

УДК 541.49 + 541.124.128

**ПРИНЦИП ЖМКО И ПРОБЛЕМА КОНКУРЕНТНОЙ
КООРДИНАЦИИ В ХИМИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

A. D. Гарновский, O. A. Осипов и C. B. Булгаревич

Обобщены и систематизированы данные по локализации координационной связи в системах с несколькими потенциально-возможными донорными центрами (конкурентная координация). Проблема рассмотрения с позиций принципа жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО).

Библиография — 441 наименование.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	648
II. Основные понятия принципа жестких и мягких кислот и оснований	649
III. Локализация координационной связи в системах с несколькими донорными центрами: конкурентная координация	651

I. ВВЕДЕНИЕ

Выдвинутый в 1963 г. Р. Пирсоном¹ принцип жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) получил в последнее время значительное распространение в химии не только благодаря усилиям самого автора^{2–6}, но и появлению ряда монографий^{5, 7–9}, обзорных^{10–16} и оригинальных^{17–25} статей, в которых с позиций ЖМКО обсуждены некоторые вопросы неорганической, органической, элементоорганической и координационной химии.

В основе принципа ЖМКО, как известно, лежат три основных положения: 1) химические реакции в большинстве своем можно квалифицировать как кислотно-основные^{1–6}, а соединения рассматривать как комплексы льюисовских кислот и оснований⁴; 2) все кислоты (K) и основания (O) могут быть разделены на жесткие (Ж), мягкие (M) и промежуточные (П)^{1–6, 11}; 3) кислотно-основные реакции протекают таким образом, что жесткие кислоты (ЖК) предпочитают координироваться с жесткими основаниями (ЖО), а мягкие кислоты (МК) — с мягкими основаниями (МО)^{1, 4, 5}. Реакционная способность промежуточных кислот (ПК) и оснований (ПО) требует специфического рассмотрения.

Указанные положения, объединенные принципом ЖМКО, не новы для химиков, так как: 1) возможность отнесения химических реакций к разряду кислотно-основных прямо вытекает из теории Установича²⁶, что справедливо отметили Яцимицкий¹³, Дей и Селбин²⁷, Эванс¹⁸ и Денеш²⁸; 2) классификация кислот, вытекающая из принципа ЖМКО, тождественна разделению ионов металлов на классы «A» и «B» (Шварценбах²⁹) или «a» и «b» (Арланд — Чатт — Девис³⁰), что подчеркнул сам Пирсон^{4, 5}, а также в монографиях^{31, 32} и обзора^{10, 33}, подход к оценке мягкости и жесткости оснований дал Шварценбах^{34, 35}; 3) преимущественное координирование ЖК с ЖО и МК с МО — давно известное химикам положение о преобладании преимущественно электростатического или ковалентного взаимодействия в отдельных реакциях кислотно-основного (в том числе и донорно-акцепторного¹³) типа. На это обстоятельст-

во, вытекающее из классических поляризационных представлений координационной химии, указано в монографиях³⁶⁻³⁸ и оригинальных работах^{13, 39}. Здесь же небезынтересно отметить, что в статье 1962 г. Хадсон⁴⁰ прямо указывает, что способные поляризоваться ионы имеют склонность реагировать с поляризуемыми центрами, в то время как неполяризуемые ионы реагируют с заряженными неполяризуемыми центрами».

Вместе с тем эти опробированные на многочисленных примерах^{1-25, 30-38, 41}, известные и понятные химикам положения часто не учитывались и не учитывались до сих пор при рассмотрении ряда общих и специфических проблем органической, неорганической, элементоорганической и координационной химии.

В этой связи следует признать безусловную полезность принципа ЖМКО в отдельных корреляциях и обобщении большого количества экспериментальных фактов, касающихся прежде всего устойчивости и реакционной способности неорганических, органических, элементоорганических и координационных соединений. Подтверждением изложенного является тот факт, что формулировка принципа ЖМКО^{1, 2} и его усиленная пропаганда³⁻⁷ явились импульсом для обсуждения вопросов устойчивости координационных^{5-7, 13} и органических^{4, 6, 14-16} соединений, их реакционной способности^{4, 8, 14, 17, 24}, и проблемы электроотрицательности^{18, 19}, а также учета природы атакующего агента при квантовохимических оценках реакционной способности²⁰.

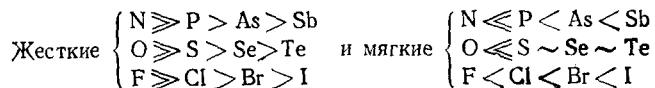
В предлагаемом обзоре сделана попытка применить принцип ЖМКО при обсуждении вопроса о локализации координационной связи в химии координационных соединений. Накопленный по этому вопросу огромный экспериментальный материал уже был предметом частичного рассмотрения^{7, 12, 24, 25, 33, 42}, но носил слишком узкий^{12, 42} или малообъективный³³ характер.

Из-за громадного материала, опубликованного по рассматриваемому вопросу, мы ограничились главным образом данными последних пяти лет.

II. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ПРИНЦИПА ЖЕСТКИХ И МЯГКИХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Пользуясь критериями жесткости и мягкости, Пирсон составил классификационные таблицы кислот и оснований¹⁻⁶. Несмотря на широкий охват кислот и оснований, удовлетворительную трактовку преимущественного течения реакций в том или ином направлении, классификация Пирсона во многом условна и не может быть применена в ряде случаев для объяснения реакционной способности координационных, органических и элементоорганических соединений.

Найденные на основании существующих классификаций^{4, 29, 30} последовательности устойчивости комплексов с донорными атомами:



справедливы лишь без учета электронных и стерических факторов в молекулах¹⁴, которые могут существенным образом изменить «мягкость» или «жесткость» как кислоты, так и основания. На это обстоятельство неоднократно^{7, 10, 31, 32} указывали при оценке рядов устойчивости комплексов с применением классификации Арланда — Чатта — Девиса³⁰; безусловно справедливы эти замечания и для классификационных таб-

лиц Пирсона. Особенno важен при оценках «жесткости» и «мягкости» кислот и оснований учет электронных и симбиотических эффектов^{4, 7, 43}, которые могут «переводить» кислоты и основания, особенно промежуточные, из одной классификационной категории в другую (МК—ПК—ЖК или МО—ПО—ЖО). Немало ценного материала для понимания условности подобного рода делений в органической химии содержит статья Несмеянова и Кабачника⁴¹ и обзоры Гомпера⁴⁴ и Шевелева¹⁴, а в элементоорганической химии работы Соколова^{24, 45}.

Важную роль при оценках «жесткости» и «мягкости» следует отводить конкретным условиям проведения реакций, влиянию природы растворителя^{4, 14, 40}.

Особенно показательны, на наш взгляд, в этом отношении «жесткость» протона и «мягкость» метилкатиона (CH_3^+). Весь приведенный Пирсоном материал⁴, казалось бы, позволяет согласиться с его выводом о большей «мягкости» метилкатаиона по сравнению с протоном. Однако данные, полученные при изучении сродства протона и метильных катионов к различным основаниям в газовой фазе, позволяют считать их одинаково «жесткими»¹³.

Таким образом, классификация Пирсона, как ранее предложенные классификационные построения (Чатт, Шварценбах)^{29, 30}, являются весьма приближенными и пользоваться ими надо с известной осторожностью.

В этой связи представляется более правильной классификация Яцимирского, основанная на деления кислот и оснований по типам образуемых ими связей¹³.

