[{Pd(η ² -L ⁵⁶)(μ-OAc)} ₂], PPh ₃ , CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 10 мин	80	96
	57			393	[{Pd(η ² -L ⁵⁷)(μ-OAc)} ₂], PPh ₃ , CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 10 мин	67	96

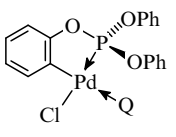
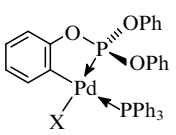
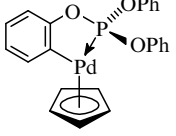
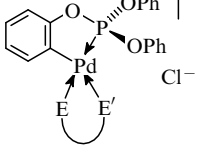
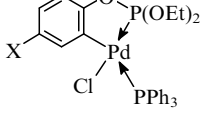
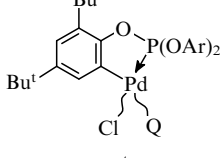
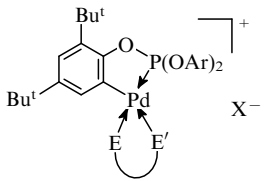
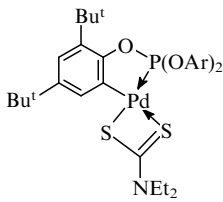
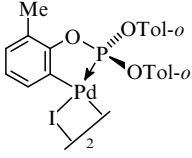
Приложение 1 (продолжение).

Комплекс	Номер соединения ^a	Q или E—E'	X	² J _{PP} , Гц	Исходные комплексы, реагенты и условия реакции ^b	Выход, % ^c	Ссылки
<i>Шестиценные палладациклы со связью C(sp²)—Pd</i>							
	18				[Pd(η ² -L ¹⁸)(μ-Cl)] ₂ , Bu ^t NC, CH ₂ Cl ₂ , N ₂ , 25°C, 0.5 ч	78	173
<i>Пятиценные палладациклы со связью C(sp²)—Pd</i>							
	5a 5f		Cl		[Pd(η ² -L ⁵) ₂], [PdCl ₂ (SEt ₂) ₂], CHCl ₃ , Δ, 1–2 ч	100	67
	5g		Br		1) [Pd(η ² -L ⁵) ₂], HgBr ₂ , THF, 20°C, 1 ч; Δ, 5 ч	92	67
	5g		I		2) 5a, LiBr, Me ₂ CO, 20°C, 20 ч	80	57
	5g				5a, NaI, Me ₂ CO, 20°C, 20 ч	85	57
	5c 5e 5h	2-Me ₂ PCH ₂ C ₆ H ₄ 2-Ph ₂ PCH ₂ C ₆ H ₄ acac		22 19	5a, 2-Me ₂ PCH ₂ C ₆ H ₄ Li, Et ₂ O, –20 ÷ 20°C, 2 ч	61	71
					5a, 2-Ph ₂ PCH ₂ C ₆ H ₄ Li, PhH, 20°C, ~2 ч	87	71, 232
					5a, Ti(acac), PhH, 20°C, 2.5 ч	94	57
	2a 2b 2d		Cl OAc Br		1) [Pd(η ² -L ²) ₂], PdCl ₂ , Me ₂ C ₆ H ₄ , Δ 2) [Pd(η ² -L ²) ₂], [PdCl ₂ (SEt ₂) ₂], CHCl ₃ , Δ, 1–2 ч 3) 2b, LiCl, Me ₂ CO–H ₂ O, 20°C, 1 сут	— 92 86	67 67 54
					2a, AgOAc, Me ₂ CO, 20°C, 1 сут	76	54
					1) [Pd(η ² -L ²) ₂], Hg(OAc) ₂ , THF, 20°C, 1 ч; Δ, 5 ч	77	67
					2) [Pd(η ² -L ²) ₂], HgBr ₂ , THF, 20°C, 1 ч; Δ, 5 ч	86	67
	2i				2b, 3,5-dmpy, Me ₂ CO, 20°C, 20 ч	50	54
	2f 2g 2h 2n	acac [–] 2-Me ₂ NCH ₂ C ₆ H ₄ 2-Me ₂ AsCH ₂ C ₆ H ₄ 2-Ph ₂ AsCH ₂ C ₆ H ₄			2a, Ti(acac), CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 20 ч	41	54
					2a, 2-Me ₂ NCH ₂ C ₆ H ₄ Li, Et ₂ O, –20 ÷ 20°C, 2–3 ч	89	72, 73
					2a, 2-Me ₂ AsCH ₂ C ₆ H ₄ Li, Et ₂ O, –20 ÷ 20°C, 2–3 ч	46	72, 73
					2a, 2-Ph ₂ AsCH ₂ C ₆ H ₄ Li, Et ₂ O, –20 ÷ 20°C, 2–3 ч	82	72, 73
	29				[Pd(η ² -L ²⁹)(μ-Cl)] ₂ , PBn ₃	—	311
	58			395	[{Pd(η ² -L ⁵⁸)(μ-Cl)} ₂], PPh ₃ (2.2 экв.), EtOH, Δ, 10 мин	67	98
	59a 59b		I Br		— —	— —	22 22
	9b			398	9a, PPh ₃ (2.1 экв.), PhH, 20°C, 20 мин	91	79

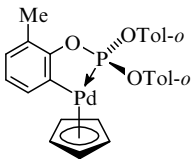
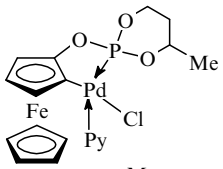
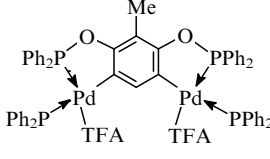
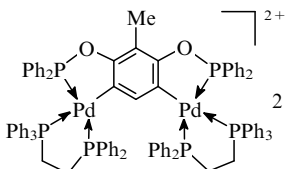
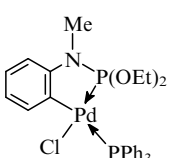
Приложение 1 (продолжение).

Комплекс	Номер соединения ^a	Q или E ⁺ E'	X	² J _{PP} , Гц	Исходные комплексы, реагенты и условия реакции ^b	Выход, ^c %	Ссылки
<i>Пятичленные палладациклы со связью C(sp²)—Pd</i>							
	9c ^j	(S)-Pro [−]			9a , (S)-ProK, MeOH, 20°C, 3 ч	96	79
	10b [*]			399	10a , PPh ₃ (2.1 экв.), PhH, 20°C, 20 мин	79	78
	10c	acac [−]			10a , acacH, KOH, MeOH, 20°C, 5.5 ч	28	90
	10d ^j	(S)-Pro [−]			10a , (S)-ProK, MeOH, 20°C, 2 ч	94	90
	10e	phen	PF ₆		a) 10a , phen, MeOH, 20°C, 4 ч; b) KPF ₆ , H ₂ O, 20°C, 30 мин	70	90
	10f ^j	(R,R)-stien	Cl		10a , (R,R)-stien, MeOH, 20°C, 1 ч	(~100)	90
	60a				[{PdCl(η ³ -μ-L ⁶⁰) ₂ }, KBr, Me ₂ CO	—	56
	60b				[{PdCl(η ³ -μ-L ⁶⁰) ₂ }, PPh ₃ , Me ₂ CO, 20°C	—	56
	60c				[{PdCl(η ³ -μ-L ⁶⁰) ₂ }, bipy, NaClO ₄ , Me ₂ CO, 20°C	—	56
	14f				14b , NaI, Me ₂ CO, 20°C	95	58
	14c	PPh ₃		48	14b , PPh ₃ , CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 10 мин	96	58
	14d	P(OMe) ₃		55	14b , P(OMe) ₃ , CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 10 мин	89	58
	14g	P(OPh) ₃		56	14b , P(OPh) ₃ , CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 10 мин	99	58, 242
	14h	AsPh ₃			14b , AsPh ₃	—	58

Приложение 1 (продолжение).

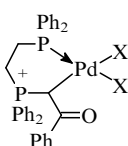
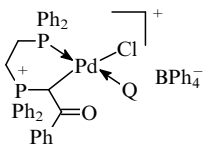
Комплекс	Номер соединения ^a	Q или E—E'	X	² J _{PP} , Гц	Исходные комплексы, реагенты и условия реакции ^b	Выход, % ^c	Ссылки
<i>Пятичленные палладациклы со связью C(sp²)—Pd</i>							
	14i	Py			14b , Py, CH ₂ Cl ₂ , 20°C	94	58
	14j	Bu ^t NC			14b , Bu ^t NC (2 экв.)	100	58
	14k	CyNC			14b , CyNC (2 экв.)	100	58
	14e		Me	32	a) 14b , PPh ₃ , MeLi, PhH, 5°C, 1 ч; b) MeOH	70	74
	14l		Ph	35	a) 14b , PPh ₃ , PhLi, PhH, 5°C, 1 ч; b) H ₂ O	—	74
	14m		n-C ₅ H ₁₁ C≡C	35	a) 14b , PPh ₃ , n-C ₅ H ₁₁ C≡CLi, PhH, 5°C, 1 ч; b) H ₂ O	—	74
	14a *				14b , TICp, THF, 20°C, 16 ч	72	58
	14n	dppe		515 (<i>trans</i>), 30 (<i>cis</i>)	14b , dppe, CDCl ₃	100	58
	61a		MeO	45	—	90	58
	61b		Me	47	—	90	58
	61c		NO ₂	42	—	90	58
	11b	P(OMe) ₃		53	11a , P(OMe) ₃ , CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 30 мин	62	69
	11f	PPh ₃		604 (<i>trans</i>), 41 (<i>cis</i>)	11a , PPh ₃ , CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 30 мин	92 ^f	69
	11j	P(OEt) ₃		50	11a , P(OEt) ₃ , CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 30 мин	41	69
	11k	P(OPh) ₃		52	11a , P(OPh) ₃ , CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 30 мин	41	69
(Ar = 2,4-Bu ^t ₂ C ₆ H ₃)	11l	PCy ₃		41	11a , Cy ₃ P·CS ₂ , PhMe, 110°C, 2 ч	61	69
	11d	dppf	OTf	540 (<i>trans</i>), 52 (<i>cis</i>)	a) 11a , AgOTf, MeCN, 20°C, 5 мин; b) dppf, 20°C, 1 ч	65	69
	11m	dppe	Cl	502 (<i>trans</i>), 33 (<i>cis</i>)	11a , dppe, CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 30 мин	96	69
(Ar = 2,4-Bu ^t ₂ C ₆ H ₃)							
	11e *				11a , [Et ₂ NCS ₂]Na·3 H ₂ O, CH ₂ Cl ₂ —EtOH—H ₂ O (10:10:1), 20°C, 5 мин	63	69
(Ar = 2,4-Bu ^t ₂ C ₆ H ₃)							
	62a			См. ^k	[{Pd(η ² -L ⁶²)(μ-Cl) ₂ }, NaI, Me ₂ CO, 20°C	95	59

Приложение 1 (окончание).