ТАБЛИЦА 1

Классификация кислот и оснований по Яцимирскому¹³

№№	Группы	Кислоты	Основания
1	Ионные	$\text{Cs}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+$	BR_4^-
2	σ -Акцепторные кислоты, σ -донорные основания	$\text{H}^+, \text{CH}_3^+, \text{CR}_3^+, \text{BR}_3$	$\text{H}^-, \text{CH}_3^-, \text{NR}_3, \text{NH}_3$
3	Сильные σ -акцепторы и доноры; слабые π -акцепторы и доноры	$\text{Li}^+, \text{Be}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}$ $\text{Sc}^{3+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Hf}^{4+}$	$\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}, \text{OR}^-$ $\text{RCOO}^-, \text{XO}_n^{2-}, \text{F}^-$
4	Сильные σ , π -акцепторы; сильные σ , π -доноры	$\text{Tl}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$ $\text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Tl}^{3+}$	$\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{S}^{2-}$ $\text{RS}^-, \text{R}_2\text{S}$
5	τ -Акцепторы; π -доноры	$\text{Fe}^{n+}, \text{Co}^{n+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{n+}$ $\text{Ag}^+, \text{Cd}^{2+}, \text{Pt}^{II}, \text{Pd}^{2+}$	—
6	τ -Доноры; π -акцепторы	—	$\text{CO}, \text{CN}^-, \text{C}_6\text{H}_5^-$ $\text{CNS}^-, \text{R}_3\text{P}$

Не имея возможности подробно охарактеризовать каждую из приведенных в табл. 1 групп, укажем, что группы 2 и 3 являются жесткими (1 попадает в разряд кислотно-основных реакций с чисто электростатическим взаимодействием^{13, 26}); группы 4—6 объединяют мягкие кислоты и основания.

Преимущества классификации Яцимирского мы видим не только в более строгом подходе при ее построении к природе кислотно-основного взаимодействия, но и в вытекающем из нее более правильном расположении катионов и анионов по классификационным группам. Эти соображения касаются прежде всего попавших в одну группу $\text{H}^+, \text{CH}_3^+, \text{CR}_3^+$

жестких катионов, раздельного отнесения Al^{3+} и Sc^{3+} — к жестким (группа 3), а Ga^{3+} и In^{3+} — к мягким (группа 4) катионам. Ниже будет показано, что в большинстве случаев справедливо отнесение к мягким и всех катионов, включенных в группу 5. Вместе с тем отнесение четырехвалентных циркония и гафния к жестким катионам (группа 3) не всегда оправдано, и в этом случае необходимо учитывать симбиотический эффект анионов^{4, 7, 43}.

Дано квантовохимическое обоснование принципа ЖМКО^{5, 46, 47} с использованием математического аппарата простой теории возмущения⁴⁸. Этот подход слишком узок и страдает рядом недостатков^{20, 49}. Однако рассмотрение их лежит за пределами настоящего обзора.

III. ЛОКАЛИЗАЦИЯ КООРДИНАЦИОННОЙ СВЯЗИ В СИСТЕМАХ С НЕСКОЛЬКИМИ ДОНОРНЫМИ ЦЕНТРАМИ: КОНКУРЕНТНАЯ КООРДИНАЦИЯ

При обсуждении проблемы конкурентной координации следует различать несопряженные и сопряженные системы. К первым из них относятся насыщенные молекулы (или соединения с изолированными кратными связями), реакционные центры которых отделены друг от друга по крайней мере одним атомом с насыщенной валентностью. Во втором типе соединений донорные центры связаны в единую мезомерную систему (амбидентные соединения⁵⁰)*. С теоретической точки зрения такое разделение основано на важном различии между локализованными и делокализованными орбиталями.

1. Экспериментальные методы решения проблемы конкурентной координации

Прямыми и наиболее надежным методом установления места локализации координационной связи, как и целиком структуры комплексов, является рентгеноструктурный анализ. Его неоднократно применяли для расшифровки структур молекул с различными потенциально возможными донорными центрами: комплексных соединений псевдогалогенидов (NCX ; $\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$)^{12, 51, 52}, мочевины^{33, 53} и тиомочевины^{54–56}, диметилсульфоксида⁵⁷, морфолина⁵⁸, тиокарбазида^{59, 60}, тиоацетамида⁶¹ и ряда других комплексов^{10, 33}. Однако трудоемкость рентгеноструктурного анализа ограничивает возможность его широкого применения.

Основная масса исследований в этой области выполнена спектроскопическими методами, среди которых первое место занимает колебательная спектроскопия^{62–74}. Возможности ее применения в координационной химии достаточно полно обсуждены в известных монографиях^{9, 38, 42, 68, 69} и поэтому не нуждаются в специальном рассмотрении. Отметим лишь, что при использовании ИК-спектроскопии следует с большой осторожностью подходить к оценкам ряда частот колебаний лигандов, по смещению которых при координационном взаимодействии делаются выводы о способе локализации связи. Наиболее точные сведения в этом отношении дают исследования, содержащие расчетные данные по ИК-спектрам молекул^{69, 70}. Определенные перспективы при исследовании способа координации, на наш взгляд, имеет низкочастотная ИК-спектроскопия^{71–74}, дающая возможность непосредственно определять тип $\text{M}-\text{X}$ -связей (X — донорный атом)⁷³.

* В обзоре³³ авторы при определении амбидентных лигандов не всегда учитывают необходимость сопряжения реакционных центров. Поэтому среди рассмотренных ими амбидентных соединений имеются и несопряженные системы, например 1,4-тиоксан.

Среди других методов следует отметить электронную спектроскопию. Сравнение теоретически предсказанного поведения лиганда при координационном взаимодействии по разным донорным атомам с экспериментально полученным спектром дает достаточно надежную аргументацию для определения места локализации связи. В этом отношении показательна серия работ⁷⁵⁻⁷⁹. Известны и другие подходы к использованию данных электронных спектров для решения проблемы конкурентной координации^{33, 78}.

С развитием ЯМР-спектроскопии, видимо, и этот метод найдет широкое применение в рассматриваемой области координационной химии. Пока же использование его ограничено (см., например, 17, 62, 63, 71).

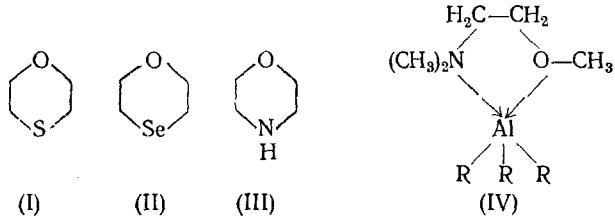
Современный квантовохимический метод дает определенную информацию при количественных оценках электронного распределения в молекулах и поэтому может быть использована для предсказания направления атаки в системах с несколькими донорными центрами. Хотя работ, выполненных с применением квантовохимических расчетов, в рассматриваемой области пока мало^{12, 52, 80-84}, они позволяют считать, что координационная связь локализуется обычно на донорном атоме с наибольшим отрицательным π -электронным зарядом.

В заключение отметим, что наилучшие результаты можно получить при использовании совокупности методов *, в том числе и синтетических^{75, 80}.

2. Несопряженные системы

Имеющиеся в литературе данные позволяют показать, что локализация координационной связи в несопряженных системах в основном следует требованиям принципа ЖМКО с учетом гибридного состояния донорных атомов и стерических факторов.

1,4-Тиоксан (I) и его селенсодержащий аналог (II) являются, пожалуй, самыми удачными моделями для обсуждения конкурентной координации с точки зрения принципа ЖМКО:



Соединения (I, II) содержат изолированные друг от друга атомы, принадлежащие к одной группе периодической системы Д. И. Менделеева, и поэтому, согласно принципу ЖМКО, при взаимодействии их с жесткими кислотами координационная связь должна предпочтительно локализоваться на атоме кислорода (жесткий центр), а с мягкими кислотами — на атомах серы (I) или селена (II) (мягкие донорные атомы). Эксперимент подтверждает эти соображения.

Впервые вопрос о возможности различного способа локализации координационной связи (по атомам кислорода или серы) тиоксана был поставлен в работе⁸⁶. Авторы установили, что в комплексах с $CuCl_2$, $HgCl_2$ и $PtCl_2$ 1,4-тиоксан является монодентатным лигандом (лишь один из донорных атомов участвует в координационном взаимодействии).

* Обнадеживает и применение в этой области мессбауэровской спектроскопии^{64, 85}.

вии). Позже в серии работ^{17, 87–93} показано, что жесткие кислоты AlX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) * и BF_3 связываются с жестким нуклеофильным центром — кислородом, а более мягкие галогениды переходных металлов, находящиеся в высшей степени окисления **, с мягкими атомами серы и селена. С атомом серы (I) связаны также соли Pt, Pd, Rh⁹³ и Hg^{92, 94}. Рассмотренные исследования выполнены преимущественно ИК- и ЯМР-спектроскопическими методами^{62, 87–93} и надежность выводов может вызвать определенные возражения в связи с малой характеристичностью частот C—X—C-связей ($X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$), по поведению которых при координационном взаимодействии сделаны основные заключения. В этом отношении выгодно отличается работа⁹⁴, где координация атомов ртути и серы доказана на основании изучения строения комплекса $\text{HgCl}_2 \cdot \text{I}_2$ рентгеноструктурным анализом.

Морфолин (III) содержит одинаково гибридизованные атомы кислорода и азота, первый из которых, будучи более электроотрицательным⁹⁵, является поэтому более жестким по сравнению с аминным азотом.

И в этом случае локализация координационной связи согласуется с выводами ЖМКО: мягкие (AgI)⁵⁸ и промежуточные (соли ряда двухвалентных^{96, 97} и трехвалентных⁹⁸ металлов) кислоты связываются с атомом азота. Лишь в случае $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ удается получить комплекс состава $2\text{Al}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{III}$, при образовании которого в координационное взаимодействие вступают оба центра⁹⁹. Видимо, на атоме кислорода должна быть локализована связь и в Pt-комплексах морфолина¹⁰⁰. Однаково гибридизированные атомы кислорода и азота содержит и α -диметиламино- β -метоксиэтан, образующий с $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ циклическую структуру (IV)¹⁰¹. Однако в этом случае трудно оценить конкурентное взаимодействие атомов кислорода и азота как из-за ограниченного подбора акцептора, так и из-за выигрыша в энергии, наблюдающегося обычно при образовании циклических структур типа (IV). Последнее обстоятельство всегда надо иметь в виду при исследовании конкурентной координации в лигандах, донорные центры которых могут участвовать в образовании металлоциклов.

Особенно полезным кажется такой подход при изучении координационных возможностей аминокислот и их эфиров. Эти соединения являются удачными моделями для сравнения координационных возможностей sp^3 -гибридизованного азота (аминогруппа) и кислородного атома, находящегося в sp^2 -гибридном состоянии (карбонильная группа). На основании вышеизложенных соображений аминный азот можно считать более мягким донорным центром, чем карбонильный кислород. Подтверждением этой мысли является тот факт, что в комплексах α - и γ -аминокислот (AH) типа $[(\text{AH})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, как и комплексных соединений глицина (GlyH)— $\text{Pt}(\text{GlyH})_2\text{Cl}_2$, мягкая кислота PtCl_2 связана с аминным азотом^{102, 103}. Аналогично сложные эфиры α -аминокислот могут реагировать с солями сравнительно мягких двухвалентных металлов как монодентатные лиганды, в которых осуществляется преимущественно M—N-связь (лишь в случае метил-L-триптофана наблюдается координация по C=O-группе)¹⁰⁴. Однако в большинстве случаев^{105–107} аминокислоты являются бидентатными лигандами и образуют циклические внутрикомплексные соединения.

* В обзоре³³ AlX_3 ошибочно включен в группу кислот, связывающихся с S-атомом тиоксана.

** Мягкость такого рода катионов связана не только с высшей степенью окисления металлов, но и с симбиотическим эффектом X-анионов. В частности, TiCl_4 образует более устойчивые комплексы с диалкилсульфидами, чем с простыми эфирами⁸⁸, т. е. является по классификации ЖМКО мягкой кислотой.

Такие же циклические структуры возникают при координационном взаимодействии тио- и селеносемикарбозидов^{108, 109} с солями металлов, хотя есть указания, что сравнительно мягкие кислоты связываются преимущественно с более мягкими атомами серы и селена^{110*, 111}.

Аминонитрилы общей формулы $R_2N(CH_2)_nCN$ имеют два донорных центра: sp^3 - и sp -гибридизированные атомы азота. Если учесть, что электроотрицательность, во многом определяющая жесткость нуклеофилов⁴, возрастает с увеличением π -характера гибридных орбит атомов азота^{95, 112}, то следует считать атом азота нитрильной группы более жестким донором по сравнению с аминным азотом. В этой связи и в согласии с принципом ЖМКО можно ожидать, что жесткие кислоты будут связываться преимущественно с жестким нитрильным азотом, а мягкие — с атомом азота аминогруппы. Экспериментальные данные находятся в согласии с этими соображениями. В случае жесткого BCl_3 наблюдается¹¹³ повышение частот колебаний нитрильной группы аминонитрила ($R=C_2H_5$, $n=1$), свидетельствующее о локализации координационной связи на нитрильном азоте^{114–116}. Для сравнительно мягких MX_4 ($M=Sn$, Ti , Zr ; $X=Cl$, Br) комплексообразование протекает без участия нитрильной группы¹¹⁸. Однако при $n=2$, 3 и MX_4 образуются циклические структуры, и в координационном взаимодействии участвуют оба донорных атома азота аминонитрила¹¹².

Не только отдельные атомы, но и π -связи непредельных углеводородов могут функционировать как мягкие донорные центры. К системам с подобного типа донорными центрами относятся аллиламины^{117–120}, а также аминоалленовые и аминоацетиленовые углеводороды¹²¹.

В зависимости от условий реакций аллиламин может выступать как моно- или бидентатный лиганд. В первом случае, как и следовало ожидать, $PtCl_2$ связывается с π -связью этиленовой группы¹¹⁹, являющейся более мягким центром, во втором — с обоими донорными центрами с образованием димерных мостиковых^{117, 118} или мономерных циклических^{119, 120} структур. Последние характерны и для комплексов двухвалентных никеля, кобальта, марганца, меди, железа, цинка, кадмия, трехвалентных железа и хрома, церия и празеодима с аминоалленовыми, аминоэтиленовыми и аминоацетиленовыми лигандами¹²¹.

3. Системы с сопряженными связями (амбидентные лиганды)

Рассмотрение конкурентной координации в соединениях с сопряженными донорными центрами имеет большое значение не только из-за указанного выше своеобразия реакционной способности амбидентных систем, но и потому, что охватывает чрезвычайно важный для координационной химии случай «солевой»¹²² или «структурной»¹²³ изомерии **.

С точки зрения принципа ЖМКО обсуждение вопроса о локализации координационной связи в сопряженных системах с несколькими донорными центрами представляет особый интерес, так как нуклеофильные атомы в амбидентных соединениях под действием главным образом электронных эффектов становятся более жесткими или более мягкими, чем в изолированных лигандах или рассмотренных выше несопряженных системах.

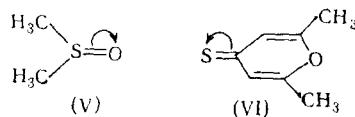
* В этой работе указано, что способ координации тиосемикарбозида определяется отнесением металлов к чаттовским классам «а» и «б».

** В последнее время в зарубежной литературе этот вид изомерии называют «связево́й» (linkage isomerism)^{5, 124}, хотя в это понятие в отечественной координационной химии вкладывается иной смысл¹²⁵.