Комплекс	Номер соединения ^a	Q или E~E'	X	² J _{PP} , Гц	Исходные комплексы, реагенты и условия реакции ^b	Выход, ^c %	Ссылки
<i>Пятичленные палладициклы со связью C(sp²) – Pd</i>							
	62b				[{Pd(η ² -L ⁶²)(μ-Cl)} ₂], TlCp, THF, 20°C, 15 ч	70	59
	63* (см. ¹)				[{Pd(η ² -L ⁶³)(μ-Cl)} ₂], Py, CH ₂ Cl ₂	—	89
	12b			28	[{Pd ₂ (η ² :η ² -L ¹²)(μ-TFA)} ₂]*, PPh ₃ , CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 18 ч	—	115
	12c^m			379 (<i>trans</i>), 24 (<i>cis</i>)	[{Pd ₂ (η ² :η ² -L ¹²)(μ-TFA) ₂ } ₂]*, dppe, CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 18 ч	—	115
	64			46	—	—	58

^a Звездочкой обозначены комплексы, структура которых подтверждена методом РСА. ^b Здесь и далее цифрами обозначены разные способы получения комплекса, а буквами — стадии его получения. ^c Дан выход выделенных соединений; в скобках приведена оценка выхода по спектральным данным. ^d Синтез проведен в условиях, описанных в работе ³¹⁰ для Pt-аналога. ^e Комплекс существует в растворе в виде смеси *cis*- и *trans*-изомеров. ^f Комплекс генерирован *in situ* и идентифицирован спектрально. ^g Комплекс представлен смесью двух диастереомеров (1 : 1), каждый из которых существует в виде геометрических *cis*- и *trans*-изомеров (ЯМР ³¹P). ^h Комплекс получен подобно хлоридному аналогу. ⁱ Аддукт нестабилен и диссоциирует в растворах. ^j Комплекс состоит из двух диастереомеров. ^k Для аддукта с P(Tol-o)₃ приведена константа ²J_{PP} = 54 Гц (см.²⁴²). ^l Смесь двух диастереомерных рацематов. ^m Образуется в смеси с небольшим количеством тетраэдрных частиц с мостиковым дифосфином.

Приложение 2. Производные фосфино-Р-илидных РС-палладициклов.

Комплекс	Номер соединения	Q	X	Исходные комплексы, ^a реагенты и условия	Выход, %	Ссылки
<i>Шестичленные палладициклы</i>						
	15b^b		NCS	15a , KSCN, MeOH – CH ₂ Cl ₂	26	130, 131
	15k		Br	15a , NaBr, MeOH – CH ₂ Cl ₂	59	130, 131
	15l		I	15a , NaI, MeOH – CH ₂ Cl ₂	24	130, 131
	15d	PPh ₃		15a , PPh ₃ , NaBPh ₄ , CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 30 мин	39	131, 132
	15e	AsPh ₃		15a , AsPh ₃ , NaBPh ₄ , CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 30 мин	41	132
	15f	SbPh ₃		15a , SbPh ₃ , NaBPh ₄ , CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 30 мин	37	132
	15h	4-MeC ₅ H ₄ N		15a , 4-MeC ₅ H ₄ N (1.2 экв.), NaBPh ₄ , CH ₂ Cl ₂ – Me ₂ CO, Δ, 5 ч	34	132
	15i^c	PPh ₂ Me		15a , PPh ₂ Me, NaBPh ₄ , CH ₂ Cl ₂ – Me ₂ CO, 20°C, 30 мин	54	132
	15j	PCy ₃		15a , PCy ₃ , NaBPh ₄ , CH ₂ Cl ₂ – Me ₂ CO, 20°C, 30 мин	32	131, 132
	15m	P(OMe) ₃		15a , P(OMe) ₃ , NaBPh ₄ , CH ₂ Cl ₂ – Me ₂ CO, 20°C, 30 мин	23	132
	15n	3,5-dmpz		15a , 3,5-dmpz, NaBPh ₄ , CH ₂ Cl ₂ – Me ₂ CO, 20°C, 30 мин	24	132

Приложение 2 (окончание).

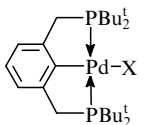
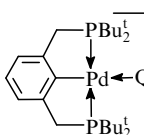
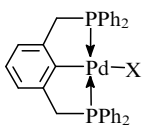
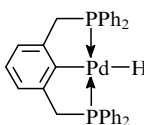
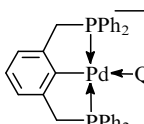
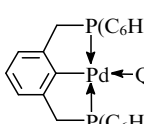
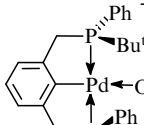
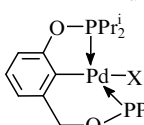
Комплекс	Номер соединения	Q	X	Исходные комплексы, ^a реагенты и условия	Выход, %	Ссылки
<i>Шестичленные палладациклы</i>						
	15g			15a , 4-MeC ₅ H ₄ N (4.2 экв.), NaBPh ₄ , CH ₂ Cl ₂ –Me ₂ CO, 20°C, 30 мин	14	132
	35b ^c	PPh ₃		35a , PPh ₃ , NaBPh ₄	—	136
	35c	PPh ₂ Me		35a , PPh ₂ Me, NaBPh ₄	—	136
	35d	AsPh ₃		35a , AsPh ₃ , NaBPh ₄	—	136
<i>Пятичленные палладациклы</i>						
	16e	PPh ₃		16d , PPh ₃ , NaBPh ₄ , CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 30 мин	33	131, 132
	16f	PCy ₃		16d , PCy ₃ , NaBPh ₄ , CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 30 мин	20	131, 132
	16b ^{c, d}		I	16a , KI, Me ₂ CO, Δ, 4 ч	62	133
	16i ^{c, d}		SCN	16a , KSCN, Me ₂ CO, Δ, 4 ч	73	133
	16j ^{c, e}		SCN	[(C ₆ Cl ₅)ClPd(η ² -L ¹⁶)], KSCN, Me ₂ CO, Δ, 4 ч	71	133
	16k ^{c, f}		I	[(C ₆ Cl ₅)ClPd(η ² -L ¹⁶)], KI, Me ₂ CO, Δ, 4 ч	62	133

^a В качестве исходных использованы соединения типа [Pd(η²-L)X₂] или [ArPd(η²-L)X]. ^b Комплекс существует в растворах в виде смеси изомеров с N- и S-связанными анионами в соотношении 2:1. ^c Комплекс существует в растворах в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров. ^d Соотношение *транс*(C,C):*цис*(C,C) = 4:1. ^e Соотношение *транс*(C,C):*цис*(C,C) = 8:1. ^f Смесь *транс*(C,C):*цис*(C,C) = 3:1.

Приложение 3. Производные пинцетных PCP-комплексов.

Комплекс	Номер соединения ^a	Q	X	Y	Исходные комплексы, ^b реагенты и условия	Выход, ^c %	Ссылки
<i>Пятичленные палладациклы, аннелированные по связи C(sp³)–Pd</i>							
	39a		H		[(η ³ -L ³⁹)PdCl], LiAlH ₄ , THF, 20°C, 4 ч	75	248
	39b [*]		Me		[(η ³ -L ³⁹)PdCl], Et ₂ O, MeLi, 20°C, 1 ч	84	248, 255
	39c [*]	H ₂ O			1. a) [(η ³ -L ³⁹)PdCl], Et ₂ O, MeLi, 20°C, 1 ч; b) [Et ₂ NH ₂]BPh ₄ (1 экв.), атмосфера влажного этилена, 3 мин;	53	248
	39d	CD ₃ CN			2. a) [(η ³ -L ³⁹)PdCl], Et ₂ O, MeLi, 20°C, 1 ч; b) [Et ₂ NH ₂]BPh ₄ (1 экв.), CD ₂ Cl ₂ –H ₂ O (~1:1)	~100	248
					a) [(η ³ -L ³⁹)PdCl], Et ₂ O, MeLi, 20°C, 1 ч; b) [PhNH ₃]BPh ₄ (1 экв.), CD ₃ CN (изб.)	См. ^d	312
	65 ^c				[(η ³ -L ⁶⁵)PdCl], NaI, THF, 20°C, 2 ч	93	313
<i>Пятичленные палладациклы, аннелированные по связи C(sp²)–Pd</i>							
	66b [*]		Ph		[(η ³ -L ⁶⁶)PdOC(O)CF ₃], PhLi	81	305
	66c		I		a) [(η ³ -L ⁶⁶)PdOC(O)CF ₃], PhLi; b) PhI	(~100) ^d	305

Приложение 3 (окончание).