а. Амбидентные лиганды с донорными атомами, принадлежащими к одной группе периодической системы Д. И. Менделеева

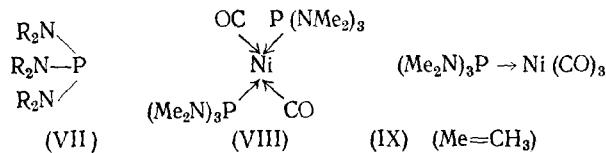
Атомы кислорода и серы (селена). В сопряженных системах, содержащих жесткие атомы кислорода и мягкие атомы серы и селена, локализация координационной связи осуществляется в основном согласно требованиям концепции ЖМКО: для типичных^{1, 25} мягких кислот (Pt, Pd, Rh, Hg) наблюдается связь с атомами серы и селена, для более жестких (Al, Th) — с атомом кислорода^{10, 33}. Однако в случае промежуточных кислот (солей двухвалентных металлов, карбонилов металлов) в образовании координационной связи принимает участие преимущественно³³ атом кислорода, хотя наблюдается и связь с атомом серы. Так, не только иридий^{126, 127}, палладий¹²⁸, платина¹²⁹, родий¹³⁰, но и кобальт^{28, 131} образуют связи с атомом серы сульфитного аниона. Связь с атомом серы устанавливается для большинства металлов^{33, 132, 133} и их карбонилов¹³⁴ в комплексных соединениях двуокиси серы, а также сульфонов и сульфонилхлоридов³³. Жесткий же AlCl₃ образует с последним лигандром комплекс со связью Al—O¹³⁵.

Особенно много информации имеется относительно локализации координационной связи в комплексных соединениях сульфоксидов. В случае диметилсульфоксида (ДМСО—V) промежуточные и жесткие катионы^{10, 28, 136–143}, металлоорганические производные^{144–147} и даже карбонилы металлов¹⁴⁸ связываются с атомом кислорода. Однако мягкие кислоты, в согласии с принципом ЖМКО, координируются по атому серы^{33, 149–156}. Для ДМСО выводы о способе координации не вызывают сомнения не только из-за надежности в отнесении частот S=O-группы⁶⁸, но и в связи с тем, что выводы во многих случаях сделаны на основании данных рентгеноструктурных исследований^{144, 157–159}. Для диметилселеноксида описаны только комплексные соединения со связью M—O^{10, 33}:

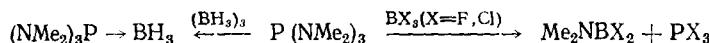


Различия в координационном поведении сульфоксидов (по сравнению с рассмотренными в предыдущем разделе тиоксаном и селеноксаном) объясняются, видимо, мезомерным эффектом, увеличивающим «мягкость» кислородного атома. Аналогичный эффект можно наблюдать относительно атома серы в 2,6-диметил-4-тиопироне (VI), для которого описаны комплексы с M—S-связью¹⁶⁰.

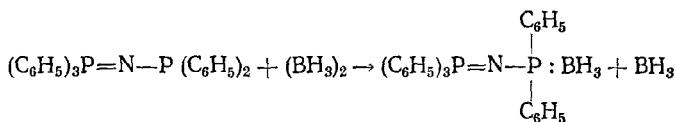
Атомы азота и фосфора. Весьма чувствительными к «жесткости» и «мягкости» кислот являются три-(N,N-диалкиламино)fosфины (VII) — амбидентные системы, содержащие трехвалентные донорные атомы азота и фосфора:



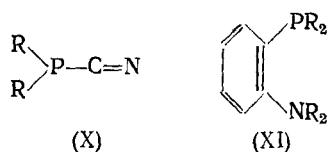
Мягкие HgI₂, CdI₂¹⁶¹ и BH₃^{162, 163} образуют с аминофосфитами аддукты со связью M—P, в то время как более жесткие BR₃, BCl₃, BF₃¹⁶³ и PCl₃¹⁶⁴ атакуют атом азота, разрывая связь P—N:



Молекулярные комплексы с участием «мягкого» атома фосфора образуются¹⁶¹ и при взаимодействии амидофосфинов с $\text{Ni}(\text{CO}_4)$ — **VIII**, **IX**. Мягкий диборан присоединяется по атому фосфора и в N-дифенилфосфинотрифенилфосфазенах¹⁶⁵:



Видимо, по атому фосфора протекает координационное взаимодействие AlX_3 ($\text{X}=\text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$) с цианидами трехвалентного фосфора (X)¹⁶⁶. Интересными амбидентными системами являются диалкил-(*o*-диалкилфосфинофенил) амины (**XI**)¹⁶⁷.



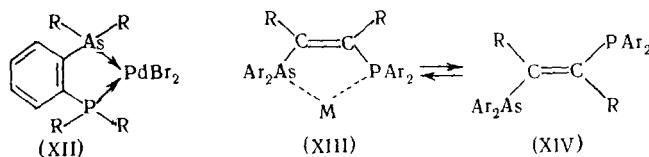
где $\text{R} = \text{Alk}, \text{Ar}$.

Однако комплексообразование в ряду этого типа лигандов пока не изучено.

Здесь же отметим исключительно высокую донорную активность, проявляемую трехвалентным фосфором в амбидентных системах, содержащих атомы фосфора и азота, при взаимодействии с галогенами^{165, 168}, $\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ¹⁶⁵ и другими реагентами^{165, 170, 171}.

Пятивалентный атом фосфора практически лишен донорных свойств и его производные являются достаточно активными акцепторами^{169, 172}. Так, PF_5 более сильная кислота Льюиса, чем одна из самых жестких кислот — BF_3 ¹⁷³. В согласии с этим положением амбидентные системы, содержащие пятивалентный фосфор и азот, являются монодентатными лигандами, в которых при координационном взаимодействии образуются комплексы исключительно с $\text{M}-\text{N}$ -связью. К подобным координационным соединениям могут быть отнесены комплексы фосфазенов¹⁷⁴.

Атомы фосфора и мышьяка. Диалкил-(*o*-диалкилфосфинофенил) арсины — амбидентные системы, содержащие донорные атомы фосфора и мышьяка, образуют с мягким PdBr_2 циклические структуры (**XII**)¹⁷⁵:



По-видимому, подобные металлоциклы должны быть характерны и для *цикло*-изомеров этиленовых производных (**XIII**)¹⁷⁶, однако при *транс*-расположении донорных центров в амбидентной системе (**XIV**), как и мета-(пара)-замещенных (**XII**), весьма вероятным кажется раздельное протекание реакции по атому фосфора и мышьяка¹⁷⁷. Еще более характерной преимущественная координация должна быть для аналогичных производных с атомами азота и фосфора и особенно азота и мышьяка¹⁷⁷.

6. Сопряженные системы с донорными атомами (элементами V и VI групп)

Атомы азота и кислорода (серы, селена). Простейшими амбидентными системами, содержащими атомы N и O, являются NO⁻ и NO₂⁻ группы.

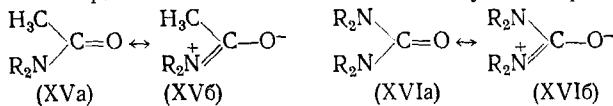
В нитрозильных комплексах осуществляется исключительно связь с атомом азота^{33, 38}. Этот вывод первоначально основывался главным образом на данных ИК-спектроскопии, а в последнее время был подтвержден для ряда комплексов рентгеноструктурными исследованиями^{33, 178}.

Для нитритного иона, при исследовании комплексных соединений которого была открыта¹⁷⁹ «солевая» изомерия^{33, 36, 180}, известны два типа комплексов: нитрокомплексы, в которых металл связан с атомом азота, и нитритокомплексы — с атомом кислорода (в последнем случае возможны и циклические структуры)³³. Большинство жестких и мягких металлов образуют нитрокомплексы, и лишь для некоторых весьма своеобразных соединений [Ni(NO₂)₂L]₂, K₃Cu(NO₂)₅, K₄Ni(NO₂)₆ и др. наблюдается образование нитритокомплексов²⁸. Для обоих рассматриваемых ионов место локализации координационной связи не зависит от «жесткости» или «мягкости» катионов, а в большей степени определяется лигандным окружением. Так, для комплексов типа ML_x(NO₂)₂ (L = аммиак, этилендиамин, пиридин и его 2-аминопроизводные) характерны нитрокомплексы, но для 1,2-дифенилендиамина известны и нитритокомплексы³³.

Близкая ситуация складывается и для цианатокомплексов^{33, 52}. Показано⁵², что все известные к настоящему времени цианатные комплексы по способу координации NCO⁻-аниона можно разделить на четыре группы: в первой NCO⁻ координирован по атому азота (изоцианаты), во второй — по атому кислорода (цианаты); в третью группу входят соединения с изоцианатными мостиками типа $\begin{array}{c} M \\ | \\ \text{NCO} \\ | \\ M \end{array}$, к четвертой относятся соединения, в которых NCO-группа играет роль внешнесферных ионов. Структура M—NCO обнаружена для Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}, Cd^{II}, Ag^I, Pb^{II}, In^{III} в соединениях типа M(NCO)_nML (L = пиридин, 2-амино-пиридин, 2,2'- или 4,4'-дипиридили, 1,10-фенантролин и уротропин). Та же структура характерна для типичных мягких катионов — Pt^{II} и Pd^{II}. Также по атому азота, но с образованием мостиковых структур (третья группа) взаимодействует NCO-группа с «мягкими» Hg, Ag, Cd, Cu.

Вторая группа соединений с M—O-связью насчитывает лишь несколько комплексов с Hg^{II}, Mo^{VI}, Re^{IV}, Re^V. Преимущественная координация по атому азота, четко доказанная систематическими ИК-спектроскопическими^{52, 69, 74} и рентгеноструктурными⁵² исследованиями, согласуется с большим π-электронным зарядом на атоме азота цианатного аниона^{181–183}.

Иная картина наблюдается в случае амидов монокарбоновых кислот (XV), которые выступают как преимущественно монодентатные лиганды с локализацией координационной связи по атому кислорода³³:

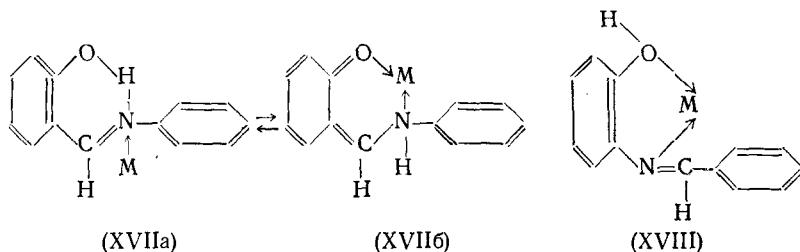


Указанная координация, объясняющаяся¹⁸⁴ увеличением электронной плотности на атоме кислорода вследствие мезомерного эффекта, сопряжения (XVb), характерна для солей металлов групп I^{185, 186}, III—V^{9, 33, 184, 187–193}, UO₂⁺-катиона^{194–197}, некоторых двухвалентных металлов^{198–203} и мягких Pt^{II} и Pd^{II}³³. Эта координация достаточно убедительно доказа-

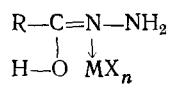
на на основании ИК-спектров (понижение частоты валентных колебаний амидных полос²⁰⁴), а также вытекает из данных рентгеноструктурного анализа^{12, 52} и спектров ЯМР¹⁸⁴. Аналогично протекает координационное взаимодействие MX_n с аминоацетофеном²⁰⁵ и N,N-диметиламино-производных ненасыщенных ароматических кетонов²⁰⁶. Вместе с тем в отдельных работах высказываются мнения о возможности образования комплексов по атому азота²⁰⁷, мостиковой N—M—O-связи³³ и даже водорода, находящегося при карбонильном углероде диметилформамида^{208, 209}. Указанные предположения и особенно последнее кажутся мало оправданным.

Более строго доказана возможность участия в координационном взаимодействии атомов азота и кислорода у мочевины и ее N-производных. Стало общепринятым^{38, 42, 68}, что при координации по атому азота мочевина имеет структуру (XVIIa), а координация по атому кислорода вызвана мезомерным эффектом сопряжения (XVIIb). Для этого соединения, казалось бы, возможно успешно применить принцип ЖМКО, чтобы объяснить локализацию координационной связи «мягких» Pd и Pt по атому азота³³, а «жестких» — по атому кислорода^{33, 38, 42, 203, 210–223}. Однако обнаруженная²²⁴ координация «жесткого» BF_3 по атому азота N-алкил(арил)замещенных мочевины показывает, что в этом случае концепцию ЖМКО надо применять с большой осторожностью *.

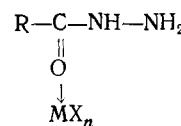
Среди других лигандов, содержащих атомы азота и кислорода, следует отметить α -оксиазометины (XVII, XVIII):



Для комплексных соединений (XVIIa—XVIII) с MX_x ($M=M^I, M^{\text{II}}$, $M^{\text{III}}, M^{\text{IV}}, M^{\text{V}}$, $X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) помимо структур, в которых металл связан с атомом азота (XVIIa, XVIII)^{225–234}, вполне оправданной кажется реализация и хиноидной конфигурации (XVIIb), где металл связан с атомами кислорода и азота^{235, 236}. Не противоречат высказанным соображениям и данные, полученные при изучении строения комплексов галогенидов переходных металлов Cd и Zn с ацетил-(бензоил)гидразидами²³⁷. Однако приписываемая в этом случае комплексным соединениям «имидольная» (XIX), а не гидразидная (XX), структура требует дополнительных доказательств.



(XIX)

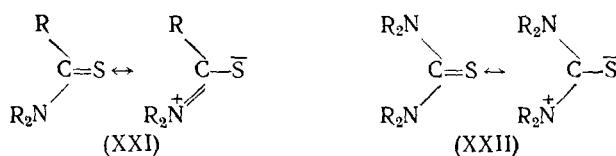


(XX)

В отличие от азот- и кислородсодержащих лигандов амбидентные системы с атомами азота и кислорода вступают в координационное взаимодействие в основном в согласии с принципом ЖМКО. Особенно пока-

* Сами авторы²²⁴ считают, что координация BF_3 по атому азота оправдана с точки зрения принципа ЖМКО большей его жесткостью по сравнению с атомом кислорода. Однако такое объяснение противоречит координации «мягких» Pt^{II} и Pd^{II} по атому азота мочевины³³.

зательно в этом отношении поведение тиоцианатного (роданидного) аниона. При взаимодействии с ним мягкие металлы (Pt, Pd, Ag, Au, Hg) всегда связываются с мягким атомом серы^{5, 12, 33, 52, 68}, а жесткие — с жестким нуклеофильным центром — атомом азота^{12, 33, 52, 238—242}. Указанная преимущественная координация* по атому азота или серы в роданидном анионе строго доказана ИК-спектроскопическими^{12, 28, 69, 243—245} и рентгеноструктурными исследованиями^{12, 33, 52} и неоднократно обсуждалась как классический пример конкурентной координации^{12, 33}. Вместе с тем считают доказанным, что с тиоамидами^{33, 246, 247} и тиомочевиной^{248—270} металлы независимо от их «жесткости» или «мягкости» образуют преимущественно комплексы со связью M—S. Видимо, как и в случае амидов и мочевины, реализация структур с сильно поляризованными C=S-связями (XXI—XXII) приводит к понижению электронной плотности на атоме азота и делает его малодоступным при координационном взаимодействии.