Комплекс	Номер соединения ^a	Q	X	Y	Исходные комплексы, ^b реагенты и условия	Выход, ^c %	Ссылки
<i>Пятичленные палладациклы, аннелированные по связи C(sp²)—Pd</i>							
	38a		H		[(η ³ -L ³⁸)PdCl], EtOH, NaBH ₄ , Δ, 1.5 ч	96	247
	38b		I		1. <i>a</i>) [(η ³ -L ³⁸)PdCl], NaBH ₄ , EtOH, Δ, 1.5 ч; 2. <i>b</i>) <i>p</i> -MeOC ₆ H ₄ I	(~100) ^d	305
	38c		C≡CPh		2. [(η ³ -L ³⁸)Pd(TFA)], LiI [(η ³ -L ³⁸)PdCl], HC≡CPh, Bu ⁿ Li, PhH, Δ, 4 ч	— 93	305 247
	38d	d ₈ -THF			[(η ³ -L ³⁸)PdCl], AgBF ₄ , d ₈ -THF	(>95)	253
	38e*	H ₂ O			[(η ³ -L ³⁸)PdCl], AgBF ₄ , d ₈ -THF, следы H ₂ O, 20°C, 15 мин	—	253
	40b		H		[(η ³ -L ⁴⁰)Pd(HNMe ₂)]OTf, ^e LiNCy ₂ (изб.), d ₈ -THF, —78°C	См. ^d	251
	40n		NMe ₂		[(η ³ -L ⁴⁰)Pd(HNMe ₂)]OTf, ^e LiNCy ₂ (1 экв.), d ₈ -THF, —78°C, 2 ч	См. ^d	251
	40f		OMe		<i>a</i>) 40c , AgBF ₄ , THF, 20°C; <i>b</i>) NaOMe, THF, 10 мин	—	256
	40j*		α-Фурил (α-C ₄ H ₃ O)		40i , η ² -2-Bu ₃ SnC ₄ H ₃ O (изб.), Me ₂ CO (абс.), охлаждение	100	260
	40k		OH		<i>a</i>) 40c , AgBF ₄ , THF, 20°C, 2 ч; <i>b</i>) NaOH, H ₂ O, 20°C, 12 ч	—	256
	40l		O(CH ₂) ₄ CH=CH ₂		<i>a</i>) 40c , AgBF ₄ , <i>b</i>) LiO(CH ₂) ₄ CH=CH ₂ , THF, 1 ч	—	256
	40a			OTf	1. <i>a</i>) 40c , AgCF ₃ SO ₃ , Me ₂ CO, 30 мин; <i>b</i>) NaO ₂ CH (изб.) MeOH, 30 мин 2. [(η ³ -L ⁴⁰)Pd(HNMe ₂)]OTf, ^e LiNCy ₂ (10 экв.), THF, —78°C, 2 ч	~100 15	250 251
	40m^f			BPh ₄	40a , Na[BPh ₄], MeOH	—	250
	40d*	PhNH ₂		BF ₄	<i>a</i>) 40c , AgBF ₄ , THF, 1 ч; <i>b</i>) nb, ^g PhNH ₂ , 12 ч	70–82	256
	40e	nb ^g		BF ₄	<i>a</i>) 40c , AgBF ₄ , CH ₂ Cl ₂ , 20°C, 20 мин; <i>b</i>) nb, ^g 10 мин	—	256
	40g	PEt ₃		BF ₄	<i>a</i>) [(η ³ -L ⁴⁰)Pd(MeCN)]BF ₄ , [Pd(MeCN) ₄](BF ₄) ₂ , THF—MeCN, 20°C, 12 ч; <i>b</i>) PEt ₃ , 20°C, 2 ч	64	259
	40h	THF		BF ₄	40c , AgBF ₄ , THF, 20°C, 20 мин	—	256
	40o	Me ₂ CO		OTf	40c , AgOTf, Me ₂ CO, 30 мин	—	250
	40p	CH ₂ Cl ₂		BF ₄	40c , AgBF ₄ , CH ₂ Cl ₂ , 20°C	—	256
	41a	THF		PF ₆	[(η ³ -L ⁴¹)PdCl], TIPF ₆ , THF, 20°C, 20 мин	См. ^d	256
	41b	nb ^g		PF ₆	<i>a</i>) [(η ³ -L ⁴¹)PdCl], TIPF ₆ , THF, 20°C, 20 мин; <i>b</i>) nb, ^g THF	См. ^d	256
	41c	THF		BF ₄	[(η ³ -L ⁴¹)PdCl], AgBF ₄ , THF, 20°C, 20 мин	См. ^d	256
	41d	CH ₂ Cl ₂		BF ₄	[(η ³ -L ⁴¹)PdCl], AgBF ₄ , CH ₂ Cl ₂	См. ^d	256
	67a			OTf	[(η ³ -L ⁶⁶)PdBr], AgOTf, Me ₂ CO—H ₂ O, 20°C, 1 ч	95	314
	67b			BF ₄	[(η ³ -L ⁶⁶)PdBr], AgBF ₄ , Me ₂ CO—H ₂ O, 20°C, 1 ч	—	314
	37b		I		37a , NaI, Me ₂ CO	—	246
	37c		OAc		37a , AgOAc, Et ₂ O, ультразвук	—	246

^a Звездочкой отмечены комплексы, структура которых подтверждена методом РСА. ^b Дана формула исходного комплекса или его номер. ^c В скобках приведен выход, установленный на основании спектральных данных. ^d Комплекс идентифицирован на основании спектральных исследований. ^e Синтез комплекса [(η³-L⁴⁰)Pd(HNMe₂)]OTf описан в работе²⁵⁸. ^f Комплекс нестабилен и разлагается в растворах с выделением Pd(0). ^g nb — норборнен.

* * *

За время подготовки данной рукописи к публикации (2004–2005 гг.) появился ряд новых статей по рассматриваемой здесь тематике. Серия опубликованных за этот период обзоров по химии палладациклов³¹⁵ и их применению в катализе^{316–320} может служить показателем незатухающего интереса к развитию этого направления. Продолжаются исследования в области активации связей С–Н,³²¹ оценки основности фосфинов³²² и их координирующей способности;³²³ появились новые данные по СТВ координационных³²⁴ и металлоорганических³²⁵ соединений палладия.

В области дизайна новых фосфалладациклических структур основное внимание уделялось пинцетным РСР-комплексам. Разработаны методы синтеза новых ЦПК этого типа,^{326–332} в частности, получены первые комплексы с ферроценильным остовом^{330, 331} и несимметричные РСР'-структуры с двумя различными палладациклами.³³² Синтезированы линейные и разветвленные двух- и трехъядерные соединения с двумя или тремя РСР-фрагментами³³³ (для платины получен тетра-РСР-комплекс с порфириновым остовом³³⁴). Неудавшаяся попытка циклопалладирования дифосфина с *m*-терфенильным остовом³³⁵ еще раз подчеркивает невыгодность систем с двумя аннелированными семичленными палладациклами.

Коллекция моноциклических РС-структур пополнилась минимально.^{336, 337} Заслуживают упоминания разработка нового способа получения смешанно-лигандных *спиро*-комплексов³³⁸ и изучение ротамерии РС-палладациклов.³³⁹

Исследования реакций фосфалладациклов остаются довольно скудными. Безусловный интерес представляют результаты, полученные при изучении превращений РСР-комплексов под действием восстановителей.³⁴⁰ Дальнейшему развитию химии ЦПК будет способствовать применение масс-спектрометрии. Потенциал этого метода был продемонстрирован недавно на примере изучения реакции РСР-комплексов с соединениями других металлов (Pt, Au, Hg).³²⁶ Синтезированы новые производные известных ранее и новых ЦПК РС-^{336, 341} и РСР-типа,^{326, 331, 342, 343} в частности, необычные димеры с мостиковым анионом (Cl^- , CN^- , COO^{2-}) или дифосфином, связывающим два РСР-фрагмента.^{326, 331, 342, 343} Выделено и охарактеризовано методом РСА производное ферроценильного РСР-комплекса с монодентатным боргидридным лигандом, которое необычно не только для ЦПК, но и для координационной химии палладия в целом;^{331, 342} Исследовано электрохимическое поведение ферроценильных РСР-комплексов и показано, что окислению подвергается ферроценильный фрагмент.³³¹ Установлено, что карбонилирование гидроксипроизводных РСР-комплексов приводит к внедрению СО в связь Pd–O с образованием μ -СОO-димеров.³⁴³ Основным стимулом для развития химии фосфалладациклов остается разработка новых эффективных гомогенных (пре)катализаторов на основе ЦПК РС-^{336, 337, 344, 345} и РСР-типа.^{333, 346–351} Недавно был получен иммобилизованный на полистироле растворимый РС-палладацикл.³⁴⁵

В заключение следует отметить синтез фосфалладациклических структур нового типа, содержащих карбеновый атом углерода вместо карбанионного в классических ЦПК.³⁵² Первый имидазол-2-илиденовый лиганд, функционализированный фосфиновым фрагментом, был синтезирован в 2002 г.³⁵³ К настоящему времени описан десяток комплексов палладия с хелатированными карбеновыми РС-лигандами;^{354–357} синтезированы по меньшей мере три пинцетных комплекса с тридентатными карбенами РС-Р-типа.^{357–359} Во всех случаях хелатные карбеновые комплексы были предназначены для апробации в катализе; блестящее будущее этого перспективного направления несомненно.

Авторы искренне благодарны проф. И.П.Смоляковой (USA, The University of North Dakota) и доктору М.Ю.Руби-

ной (USA, The University of Illinois of Chicago) за ценную помощь в работе над рукописью, а также признательны NATO (grant PST.CLG.979757), Российскому фонду фундаментальных исследований (проект № 04-03-32986) и Фонду содействия отечественной науке (О.Н.Горунова) за частичную финансовую поддержку данной работы.