Однако высказываются мнения о связывании «мягких» [Pt^{II} и Pd^{II}] с атомом азота N-метилтиомочевины²⁷¹ и промежуточных (TiCl₄) кислот с атомом азота тиомочевины²⁷². Возможность участия атома серы тиомочевины в координационном взаимодействии с мягким Ag⁺-катионом вытекает и из статопотенциометрического исследования комплексов типа Ag⁺[(NH₂)₂CS]_n²⁷³. Не исключено, что с мягкими металлами (Pd, Hg) тиомочевина образует мостиковые структуры с одновременным участием в координации атомов азота и серы^{274, 275}.

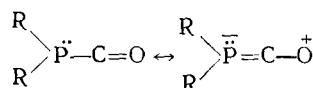
Локализация координационной связи и в случае лигандов, содержащих атомы азота и селена, следует принципу ЖМКО: металлы класса «а» (жесткие катионы) предпочитают жесткий атом азота, а класса «б» (мягкие катионы) — мягкий донорный центр — атом селена^{12, 33, 51, 52, 276}.

Благодаря многолетним систематическим исследованиям советских химиков^{12, 51, 52, 276} наиболее полные данные конкурентной координации атомов азота и селена получены на примере комплексов сelenоцианатного иона — NCSe⁻. Результаты, полученные методами ИК-спектроскопии^{52, 69, 276} и рентгенографии^{12, 52}, позволяют разделить²⁷⁶ сelenоцианатные комплексы на три группы: ионные сelenоцианаты, комплексные соединения, где металл связан с атомом азота или селена. Ионные сelenоцианаты образуют щелочные металлы, стронций, барий и таллий; комплексы по атому селена характерны для мягких катионов — Ag, Au, Hg и платиновых металлов^{33, 276}. Для всех остальных металлов наблюдается образование комплексов по атому азота^{12, 33, 276—283}. В качестве переходной группы металлов можно рассматривать кадмий, свинец и трехвалентный кобальт, которые способны образовывать комплексы по атому, как азота, так и селена^{74, 276, 281}. Имеется также группа биметаллических комплексов, в которых NCSe-анион является мостиковым^{74, 276}. Строение этих соединений также укладывается в рамки принципа ЖМКО: мягкие металлы образуют связь с селеном, а жесткие и промежуточные — с атомом азота. Так, в комплексном соединении CoHg(SeCN)₄ кобальт связан с атомом азота, а ртуть — с селеном; аналогичное производное свинца, очевидно, имеет такое же строение²⁷⁶.

* Не исключено и образование мостиковых структур, в которых тиоцианатный анион связан с атомами переходных металлов обоими донорными атомами^{12, 33}.

Как и следовало ожидать, в комплексах селеномочевины и ее NN-производных с мягкими металлами металл связан с атомом селена^{10, 184, 285}. Эта структура реализуется также и в случае смешанных комплексов трехвалентного кобальта типа $[Co(DH)_2Seu_2]X$ и $[Co(DH)_2(Seu) \cdot (ThiO)]X$, где DH — диметилглиоксим, Seu — селеномочевина, ThiO — тиомочевина, X — кислотные остатки^{221, 286}.

Атомы фосфора и кислорода (серы, селена). Как и в случае систем, содержащих атомы фосфора и азота, трехвалентный фосфор обладает более высокой донорной способностью, чем атом кислорода^{170, 171, 287}. Так, изучение ИК-спектров комплексных соединений галогенидов металлов с фосфидами монокарбоновых кислот (XXIII) показывает, что независимо от «жесткости» или «мягкости» кислот координационная связь локализуется на атоме фосфора (наблюдается повышение частот валентных колебаний $C=O$ -группы)²⁸⁷:



(XXIII)

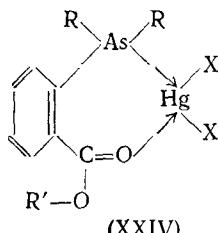
где $R = Alk, Ar, ArAlk$.

Этот результат, противоречащий принципу ЖМКО*, мог бы быть объяснен сопряжением карбонильной группы с d-орбиталами фосфора, которое приводит к появлению некоторого отрицательного заряда на атоме фосфора, положительного — на кислороде и понижению кратности $C=O$ -связи^{288, 289}. Однако против такого объяснения имеются серьезные возражения, свидетельствующие об отсутствии или незначительности P, π -сопряжения в системах с трехвалентным фосфором¹⁷¹.

В отличие от трехвалентного фосфора пятивалентный фосфор практически не обладает донорными свойствами и в системах с $\nearrow P=X$ ($X=O, S, Se$)-группами донорно-акцепторное взаимодействие протекает исключительно по X-атомам. Многочисленные литературные сведения о координации металлов с $POCl_3, PSCl_3, R_3P=O$ содержатся в работах^{172, 290}, а с $R_3P=Se$ в²⁹¹.

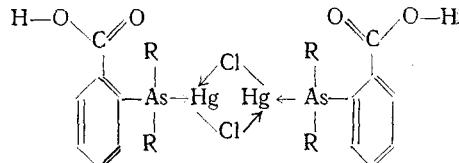
Атомы мышьяка и кислорода (серы). Имеется сравнительно мало данных для обсуждения вопроса о локализации координационной связи в амбидентных системах, содержащих в качестве донорных центров трехвалентный мышьяк и элементы VI группы.

Показано, что в комплексных HgX_2 ($X=Cl, Br, I$) с 2-карбоксифенилдиалкил(арил)арсином и его производными ртуть связана с атомом мышьяка и карбонильным кислородом (XXIV)²⁹²:



(XXIV)

где $R = CH_3, C_6H_5, C_7H_7$, $R' = H, CH_3$.



(XXV)

где $R = C_6H_5$.

* Следовало ожидать предпочтительной координации по атому кислорода, а не фосфора^{1, 4, 16}.

В случае 2-карбоксифенилдифениларсина предполагается образование димерной мостиковой структуры, в которой мягкий $HgCl_2$ образует связь только с мягким донорным центром — атомом мышьяка (XXV) ²⁹².

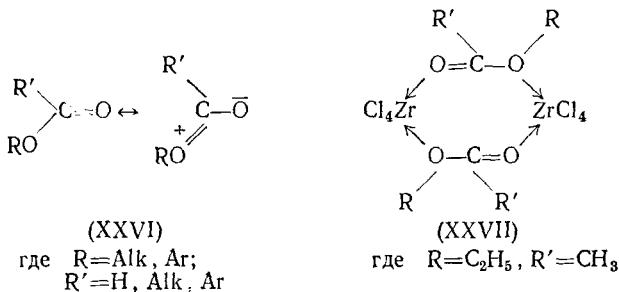
Как и пятивалентный фосфор, пятивалентный мышьяк лишен донорных свойств и поэтому в лигандах типа $R_3As=X$ ($R=Alk, Ar; X=O, S$) координационное взаимодействие протекает исключительно по X-донорному атому ^{290, 293-295}. Этот вывод подтвержден исследованиями комплексных соединений $R_3As=X \rightarrow MY_n$ в длинноволновой области ИК-спектра (в области $270-450 \text{ cm}^{-1}$ обнаружены колебания M-X-связей) ^{296, 297}.

в. Амбидентные системы с одинаковыми донорными атомами

Анализ литературных данных показывает, что даже для одинаковых донорных атомов, но подверженных в молекуле различным электронным и стерическим влияниям, следует ставить вопрос о конкурентной координации. Для таких нуклеофильных центров понятия «жесткости» и «мягкости», видимо, могут сохранить свое значение в смысле большей или меньшей доступности при координационной атаке электрофильными реагентами.

Вытекающее из теории Полинга положение об увеличении электроно-донорной способности нуклеофильных атомов с увеличением *p*-характера гибридных орбиталей ²⁹⁸⁻³⁰⁰, казалось бы, дает возможность предсказать возрастание преимущественной координации в направлении $sp < sp^2 < sp^3$ -гибридизованных донорных атомов. Однако это положение, видимо, справедливо лишь для изолированных или несопряженных систем. В случае же амбидентных соединений направление координационной атаки существенным образом зависит от распределения электронной плотности (величин π -электронных зарядов на нуклеофильных центрах), степени локализации электронов на донорных атомах и стерических факторов.

Атомы кислорода. Многочисленные исследования, проведенные с целью установления места локализации координационной связи в комплексах органических кислот и сложных эфиров с льюисовскими кислотами, свидетельствуют, что донорным атомом является кислород карбонильной группы ^{9, 16, 38, 42, 68}. Независимо от «жесткости» или «мягкости» кислот, объема и электронного эффекта заместителей (R и R') в ИК-спектрах комплексных соединений (XXVI) всегда наблюдается снижение частоты валентных колебаний карбонильной группы ³⁰¹⁻³⁰⁹, что является достаточно убедительным доказательством ^{33, 37} протекания реакций по карбонильному кислороду *:

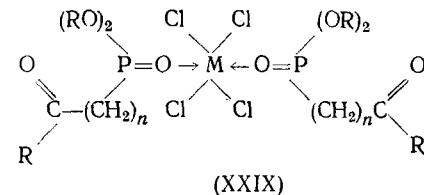
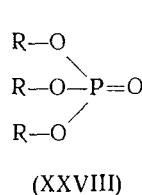


Такое направление координационной атаки (что противоречит Полингу ³¹¹) объясняется, по-видимому, σ, π -сопряжением XXVI, которое

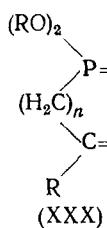
* В этой связи вряд ли можно согласиться с мнением авторов ³¹⁰ о меньшей способности к координации карбонильного кислорода по сравнению с гидроксильным в рассматриваемых ими сопряженных системах.

приводит к увеличению плотности электронов карбонильного кислорода в сложных эфирах по сравнению с альдегидным или кетонным и к уменьшению способности алcoxильного (спиртового) кислорода участвовать в координационном взаимодействии (по сравнению со спиртами и простыми эфирами).

Вместе с тем есть основания полагать, что в координационном взаимодействии может участвовать не только карбонильный, но и алcoxильный (спиртовый) кислород сложных эфиров и органических кислот. В этом случае в растворе образуются неплоские димеры (XXVII)³¹². Очевидно, в конденсированной фазе не исключена возможность образования координационных полимеров с участием алcoxильного и карбонильного кислородов. Поэтому надо подходить с известной осторожностью к выводам о локализации координационной связи, сделанным только на основании данных ИК-спектров. Весьма полезным для решения этого вопроса может оказаться метод дипольных моментов³¹³.

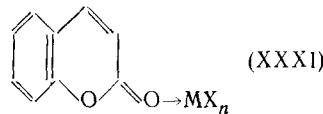


где $M=Sn, Ti$



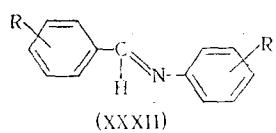
В комплексах алкилфосфатов координационная связь локализуется только на атоме кислорода фосфорильной группы (XXVIII)³¹⁴⁻³¹⁷, которая по донорной активности превосходит даже карбонильную группу, так как в комплексных соединениях α -кетофосфиновых кислот³¹⁸ и β -фосфонкарбонильных соединений³¹⁹ состава $MX_4 \cdot 2L$ координация протекает только через фосфорильный кислород (XXIX). В случае же комплексов состава $MX_4 \cdot L$ образуются циклические структуры (XXX), координационное взаимодействие в которых, в согласии с вышеизложенным, протекает по карбонильному и фосфорильному, но не по алcoxильному атомам кислорода^{318, 319}.

По карбонильному кислороду протекает комплексообразование галогенидов элементов III—V групп с кетопроизводными (XXXI)³²⁰:

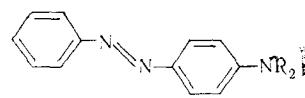


где $M=Ti, Sn, Zr, In, Ga, Nb; X=Cl, Br, I; n=3-5$

Атомы азота. Азометины (XXXII) и азосоединения (XXXIII), содержащие в ароматических ядрах амино- или диметиламиногруппу, являются удобными объектами для обсуждения вопроса о локализации координационной связи в амбидентных системах с sp^3 - и sp^2 -гибридизованными атомами азота:



- a. $R = p\text{-N}(\text{CH}_3)_2$; $R' = \text{H}$
 б. $R = m\text{-N}(\text{CH}_3)_2$; $R' = \text{H}$
 в. $R = \text{H}$; $R' = m\text{-N}(\text{CH}_3)_2$
 г. $R = \text{H}$; $R' = p\text{-N}(\text{CH}_3)_2$
 д. $R = R' = p\text{-N}(\text{CH}_3)_2$

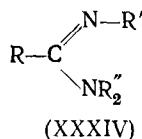


- а. $R = \text{H}$
 б. $R = \text{CH}_3$

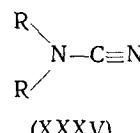
На основании данных ИК- и УФ-спектров и квантовохимических расчетов установлено, что комплексообразование (XXXII) с хлоридами элементов IV и V групп протекает по атому азота азометиновой группировки, который имеет максимальную величину π -электронного заряда⁸⁰.

Лишь в XXXIIв донорным центром является аминный азот⁸⁰, который образует и четвертичные соли⁷⁵. Ввиду малого отличия УФ-спектров аддуктов CuCl_2 , CoCl_2 и HgCl_2 с 4-аминоазобензолом (XXXIII, $R = \text{H}$) от спектров исходного азосоединения следует считать, что в них координационная связь локализуется на аминном азоте^{67, 76, 77}. Вместе с тем BF_3 , SnCl_4 и SbCl_5 образуют связи преимущественно с атомом азота азогруппы⁷⁷⁻⁷⁹.

Недавно показано, что и в амидинах (XXXIV) с sp^2 - и sp^3 -гибридизованными атомами азота при взаимодействии SnCl_4 ³²¹ и $\text{B}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ ³²² координационная связь локализована на атоме азота азометиновой группировки:



где $R = \text{H}$, Alk, Ar;
 $R' = R'' = \text{Ar}$



где $R = \text{H}$, Alk

Цианамид и его N,N-диалкилпроизводные (XXXV) являются простейшими амбидентными системами с sp^3 - и sp -гибридизованными атомами азота. Первый из них при взаимодействии с MX_4 ($M = \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Zr}; X = \text{Cl}, \text{Br}$) выступает как бидентатный лиганд, второй, однако, координируется по более жесткому азоту нитрильной группы³²³. Видимо, и в случае sp^3 - и sp -гибридизованных атомов азота направление координационной атаки определяется в основном величинами отрицательных π -электронных зарядов*, хотя и не исключено, что объемистые этильные заместители препятствуют локализации связи на аминном азоте³²⁵.

Таким образом, основным фактором, определяющим направление присоединения электрофильных агентов (кислот) в амбидентных системах с несколькими конкурирующими одинаковыми донорными атомами, является величина отрицательного π -электронного заряда. Этот вывод находится в прямой связи с принципом ЖМКО и известным положением о том, что наиболее нуклеофильным центром в молекуле является донорный атом с самым большим отрицательным потенциалом.