Литература

1. W.A.Herrmann, B. Cornils. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 1048 (1997)
2. W.A.Herrmann, V.P.W.Böhm, C.-P.Reisinger. *J. Organomet. Chem.*, **576**, 23 (1999)
3. I.P.Beletskaya, A.V.Cheprakov. *Chem. Rev.*, **100**, 3009 (2000)
4. M.Albrecht, G.van Koten. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 3750 (2001)
5. J.Dupont, M.Pfeffer, J.Spencer. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1917 (2001)
6. N.J.Whitcombe, K.K.Hii, S.E.Gibson. *Tetrahedron*, **57**, 7449 (2001)
7. R.B.Bedford. *Chem. Commun.*, 1787 (2003)
8. W.A.Herrmann, K.Ofele, D.von Preysing, S.K.Schneider. *J. Organomet. Chem.*, **687**, 229 (2003)
9. J.T.Singleton. *Tetrahedron*, **59**, 1837 (2003)
10. M.E.van der Boom, D.Milstein. *Chem. Rev.*, **103**, 1759 (2003)
11. D.Milstein. *Pure Appl. Chem.*, **75**, 445 (2003)
12. В.В.Дунина, О.Н.Горунова. *Успехи химии*, **73**, 339 (2004)
13. J.F.Hartwig. *Synlett*, 329 (1997)
14. R.B.Bedford, C.S.J.Cazin, S.L.Hazelwood. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 4120 (2002)
15. R.B.Bedford, C.S.J.Cazin, S.L.Hazelwood. *Chem. Commun.*, 2608 (2002)
16. R.B.Bedford, S.L.Hazelwood, M.E.Limmert. *Chem. Commun.*, 2610 (2002)
17. R.B.Bedford, S.L.Hazelwood, P.N.Norton, M.B.Hursthouse. *Dalton Trans.*, 4164 (2003)
18. D.Zim, S.L.Buchwald. *Org. Lett.*, **5**, 2413 (2003)
19. D.A.Albisson, R.B.Bedford, P.N.Scully. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 9793 (1998)
20. V.P.W.Böhm, W.A.Herrmann. *Chem.-Eur. J.*, **6**, 1017 (2000)
21. N.Shezad, R.S.Oakes, A.A.Clifford, C.M.Rayner. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 2221 (1999)
22. B.L.Shaw, S.D.Perera, E.A.Stanley. *Chem. Commun.*, 1361 (1998)
23. S.Iyer, A.Jayanthi. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 7877 (2001)
24. R.B.Bedford, C.S.J.Cazin. *Chem. Commun.*, 1540 (2001)
25. R.B.Bedford, C.S.J.Cazin, M.B.Hursthouse, M.E.Light, K.J.Pike, S.Wimperis. *J. Organomet. Chem.*, **633**, 173 (2001)
26. A.Schnyder, A.F.Indolese, M.Studer, H.-U.Blaser. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 3668 (2002)
27. R.B.Bedford, C.S.J.Cazin, S.J.Coles, T.Gelbrich, P.N.Norton, M.B.Hursthouse, M.E.Light. *Organometallics*, **22**, 987 (2003)
28. R.B.Bedford, C.S.J.Cazin, S.J.Coles, T.Gelbrich, M.B.Hursthouse, V.J.M.Scordia. *Dalton Trans.*, 3350 (2003)
29. I.P.Beletskaya, A.N.Kashin, N.B.Karlstadt, A.V.Mitin, A.V.Cheprakov, G.M.Kazankov. *J. Organomet. Chem.*, **622**, 89 (2001)
30. J.Schwarz, E.Herdtschek, W.A.Herrmann. *Organometallics*, **19**, 3154 (2000)
31. I.Omae. *Coord. Chem. Rev.*, **32**, 235 (1980)
32. I.Omae. *Organometallic Intramolecular-Coordination Compounds*. Elsevier, Amsterdam; New York, 1986
33. M.A.Bennett, C.Chiraratvatana, G.B.Robertson, U.Tooptakong. *Organometallics*, **7**, 1403 (1988)
34. M.A.Bennett, K.J.Cavell, K.Y.Chan. *Inorg. Chim. Acta*, **163**, 153 (1989)
35. H.Hagelin, M.Svensson, B.Akermark, P.-O.Norrby. *Organometallics*, **18**, 4574 (1999)
36. M.Herberhold, T.Schmalz, W.Milius, B.Wrackmeyer. *Inorg. Chim. Acta*, **334**, 10 (2002)
37. M.Herberhold, T.Schmalz, W.Milius, B.Wrackmeyer. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 437 (2002)
38. M.Herberhold, T.Schmalz, W.Milius, B.Wrackmeyer. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 979 (2002)
39. M.Herberhold, T.Schmalz, W.Milius, B.Wrackmeyer. *Inorg. Chim. Acta*, **352**, 51 (2003)

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. P.R.Wei, K.T.K.Chan, D.W.Stephan. *Dalton Trans.*, 3804 (2003)
43. M.L.Illingsworth, J.A.Teagle, J.L.Burmeister, W.C.Fultz, A.L.Rheingold. *Organometallics*, **2**, 1364 (1983)
44. J.A.Teagle, J.L.Burmeister. *Inorg. Chim. Acta*, **118**, 65 (1986)
45. J.A.Albanese, A.L.Rheingold, J.L.Burmeister. *Inorg. Chim. Acta*, **150**, 213 (1988)
46. J.Vicente, M.T.Chicote, J.Fernandez-Baeza. *J. Organomet. Chem.*, **364**, 407 (1989)
47. S.Fernandéz, R.Navarro, E.P.Urriolabeitia. *J. Organomet. Chem.*, **602**, 151 (2000)
48. C.Lee, Y.Kang, S.O.Kang, J.Ko, J.W.Yoo, M.H.Cho. *J. Organomet. Chem.*, **587**, 165 (1999)
49. A.D.Getty, K.I.Goldberg. *Organometallics*, **20**, 2545 (2001)
50. H.-P.Chen, Y.-H.Liu, S.-M.Peng, S.-Y.Liu. *Dalton Trans.*, 1419 (2003)
51. W.A.Herrmann, C.Brossmer, C.-P.Reisinger, T.H.Riermeier, K.Öfele, M.Beller. *Chem.-Eur. J.*, **3**, 1357 (1997)
52. V.A.de Lucca Neto, A.E.Mauro, A.C.F.Caires, S.R.Ananias, E.T.De Almeida. *Polyhedron*, **18**, 413 (1999)
53. L.R.Falvello, J.Forniés, A.Martín, R.Navarro, V.Sicilia, P.Villarroya. *Inorg. Chem.*, **36**, 6166 (1997)
54. K.Hiraki, Y.Fuchita, T.Uchiyama. *Inorg. Chim. Acta*, **69**, 187 (1983)
55. E.C.Alyea, J.Malito. *J. Organomet. Chem.*, **340**, 119 (1988)
56. R.Uson, J.Forniés, P.Espinet, A.García, M.Tomás. *J. Organomet. Chem.*, **282**, C35 (1985)
57. B.L.Shaw, M.Truelock. *J. Organomet. Chem.*, **102**, 517 (1975)
58. A.Albinati, S.Affolter, P.S.Pregosin. *Organometallics*, **9**, 379 (1990)
59. D.J.Tune, H.Werner. *Helv. Chim. Acta*, **58**, 2240 (1975)
60. A.J.Cheney, B.L.Shaw. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 860 (1972)
61. H.C.Clark, A.B.Goel, R.G.Goel, S.Goel, W.O.Ogini. *Transition Met. Chem.*, **5**, 378 (1980)
62. E.C.Alyea, S.A.Dias, F.Bonati. *Transition Met. Chem.*, **6**, 24 (1981)
63. L.R.Falvello, J.Forniés, A.Martín, R.Navarro, V.Sicilia, P.Villarroya. *Chem. Commun.*, 2429 (1998)
64. L.R.Falvello, J.Forniés, A.Martín, V.Sicilia, P.Villarroya. *Organometallics*, **21**, 4604 (2002)
65. J.Forniés, A.Martín, V.Sicilia, L.F.Martín. *Chem. Eur. J.*, **9**, 3427 (2003)
66. K.Umakoshi, Y.Yamauchi, K.Nakamiya, T.Kojima, M.Yamasaki, H.Kawano, M.Onishi. *Inorg. Chem.*, **42**, 3907 (2003)
67. H.-P.Abicht, K.Issleib. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **500**, 31 (1983)
68. D.S.C.Black, G.B. Deacon, G.L. Edwards. *Aust. J. Chem.*, **47**, 217 (1994)
69. R.B.Bedford, S.L.Hazelwood, M.E.Limmert, D.A.Albisson, S.M.Draper, P.N.Scully, S.J.Coles, M.B.Hursthouse. *Chem.-Eur. J.*, **9**, 3216 (2003)
70. H.-P.Abicht. *J. Organomet. Chem.*, **311**, 57 (1986)
71. H.-P.Abicht, K.Issleib. *J. Organomet. Chem.*, **185**, 265 (1980)
72. H.-P.Abicht. *Z. Chem.*, **24**, 387 (1984)
73. H.-P.Abicht, K. Issleib. *J. Organomet. Chem.*, **289**, 201 (1985)
74. A.Albinati, S.Affolter, P.S.Pregosin. *J. Organomet. Chem.*, **395**, 231 (1990)
75. A.Berger, J.-P.Djukic, M.Pfeffer, J.Lacour, L.Vial, A.de Cian, N.Kyritsakas-Gruber. *Organometallics*, **22**, 5243 (2003)
76. P.S.Pregosin, R.Rüedi. *J. Organomet. Chem.*, **273**, 401 (1984)
77. A.D.Ryabov, R.van Eldik. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 783 (1994)
78. 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)
79. 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)
80. J.Malito, E.C.Alyea. *Inorg. Chim. Acta*, **144**, 155 (1988)
81. A.J.Deeming, I.P.Rothwell. *J. Organomet. Chem.*, **205**, 117 (1981)
82. Y.Fuchita, K.Yshinaga, H.Kusaba, M.Mori, K.Hiraki, K.Takehara. *Inorg. Chim. Acta*, **239**, 125 (1995)
83. W.J.Youngs, J.Mahood, B.L.Simms, P.N.Swepston, J.A.Ibers, M.Shang, J.Huang, J.Lu. *Organometallics*, **2**, 917 (1983)
84. A.L.Rheingold, W.C.Fultz. *Organometallics*, **3**, 1414 (1984)
85. E.C.Alyea, G.Ferguson, J.Malito, B.L.Ruhl. *Organometallics*, **8**, 1188 (1989)
86. H.Kawanami, K.Toyota, M.Yoshifuji. *Chem. Lett.*, 533 (1996)
87. D.C.R.Hockless, P.A.Gugger, P.-H.Leung, R.C.Mayadunne, M.Pabel, S.B.Wild. *Tetrahedron*, **53**, 4083 (1997)
88. H.C.Clark, A.B.Goel, S. Goel. *Inorg. Chem.*, **18**, 2803 (1979)
89. L.L.Troitskaya, S.T.Ovseenko, Yu.L.Slovokhotov, I.S.Neretin, V.I.Sokolov. *J. Organomet. Chem.*, **642**, 191 (2002)
90. О.Н.Горунова. Дис. канд. хим. наук. МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, 2001
91. S.A.Dias, E.C.Alyea. *Transition Met. Chem.*, **4**, 205 (1979)
92. J.Malito, E.C.Alyea. *Transition Met. Chem.*, **17**, 481 (1992)
93. Н.А.Катаева, Ю.К.Гришин, В.В.Дунина. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1260 (2001)
94. E.C.Alyea, G.Malito. *Gazz. Chim. Ital.*, **123**, 709 (1993)
95. C.A.Tolman. *Chem. Rev.*, **77**, 313 (1977)
96. M.van der Sluis, V.Beverwijk, A.Termeten, F.Bickelhaupt, H.Kooijman, A.L.Spek. *Organometallics*, **18**, 1402 (1999)
97. D.F.Gill, B.E.Mann, B.L.Shaw. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 270 (1973)
98. E.M.Hyde, B.L.Shaw, I.Shepherd. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1696 (1978)
99. A.R.H.Bottomley, C.Crocker, B.L.Shaw. *J. Organomet. Chem.*, **250**, 617 (1983)
100. K.A.Buntin, L.Chen, A.L.Fernandez, A.J.Poë. *Coord. Chem. Rev.*, **233–234**, 41 (2002)
101. M.M.Rahman, H.Y.Liu, K.Eriks, A.Prock, W.P.Giering. *Organometallics*, **8**, 1 (1989)
102. H.C.Clark, A.B.Goel, S.Goel. *J. Organomet. Chem.*, **166**, C29 (1979)
103. R.G.Goel, R.G.Montemayor. *Inorg. Chem.*, **16**, 2183 (1977)
104. Ю.Н.Кукушкин. *Реакционная способность координационных соединений*. Химия, Ленинград, 1987
105. L.R.Falvello, S.Fernández, M.M.García, R.Navarro, E.P.Urriolabeitia. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3745 (1998)
106. A.B.Goel, S.Goel. *Inorg. Chim. Acta*, **98**, 67 (1985)
107. R.J.Puddephatt. *Chem. Soc. Rev.*, **12**, 99 (1983)
108. R.J.Puddephatt, L.Manojlovic-Muir, K.W.Muir. *Polyhedron*, **9**, 2767 (1990)
109. G.K.Anderson. *Adv. Organomet. Chem.*, **35**, 1 (1993)
110. J.M.Vila, J.M.Ortigueira, E.Gayoso, M.Gayoso, A.Castineiras, W.Hiller, J.Strähle. *Inorg. Chim. Acta*, **179**, 171 (1991)
111. J.Vicente, A.Arcas, D.Bautista, P.G.Jones. *Organometallics*, **16**, 2127 (1997)
112. J.-F.Ma, Y.Yamamoto. *Inorg. Chim. Acta*, **299**, 164 (2000)
113. J.Vicente, A.Arcas, D.Bautista, M.C.R.de Arellano. *J. Organomet. Chem.*, **663**, 164 (2002)
114. M.Lopez-Torres, A.Fernandez, J.J.Fernandez, A.Suarez, S.Castro-Juiz, M.T.Pereira, J.M.Vila. *J. Organomet. Chem.*, **655**, 127 (2002)
115. R.B.Bedford, M.E.Blake, S.J.Coles, M.B.Hursthouse, P.N.Scully. *Dalton Trans.*, 2805 (2003)
116. A.J.Canty, J.L.Hoare, B.W.Skelton, A.H.White, G.van Koten. *J. Organomet. Chem.*, **552**, 23 (1998)
117. V.V.Dunina, O.N.Gorunova, L.G.Kuz'mina, M.V.Livantsov, Yu.K.Grishin. *Tetrahedron: Asymmetry*, **10**, 3951 (1999)
118. M.Beller, T.H.Riermeier, W.Mägerlein, T.E.Müller, W.Scherer. *Polyhedron*, **17**, 1165 (1998)
119. S.Okeya, T.Miyamoto, S.Ooi, Y.Nakamura, S.Kawaguchi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 395 (1984)
120. В.В.Дунина, О.А.Залевская, С.П.Палий, Д.В.Загоревский, Ю.С.Некрасов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 733 (1996)
121. I.Ara, L.R.Falvello, J.Forniés, V.Sicilia, P.Villarroya. *Organometallics*, **19**, 3091 (2000)
122. J.Forniés, A.Martín, V.Sicilia, P.Villarroya. *Organometallics*, **19**, 1107 (2000)
123. J.Forniés, A.Martín, R.Navarro, V.Sicilia, P.Villarroya, A.G.Orpen. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3721 (1998)
124. H.Werner, H.J.Kraus. *J. Organomet. Chem.*, **204**, 415 (1981)
125. V.V.Dunina, O.N.Gorunova, M.V.Livantsov, Yu.K.Grishin. *Tetrahedron: Asymmetry*, **11**, 2907 (2000)
126. V.V.Dunina, E.B.Golovan'. *Tetrahedron: Asymmetry*, **6**, 2747 (1995)
127. V.V.Dunina, E.D.Razmyslova, O.N.Gorunova, M.V.Livantsov, Yu.K.Grishin. *Tetrahedron: Asymmetry*, **14**, 2331 (2003)

128. Е.Д.Размыслова. Дис. канд. хим. наук. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 2003
129. Y.Oosawa, T.Saito, Y.Sasaki. *Chem. Lett.*, 1259 (1975)
130. Y.Oosawa, H.Urabe, T.Saito, Y.Sasaki. *J. Organomet. Chem.*, **122**, 113 (1976)
131. M.Kato, H.Urabe, Y.Oosawa, T.Saito, Y.Sasaki. *Chem. Lett.*, 51 (1976)
132. M.Kato, H.Urabe, Y.Oosawa, T.Saito, Y.Sasaki. *J. Organomet. Chem.*, **121**, 81 (1976)
133. R.Uson, J.Fornies, R.Navarro, A.M.Ortega. *J. Organomet. Chem.*, **334**, 389 (1987)
134. Y.Oosawa, T.Miyamoto, T.Saito, Y.Sasaki. *Chem. Lett.*, 33 (1975)
135. H.Takahashi, Y.Oosawa, A.Kobayashi. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **9**, 15 (1976)
136. N.Sugita, T.Miyamoto, Y.Sasaki. *Chem. Lett.*, 659 (1976)
137. H.Takahashi, Y.Oosawa, A.Kobayashi, T.Saito, Y.Sasaki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 1771 (1977)
138. I.J.B.Lin, H.C.Shy, C.W.Liu, L.-K.Liu, S.-K.Yeh. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2509 (1990)
139. В.Ю.Кукушкин, Ю.Н.Кукушкин. *Теория и практика синтеза координационных соединений*. Наука, Ленинград, 1990
140. A.D.Ryabov, L.G.Kuz'mina, V.A.Polyakov, G.M.Kazankov, E.S.Ryabova, M.Pfeffer, R.van Eldik. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 999 (1995)
141. 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)
142. V.V.Dunina, L.G.Kuz'mina, M.Yu.Rubina, Yu.K.Grishin, Yu.A.Veits, E.I.Kazakova. *Tetrahedron: Asymmetry*, **10**, 1483 (1999)
143. V.V.Dunina, O.N.Gorunova, E.B.Averina, Yu.K.Grishin, L.G.Kuz'mina, J.A.K.Howard. *J. Organomet. Chem.*, **603**, 138 (2000)
144. I.P.Smoliakova, K.J.Keuseman, D.C.Haagenson, D.M.Wellmann, P.B.Colligan, N.A.Kataeva, A.V.Churakov, L.G.Kuz'mina, V.V.Dunina. *J. Organomet. Chem.*, **603**, 86 (2000)
145. P.S.Pregosin, R.Riedi, C.Anklin. *Magn. Reson. Chem.*, **24**, 255 (1986)
146. M.Pfeffer, N.Sutter-Beydoun, A.De Cian, J.Fisher. *J. Organomet. Chem.*, **453**, 139 (1993)
147. J.L.García-Ruano, I.López-Solera, J.R.Masaguer, M.A.Monge. *J. Organomet. Chem.*, **476**, 111 (1994)
148. J.Vicente, J.-A.Abad, A.D.Frankland, J.López-Serrano, M.C.R.de Arellano, P.G.Jones. *Organometallics*, **21**, 272 (2002)
149. J.Vicente, J.-A.Abad, A.D.Frankland, M.C.R.de Arellano. *Chem.-Eur. J.*, **5**, 3066 (1999)
150. C.K.Jørgensen. *Inorg. Chem.*, **3**, 1201 (1964)
151. R.G.Pearson. *Inorg. Chem.*, **12**, 712 (1973)
152. J.Vicente, J.-A.Abad, E.Martínez-Viviente, P.G.Jones. *Organometallics*, **21**, 4454 (2002)
153. M.Crespo, J.Granell, X.Solans, M.Font-Bardia. *J. Organomet. Chem.*, **681**, 143 (2003)
154. J.V.Cuevas, G.García-Herbosa, D.Miguel, A.Muñoz. *Inorg. Chem. Commun.*, **5**, 340 (2002)
155. R.G.Pearson. *J. Chem. Educ.*, **64**, 561 (1987)
156. R.G.Pearson. *J. Chem. Educ.*, **76**, 267 (1999)
157. St.Otto, M.H.Johansson. *Inorg. Chim. Acta*, **329**, 135 (2002)
158. Ю.Н.Кукушкин, Р.И.Бобоходжаев. *Проблемы координационной химии. Закономерность трансвлияния И.И.Черняева*. Наука, Москва, 1977
159. Ю.Н.Кукушкин. *Химия координационных соединений. Высшая школа, Москва, 1985*
160. Н.Н.Желиговская. В кн. *Проблемы координационной химии. Трансвлияние в химии координационных соединений*. Наука, Москва, 1979. С. 36
161. J.Vicente, J.-A.Abad, W.Förtlisch, P.G.Jones, A.K.Fischer. *Organometallics*, **20**, 2704 (2001)
162. J.Vicente, M.-T.Chicote, C.Rubio, M.C.R.de Arellano, P.G.Jones. *Organometallics*, **18**, 2750 (1999)
163. Ю.Н.Кукушкин. *Успехи химии*, **43**, 1689 (1974)
164. Ю.Н.Кукушкин. В кн. *Проблемы координационной химии. Трансвлияние в химии координационных соединений*. Наука, Москва, 1979. С. 7
165. Б.И.Пешевский, В.И.Белевацев. В кн. *Проблемы координационной химии. Трансвлияние в химии координационных соединений*. Наука, Москва, 1979. С. 64
166. B.J.Coe, S.J.Glenwright. *Coord. Chem. Rev.*, **203**, 5 (2000)
167. A.S.Abu-Surrah, K.Lappalainen, T.Repo, M.Klinga, M.Leskelä, H.A.Hodali. *Polyhedron*, **19**, 1601 (2000)
168. G.J.P.Britovsek, K.J.Cavell, W.Keim. *J. Mol. Catal., A: Chem.*, **110**, 77 (1996)
169. J.P.Flemming, M.C.Pilon, O.Ya.Borbulevitch, M.Yu.Antipin, V.V.Grushin. *Inorg. Chim. Acta*, **280**, 87 (1998)
170. S.Pérez, R.Bosque, C.López, X.Solans, M.Font-Bardia. *J. Organomet. Chem.*, **625**, 67 (2001)
171. J.D.Oliver, D.F.Mullica, W.O.Milligan. *Inorg. Chem.*, **21**, 3284 (1982)
172. A.B.Goel, S.Goel, D.Vanderveer. *Inorg. Chim. Acta*, **54**, L267 (1981)
173. O.Clout, M.O.Wolf, B.O.Patrick. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 10456 (2000)
174. S.-T.Lin, H.-S.Cheo, L.-S.Liu, J.-C.Wang. *Organometallics*, **16**, 1803 (1997)
175. D.A.Albisson, R.B.Bedford, S.E.Lawrence, P.N.Scully. *Chem. Commun.*, 2095 (1998)
176. V.Durà-Vilà, D.M.P.Mingos, R.Vilar, A.J.P.White, D.J.Williams. *Chem. Commun.*, 1525 (2000)
177. M.Chentit, M.Geoffroy, G.Bernardinelli. *Acta Cryst., Sect. C*, **53**, 866 (1997)
178. G.J.Gainsford, R.Mason. *J. Organomet. Chem.*, **80**, 395 (1974)
179. M.A.Zhuravel, N.S.Grewal, D.S.Gluck, K.-C.Lam, A.L.Rheingold. *Organometallics*, **19**, 2882 (2000)
180. A.Allen, W.Lin. *Organometallics*, **18**, 2922 (1999)
181. F.Cohen, L.E.Overman. *Tetrahedron: Asymmetry*, **9**, 3213 (1998)
182. A.J.Kleij, H.Kleijn, J.T.B.H.Jastrzebski, A.L.Spek, G.van Koten. *Organometallics*, **18**, 277 (1999)
183. N.Barr, S.F.Dyke, G.Smith, C.H.L.Kennard, V.McKee. *J. Organomet. Chem.*, **288**, 109 (1985)
184. V.V.Dunina, L.G.Kuz'mina, M.Yu.Kazakova, Yu.K.Grishin, Yu.A.Veits, E.I.Kazakova. *Tetrahedron: Asymmetry*, **8**, 2537 (1997)
185. N.Gul, J.H.Nelson. *Organometallics*, **19**, 91 (2000)
186. C.Lopez, R.Bosque, X.Solans, M.Font-Bardia. *Tetrahedron: Asymmetry*, **7**, 2527 (1996)
187. Л.Г.Кузьмина, О.Ю.Бурцева, М.А.Парай-Кошиц, В.В.Дунина, О.А.Залевская, В.М.Потапов. *Ж. общ. химии*, **59**, 2525 (1989)
188. J.Vicente, J.Saura-Llamas, J.Turpin, M.C.R.de Arellano, P.G.Jones. *Organometallics*, **18**, 2683 (1999)
189. B.Calmuschi, U.Englert. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **58**, 545 (2002)
190. Y.Fuchita, K.Yoshinada, T.Hanaki, H.Kawano, J.Kinoshita-Nagaoka. *J. Organomet. Chem.*, **508**, 273 (1999)
191. A.Bohm, K.Polborn, W.Beck. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **53**, 448 (1998)
192. J.W.Sugg, K.S.Lee. *J. Organomet. Chem.*, **299**, 297 (1986)
193. E.C.Alyea, S.A.Dias, G.Ferguson, A.J.McAlees, R.McCrindle, P.J.Roberts. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4985 (1977)
194. C.Navarro-Ranninger, I.Lopez-Solera, A.Alvarez-Valdes, J.H.Rodriguez, J.R.Masaguer, J.L.Garcia-Ruano, X.Solans. *J. Organomet. Chem.*, **476**, 19 (1994)
195. A.Crispini, G.de Munno, M.Ghedini, F.Neve. *J. Organomet. Chem.*, **427**, 409 (1992)
196. Y.J.Wu, X.L.Cui, C.X.Du, W.L.Wang, R.Y.Guo, R.F.Chen. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3727 (1998)
197. G.Zhao, Qi-G.Wang, T.C.W.Mak. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1241 (1998)
198. J.M.Vila, M.Gayoso, M.T.Pereira, A.Romar, J.J.Fernández, M.Thornton-Pett. *J. Organomet. Chem.*, **401**, 385 (1991)
199. J.M.Vila, M.Gayoso, M.T.Pereira, J.M.Orteguera, A.Fernandez, N.A.Bailey, H.Adams. *Polyhedron*, **12**, 171 (1993)
200. J.L.Garcia-Ruano, I.Lopez-Solera, J.R.Masaguer, C.Navarro-Ranninger, J.H.Rodriguez, S.Martinez-Carrero. *Organometallics*, **11**, 3013 (1992)
201. C.Navarro-Ranninger, I.Lopez-Solera, V.M.Gonzalez, J.M.Perez, A.Alvarez-Valdes, A.Martin, P.R.Raithby, J.R.Masaguer, C.Alonso. *Inorg. Chem.*, **35**, 5181 (1996)
202. A.Albinati, P.S.Pregosin, R.Ruedi. *Helv. Chim. Acta*, **68**, 2046 (1985)
203. M.Gayoso, M.Alonso, J.M.Vila, E.B.Rivero, W.Hiller, J.Strahle. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **44**, 929 (1988)
204. M.T.Pereira, J.M.Vila, E.Gayoso, M.Gayoso, W.Hiller, J.Strahle. *J. Coord. Chem.*, **18**, 245 (1988)
205. J.M.Vila, G.Alberdi, M.T.Pereira, M.Marino, A.Fernández, M.Lopez-Torres, R.Ares. *Polyhedron*, **22**, 241 (2003)
206. J.Blanco, E.Gayoso, J.M.Vila, M.Gayoso, C.Maichle-Mossmeyer, J.Strahle. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **48**, 906 (1993)

207. D.Freisleben, K.Polborn, C.Robl, K.Sunkel, W.Beck. *Can. J. Chem.*, **73**, 1164 (1995)
208. B.Galli, F.Gasparrini, B.E.Mann, L.Maresca, G.Native, A.M.Manotti-Lanfredi, A. Tiripicchio. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1155 (1985)
209. A.G.Constable, W.S.McDonald, L.C.Sawkins, B.L.Shaw. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992 (1980)
210. D.L.Peterson, K.J.Keuseman, N.A.Kataeva, L.G.Kuz'mina, J.A.K.Howard, V.V.Dunina, I.P.Smoliakova. *J. Organomet. Chem.*, **654**, 66 (2002)
211. O.N.Gorunova, K.J.Keuseman, B.M.Goebel, N.A.Kataeva, A.V.Churakov, L.G.Kuz'mina, V.V.Dunina, I.P.Smoliakova. *J. Organomet. Chem.*, **689**, 2382 (2004)
212. U.Klement. *Z. Kristallogr.*, **208**, 299 (1993)
213. Y.Donde, L.E.Overman. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 2933 (1999)
214. G.Balavoine, J.C.Clinet, P.Zerbib, K.Boubekeur. *J. Organomet. Chem.*, **389**, 259 (1990)
215. A.J.Davenport, D.L.Davies, J.Fawcett, D.R.Russell. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, 3260 (2002)
216. J.Selbin, K.Abboud, S.F.Watkins, M.A.Gutierrez, F.R.Fronczek. *J. Organomet. Chem.*, **241**, 259 (1983)
217. C.Navarro-Ranninger, F.Zamora, J.Lopez-Solera, A.Monge, J.R.Masaguer. *J. Organomet. Chem.*, **506**, 149 (1996)
218. G.Longoni, P.Fantucci, P.Chini, F.Caniziani. *J. Organomet. Chem.*, **39**, 413 (1972)
219. C.Arlen, M.Pfeffer, O.Bars, D.Grandjean. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1535 (1983)
220. Ph.Jolliet, M.Gianini, A.von Zelewsky, G.Bernardinelli, H.Stoeckli-Evans. *Inorg. Chem.*, **35**, 4883 (1996)
221. Y.Fuchita, K.Yoshinaga, T.Hanaki, H.Kawano, J.Kinoshita-Nagaoka. *J. Organomet. Chem.*, **580**, 273 (1999)
222. W.Porzio. *Inorg. Chim. Acta*, **40**, 257 (1980)
223. M.Gianini, A.Forster, P.Haag, A. von Zelewsky, H.Stoeckli-Evans. *Inorg. Chem.*, **35**, 4889 (1996)
224. A.F.M.J.van der Ploeg, G.van Koten, K.Vrieze, A.L.Spek. *Inorg. Chem.*, **21**, 2014 (1982)
225. M.Gianini, A.von Zelewsky, H.Stoeckli-Evans. *Inorg. Chem.*, **36**, 6094 (1997)
226. C.Deuschel-Cornioley, H.Stoeckli-Evans, A.von Zelewsky. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 121 (1990)
227. A.von Zelewsky. *Coord. Chem. Rev.*, **190–192**, 811 (1999)
228. Б.С.Федоров, Н.И.Головина, Г.В.Струков, В.В.Кедров, В.В.Аракчеева, Р.Ф.Трофимова, Г.В.Шилов, Л.О.Атовмян. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1704 (1997)
229. G.Longoni, P.Chini, F.Caniziani, P.Fantucci. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 470 (1971)
230. G.Longoni, P.Chini, F.Caniziani, P.Fantucci. *Gazz. Chim. Ital.*, **104**, 249 (1974)
231. H.-P.Abicht, K.Issleib. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **422**, 237 (1976)
232. H.-P.Abicht, K.Issleib. *J. Organomet. Chem.*, **149**, 209 (1978)
233. H.-P. Abicht, K.Issleib. *Z. Chem.*, **21**, 341 (1981)
234. H.-P.Abicht, U.Baumeister, H.Hartung, K.Issleib, R.A.Jacobson, J.Richardson, S.M.Socol, J.G.Verkaide. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **494**, 55 (1982)
235. R.D.W.Kemmitt, S.Mason, J.Fawcett, D.R.Russell. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 851 (1992)
236. F.Balegroune, D.Grandjean, D.Lakkis, D.Matt. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1084 (1992)
237. P.Braunstein, T.M.G.Catneiro, D.Matt, F.Balegroune, D.Grandjean. *Organometallics*, **8**, 1737 (1989)
238. K.Peters, E.-M.Peters, H.G.von Schnering, H.-P.Abicht. *Z. Kristallogr.*, **171**, 313 (1985)
239. F.Balegroune, P.Braunstein, T.M.G.Catneiro, D.Grandjean, D.Matt. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 582 (1989)
240. A.M.Aarif, F.Estevan, A.García-Bernabé, P.Lahuerta, M.Sanaú, M.A.Ubeda. *Inorg. Chem.*, **36**, 6472 (1997)
241. F.Estevan, A.García-Bernabé, P.Lahuerta, M.Sanaú, M.A.Ubeda, M.C.R.de Arellano. *Inorg. Chem.*, **39**, 5964 (2000)
242. N.Ahmad, E.W.Ainscough, T.A.James, S.D.Robinson. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, 1151 (1973)
243. C.A.Tolman. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2956 (1970)
244. *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*. (Eds J.G.Verkaide, J.G.Quin). VCH, Weinheim, 1987
245. A.Weisman, M.Gozin, H.-B.Kraatz, D.Milstein. *Inorg. Chem.*, **35**, 1792 (1996)
246. Z.Wang, M.R.Eberhard, C.M.Jensen, S.Matsukawa, Y.Yamamoto. *J. Organomet. Chem.*, **681**, 189 (2003)
247. C.J.Moulton, B.L.Shaw. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, 1020 (1976)
248. A.L.Seligson, W.C.Trogler. *Organometallics*, **12**, 738 (1993)
249. H.Rimml, L.M.Venanzi. *Phosphorus, Sulfur Relat. Elem.*, **30**, 297 (1987)
250. H.Rimml, L.M.Venanzi. *J. Organomet. Chem.*, **260**, C52 (1984)
251. S.Y.Ryu, H.Kim, H.S.Kim, S.Park. *J. Organomet. Chem.*, **592**, 194 (1999)
252. F.Gorla, L.M.Venanzi, A.Albinati. *Organometallics*, **13**, 43 (1994)
253. B.F.M.Kimmich, W.J.Marshall, P.J.Fagan, E.Hauptman, R.M.Bullock. *Inorg. Chim. Acta*, **330**, 52 (2002)
254. B.F.M.Kimmich, R.M.Bullock. *Organometallics*, **21**, 1504 (2002)
255. A.L.Seligson, W.C.Trogler. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7085 (1992)
256. H.-B.Kraatz, D.Milstein. *J. Organomet. Chem.*, **488**, 223 (1995)
257. A.L.Seligson, W.C.Trogler. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2520 (1991)
258. S.Y.Ryu, H.Kim, H.S.Kim, S.Park. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **18**, 1183 (1997)
259. 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)
260. W.D.Cotter, L.Barbour, K.L.McNamara, R.Hechter, R.J.Lachicotte. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 11016 (1998)
261. J.Dehand, M.Pfeffer. *Coord. Chem. Rev.*, **18**, 327 (1976)
262. M.I.Bruce. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **16**, 73 (1977)
263. A.D.Ryabov. *Synthesis*, 233 (1985)
264. А.Д.Рябов. *Ученые химии*, **54**, 253 (1985)
265. M.Pfeffer. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **109**, 567 (1990)
266. F.Estevan, A.García-Bernabé, P.Lahuerta, M.Sanaú, M.A.Ubeda, J.R.Galán-Mascarós. *J. Organomet. Chem.*, **596**, 248 (2000)
267. S.M.Reid, R.C.Boyle, J.T.Mague, M.J.Fink. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7816 (2003)
268. V.I.Sokolov, L.L.Troitskaya, O.A.Reutov. *J. Organomet. Chem.*, **202**, C58 (1980)
269. Л.Л.Троицкая, З.А.Старикова, Т.В.Демещик, В.И.Соколов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1760 (1999)
270. V.V.Dunina, L.G.Kuz'mina, J.A.K.Howard, N.A.Kataeva, M.Yu.Rubina, A.G.Parfyonov, Yu.A.Veits, Yu.K.Grishin. *Direct Route from Chiral Palladacycles to Enantioselective Aminophosphine Palladium(0) Catalysts. (Abstracts of the 10th IUPAC Symposium on Organo-Metallic Chemistry Directed Toward Organic Synthesis)*. Versailles, France, 1999. P-124
271. P.Braunstein, D.Matt, D.Nobel, J.Fischer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1530 (1987)
272. G.Muller, D.Panuela, M.Rocamora, J.Sales, M.Font-Bardia, X.Solans. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2959 (1993)
273. A.J.Edwards, S.A.Macgregor, A.D.Rae, E.Wenger, A.C.Willis. *Organometallics*, **20**, 2864 (2001)
274. S.A.Macgregor, E.Wenger. *Organometallics*, **21**, 1278 (2002)
275. H.-P.Abicht, P.Lehniger, K.Issleib. *J. Organomet. Chem.*, **250**, 609 (1983)
276. M.A.Zhuravel, D.S.Gluck, L.N.Zakharov, A.L.Rheingold. *Organometallics*, **21**, 3208 (2002)
277. R.B.Bedford, S.L.Hazelwood, M.E.Limmert, J.M.Brown, Sh.Ramdeehul, A.R.Cowley, S.J.Coles, M.B.Hursthouse. *Organometallics*, **22**, 1364 (2003)
278. P.W.Clark, S.F.Dyke. *J. Organomet. Chem.*, **276**, 421 (1984)
279. G.K.Anderson, D.M.Black, R.J.Cross, F.J.Robertson, D.S.Rycroft, R.K.M.Wat. *Organometallics*, **9**, 2568 (1990)
280. X.Riera, A.Caubet, C.López, V.Moreno, E.Freisinger, M.Willermann, B.Lippert. *J. Organomet. Chem.*, **629**, 97 (2001)
281. C.Fernández-Rivas, D.J.Cárdenas, B.Martín-Matute, Á.Monge, E.Gutiérrez-Puebla, A.M.Echavarren. *Organometallics*, **20**, 2998 (2001)
282. J.Forniés, R.Navarro, V.Sicilia, M.Tomás. *Organometallics*, **9**, 2422 (1990)
283. F.P.Pruchnik, R.Starosta, T.Lis, P.Lahuerta. *J. Organomet. Chem.*, **568**, 177 (1998)
284. F.P.Pruchnik, R.Starosta, P.Smoléński, E.Shestakova, P.Lahuerta. *Organometallics*, **17**, 3684 (1998)

285. D.F.Taber, S.C.Malcolm, K.Bieger, P.Lahuerta, M.Sanau, S.-E.Stiriba, J.Pérez-Prieto, M.A.Monge. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 860 (1999)
286. P.Lahuerta, J.Pérez-Prieto, S.-E.Stiriba, M.A.Ubeda. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 1751 (1999)
287. F.Estevan, P.Krueger, P.Lahuerta, E.Moreno, J.Pérez-Prieto, M.Sanau, H.Werner. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 105 (2001)
288. F.Estevan, K.Herbst, P.Lahuerta, M.Barberis, J.Pérez-Prieto. *Organometallics*, **20**, 950 (2001)
289. I.Ara, J.Forniés, V.Sicilia, P.Villarroya. *Dalton Trans.*, 4238 (2003)
290. В.В.Дунина, О.А.Залевская, В.М.Потапов. *Журн. общ. химии*, **54**, 389 (1984)
291. J.Spencer, F.Maassarani, M.Pfeffer, A.DeCian, J.Fisher. *Tetrahedron: Asymmetry*, **5**, 321 (1994)
292. J.Spencer, M.Pfeffer. *Tetrahedron: Asymmetry*, **6**, 419 (1995)
293. A.D.Ryabov, A.K.Yatsimirsky, H.-P.Abicht. *Polyhedron*, **6**, 1619 (1987)
294. J.Louie, J.F.Hartwig. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 2359 (1996)
295. W.A.Herrmann, C.Brossmer, K.Öfele, C.-P.Reisinger, T.Priermeier, H.Fischer, M.Beller. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1844 (1995)
296. V.P.M.Böhm, W.A.Herrmann. *Chem.-Eur. J.*, **7**, 4191 (2001)
297. A.F.Littke, G.C.Fu. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 3387 (1998)
298. A.F.Littke, G.C.Fu. *J. Org. Chem.*, **64**, 10 (1999)
299. A.F.Littke, C.Dai, G.C.Fu. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4020 (2000)
300. A.Bondier, P.Knochel. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 687 (1999)
301. R.F.W.Jackson, R.J.Moore, C.S.Dexter, J.Elliot, C.E.Mowbray. *J. Org. Chem.*, **63**, 7875 (1998)
302. M.Beller, A.Zapf. *Synlett*, 792 (1998)
303. C.A.Parrish, S.L.Buchwald. *J. Org. Chem.*, **66**, 2498 (2001)
304. J.Yin, M.P.Rainka, X.-X.Zhang, S.L.Buchwald. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1162 (2002)
305. M.Ohff, A.Ohff, E.van der Boom, D.Milstein. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 11687 (1997)
306. D.Morales-Morales, C.Grause, K.Kasaoka, R.Redón, R.E.Cramer, C.M.Jensen. *Inorg. Chim. Acta*, **300–302**, 958 (2000)
307. M.W.Haenel, D.Jakubik, C.Krüger, P.Betz. *Chem. Ber.*, **124**, 333 (1991)
308. В.В.Дунина, О.А.Залевская, В.М.Потапов. *Успехи химии*, **57**, 434 (1988)
309. G.van Koten, J.T.B.H.Jastrzebski. *Tetrahedron*, **45**, 569 (1989)
310. J.Forniés, A.Martín, R.Navarro, V.Sicilia, P.Villarroya. *Organometallics*, **15**, 1826 (1996)
311. Y.El Bakkali, G.Muller, D.Panyella, D.Sainz, L.A.Martinez-Cruz. *The XIIth FECHM*. Prague, 1997. PB20
312. A.L.Seligson, W.C.Trogler. *Organometallics*, **12**, 744 (1993)
313. S.Sjövall, O.F.Wendt, C.Andersson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1396 (2002)
314. B.S.Williams, P.Dani, M.Lutz, A.L.Spek, G.van Koten. *Helv. Chim. Acta*, **84**, 3519 (2001)
315. J.Dupont, C.S.Consorti, J.Spenser. *Chem. Rev.*, **105**, 2527 (2005)
316. I.P.Beletskaya, A.V.Cheprakov. *J. Organomet. Chem.*, **689**, 4055 (2004)
317. F.Bellina, A.Carpita, R.Rossi. *Synthesis*, 2419 (2004)
318. R.B.Bedford, C.S.J.Cazin, D.Holder. *Coord. Chem. Rev.*, **248**, 2283 (2004)
319. A.Zapf, M.Beller. *Chem. Commun.*, 431 (2005)
320. A.C.Frish, M.Beller. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 674 (2005)
321. R.H.Crabtree. *J. Organomet. Chem.*, **689**, 4083 (2004)
322. A.Streitwieser, A.E.McKeown, F.Hasanayn, N.R.Davis. *Org. Lett.*, **7**, 1259 (2005)
323. O.Kühl. *Coord. Chem. Rev.*, **249**, 693 (2005)
324. K.S.Bousman, P.J.Toscano, J.T.Welch. *Inorg. Chim. Acta*, **357**, 3871 (2004)
325. R.P.Hughes, M.A.Meyer, M.D.Tawa, A.J.Ward, A.Williamson, A.L.Rheingold, L.N.Zakharov. *Inorg. Chem.*, **43**, 747 (2004)
326. K.E.Neo, Y.C.Neo, S.W.Chien, G.K.Tan, A.L.Wilkins, W.Henderson, T.S.A.Hor. *Dalton Trans.*, 2281 (2004)
327. В.И.Соколов, Л.А.Булыгина. *Изв. РАН. Сер. хим.*, 2253 (2004)
328. R.Tuba, V.Tesevic, L.V.Dinh, F.Hampel, J.A.Gladysz. *Dalton Trans.*, 2275 (2005)
329. P.A.Chase, M.Gagliardo, M.Lutz, A.L.Spek, G.P.M.van Klink, G.van Koten. *Organometallics*, **24**, 2016 (2005)
330. А.А.Коридзе, С.А.Куклин, А.М.Шеломов, М.В.Кондрашев, Ф.М.Долгушин, А.С.Переудов, П.В.Петровский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2607 (2003)
331. А.А.Коридзе, С.А.Куклин, А.М.Шеломов, Ф.М.Долгушин, V.Yu.Lagunova, I.I.Petukhova, M.G.Ezernitskaya, A.S.Peregudov, P.V.Petrovskii, E.V.Vorontsov, M.Baya, R.Poli. *Organometallics*, **23**, 4585 (2004)
332. A.Naghipour, S.J.Sabounchei, D.Morales-Morales, S.Hernández-Ortega, C.M.Jensen. *J. Organomet. Chem.*, **689**, 2494 (2004)
333. И.П.Белецкая, А.В.Чучурукин, Дж.ван Котен, Х.П.Дикстра, Дж.П.М. ван Клинк, А.Н.Кашин, С.Е.Нефедов, И.Л.Еременко. *Журн. орг. химии*, **39**, 1268 (2003)
334. В.М.М.Суйкербуйк, М.Лutz, А.Л.Сpek, G.van Koten, R.J.M.K.Gebbink. *Org. Lett.*, **6**, 3023 (2004)
335. R.C.Smith, J.D.Protasiewicz. *Organometallics*, **23**, 4215 (2004)
336. G.D.Frey, C.-P.Reisinger, E.Herdtwack, W.A.Herrmann. *J. Organomet. Chem.*, **690**, 3193 (2005)
337. F.X.Roca, C.J.Richards. *Chem. Commun.*, 3002 (2003)
338. P.Stepnicka. *Inorg. Chem. Commun.*, **7**, 426 (2004)
339. R.A.Baber, A.G.Orpen, P.G.Pringle, M.J.Wilkinson, R.L.Wingad. *Dalton Trans.*, 659 (2005)
340. Ch.M.Frech, L.J.W.Shimon, D.Milstein. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 1709 (2005)
341. M.Carbó, L.R.Falvello, R.Navarro, T.Soler, E.P.Urriolabeitia. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2338 (2004)
342. А.А.Коридзе, С.А.Куклин, А.М.Шеломов, М.В.Кондрашев, Ф.М.Долгушин, М.Г.Езерницкая, П.В.Петровский, Е.В.Воронцов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2610 (2003)
343. J.Cámpora, P.Palma, D.del Rio, E.Álvarez. *Organometallics*, **23**, 1652 (2004)
344. R.Grigg, L.Zhang, S.Collard, P.Ellis, A.Keep. *J. Organomet. Chem.*, **689**, 170 (2004)
345. F.-T.Luo, C.Xue, S.-L.Ko, Y.-D.Shao, C.-J.Wu, Y.-M.Kuo. *Tetrahedron*, **61**, 6040 (2005)
346. N.Solin, J.Kjellgren, K.J.Szabó. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 7026 (2004)
347. O.A.Wallner, K.J.Szabó. *Org. Lett.*, **6**, 1829 (2004)
348. M.R.Eberhard. *Org. Lett.*, **6**, 2125 (2004)
349. Q.Yao, E.P.Kinney, C.Zheng. *Org. Lett.*, **6**, 2997 (2004)
350. D.Olsson, P.Nilsson, M.El Masnaouy, O.F.Wendt. *Dalton Trans.*, 1924 (2005)
351. N.Solin, O.A.Wallner, K.J.Szabó. *Org. Lett.*, **7**, 689 (2005)
352. E.Peris, R.H.Crabtree. *Coord. Chem. Rev.*, **248**, 2239 (2004)
353. A.A.Danopoulos, S.Winston, T.Gelbrich, M.B.Hursthouse, R.P.Tooe. *Chem. Commun.*, 482 (2002)
354. C.Yang, H.M.Lee, S.P.Nolan. *Org. Lett.*, **3**, 1511 (2001)
355. N.Tsoureas, A.A.Danopoulos, A.A.D.Tulloch, M.E.Light. *Organometallics*, **22**, 4750 (2003)
356. H.M.Lee, P.L.Chui, J.Y.Zeng. *Inorg. Chim. Acta*, **357**, 4313 (2004)
357. A.-E.Wang, J.-H.Xie, L.-X.Wang, Q.-L.Zhou. *Tetrahedron*, **61**, 259 (2005)
358. H.M.Lee, J.Y.Zeng, C.-H.Hu, M.-T.Lee. *Inorg. Chem.*, **43**, 6822 (2004)
359. S.Gischig, A.Togni. *Organometallics*, **23**, 2479 (2004)

PHOSPHAPALLADACYCLES: FORMS OF EXISTENCE AND REACTIONS

V.V.Dunina, O.N.Gorunova

*Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)932-8846
Institute of Physiologically Active Compounds, Russian Academy of Sciences
142432 Chenogolovka, Moscow Region, Fax +7(095)913-2113*

Some aspects of the reactivity of the cyclopalladated complexes with donor phosphorus atoms are discussed, in particular, the routes of modification of the metal coordination environment in phosphapalladacycles *via* diverse auxially ligands; the transformations of phosphapalladacycles involving the Pd—C bond; the modification of phosphapalladacycles with retention of the Pd—C bond; dechelation of phosphapalladacycles. The regiochemistry of ligand coordination to PC-palladacycles is considered from the standpoint of the *trans*-effect of the P- and C-donor atoms of the palladacycle.

Bibliography — 359 references.

Received 30th July 2004