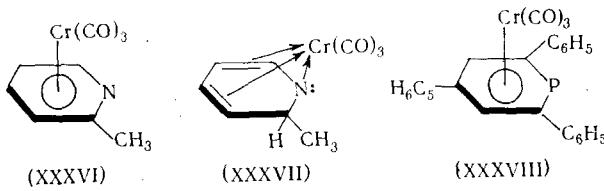
* sp -Гибридизованный нитрильный азот несет гораздо более высокий ($-0,279$), чем аминный азот ($-0,064$), отрицательный π -электронный заряд³²⁴.

г. Специфические амбидентные системы

Гетероароматические соединения. В пятичленных гетероциклах с одним гетероатомом (фуран, тиофен, сelenофен, пиррол), имеющих два потенциальных донорных центра — гетероатом и π -систему, координационное взаимодействие протекает в основном* при участии π -электронов^{9, 327–334}.

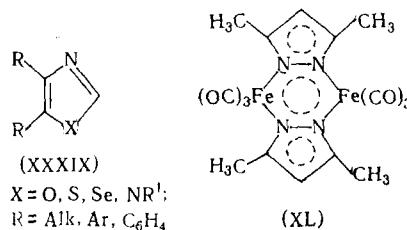
Этот вывод в настоящее время не вызывает сомнения: 1) синтезированы металлокарбонильные π -комплексы пиррола^{331, 334}, тиофена^{335, 336} и сelenофена³³⁶; 2) на основе π -системы пиррола получен азоферроцен^{332, 333}; 3) измерение дипольных моментов и исследование ИК-спектров комплексов тиофена и фурана с SnCl_4 свидетельствует о π -координационном взаимодействии^{9, 327–329}.

В отличие от пятичленных гетероциклов шестичленные гетероциклические азотсодержащие системы (пиридин, хинолин и многочисленные их производные) реагируют с солями металлов исключительно по атому азота^{337, 338}. Сообщение о синтезе хромтрикарбонильного π -комплекса пиридина (XXXVI)³³⁹ было опровергнуто³⁴⁰ самими же авторами**, которые показали, что π -комплекс³³⁹ является π, σ -производными гидрированного пиридинового кольца³⁴⁰, а в координационном взаимодействии принимает участие аминоолефиновая система (XXXVII). Интересно отметить, что подобную π, σ -связь приписывают и трикарбонилмарганцевому производному пиррола³⁴². Вместе с тем 2,4,6-трифенилфосфорин(фосфобензол — L) образует как σ -комплексные соединения состава $L(\text{CO})_5$ и $L(\text{CO})_4$, так и π -комплекс — $L(\text{CO})_3$ со структурой (XXXVIII)³⁴³.



Азолы (XXXIX)^{344, 345} — пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами, одним из которых является азот, и их ароматические аналоги,— при координационном взаимодействии ведут себя подобно шестичленным (пиридин), а не тиофеновым (фuranовым, пиррольным) гетероароматическим системам.

С солями металлов групп II^{346–349}, III^{350–353}, IV^{354–359}, V^{357–358}, металлоизоцианоизопропионатами группы III^{359, 360} и карбонилами группы VI^{361–363} азолсодержащие системы образуют в основном σ -комpleксы за счет атома азота азольного кольца.



* Имеется указание на возможность кватернизации атома серы тиофена³²⁶. Гидрированные пятичленные системы легко образуют σ -комплексы за счет гетероатома^{9, 327–330}.

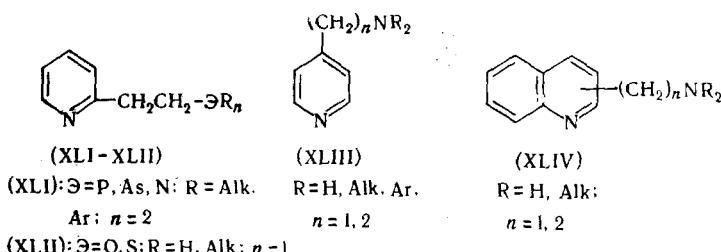
** Жаль, что эта ошибочная работа использована авторами монографии³⁴¹ как пример π -комплекса гетероциклического кольца.

Однако высказываются соображения об участии в координационном взаимодействии π -системы азольного кольца³⁶⁴ и пары электронов X-гетероатома³⁶⁵, что требует, на наш взгляд, дополнительной проверки. Свойства 3,5-диметилпиразольного комплекса карбонила железа могут быть объяснены не только с позиций π -комплексообразования, но и возможением димерной структуры (XL), подобной комплексам пиразола с BR_3 ³⁶⁶ и AlR_3 ^{359, 360}.

Предположения о возможности координации по X-гетероатому противоречат известному положению об отсутствии донорных свойств у sp^3 -гибридизованных O, S, Se, NR — атомов азолов^{344, 367}. Кроме того, на атоме азота практически целиком локализован отрицательный π -электронный заряд (X-атом заряжен положительно), который, как показано нами выше, является основным фактором, ответственным за локализацию координационной связи на конкурирующих гетероатомах амбидентной системы*.

Таким образом, согласно опубликованным данным, гетероароматические системы являются преимущественно монодентатными лигандами: пятичленные (пиррол, тиофен, фуран, сelenофен) — π -донорами, шестиличленные — азотистые и азолы — σ -донорами.

Производные гетероароматических систем. Несопряженные системы (XL—XLIV) образуют несколько типов комплексов^{368—374}.



Соли Ni^{II} , Co^{II} и Zn^{II} образуют с β -(дифенилфосфино)-этилпиридином-2 (XL, $\mathcal{E}=\text{P}$) циклические структуры с участием атомов азота и фосфора³⁶⁸. В случае же значительной разницы в жесткости (атомы азота и мышьяка), указанные соли взаимодействуют только с атомом азота, а «мягкие» галогениды одновалентной меди — с «мягким» атомом мышьяка³⁶⁹.

При рассмотрении комплексообразования в ряду 2-[β -окси(меркапто)этил]-пиридинов (XLII) отмечено³⁷⁰, что координационная связь со сравнительно мягкими MX_2 локализуется на азоте пиридинового кольца, а не на более жестких атомах кислорода и серы.

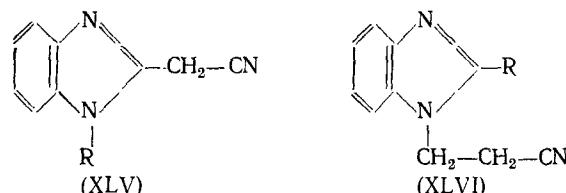
Для α -замещенных аминоэтилпиридина (XL, $\mathcal{E}=N$) считается возможным образование комплексов 3 типов: 1) с переходными металлами циклических соединений с участием обоих донорных центров^{371—374}; 2) с NiI_2 — только за счет азота аминогруппы³⁷¹; 3) в случае же тетрахлоридов металлов IV группы ($M=\text{Sn}, \text{Ti}; \text{Cl}, n=2$ ³⁷⁵), как и трихлорокиси ниobia³⁷⁶ с участием атома азота пиридинового кольца.

γ -Производные пиридина (хинолина) также образуют комплексы с MX_4 и NbOCl_3 по атому азота пиридинового (хинолинового) кольца^{357, 375, 376}. Эти результаты в общем согласуются с большей жесткостью MX_4 и NbOCl_3 по сравнению с NiI_2 (помимо большей мягкости самого металла¹³ здесь, видимо, действует симбиотический эффект^{4, 14} мягкого аниона).

* Высокий отрицательный σ -электронный заряд на атоме кислорода оксазола³⁶⁷ дает основание считать возможным протекание по нему координационного взаимодействия с «жесткими» катионами ($\text{BF}_3, \text{AlX}_3$).

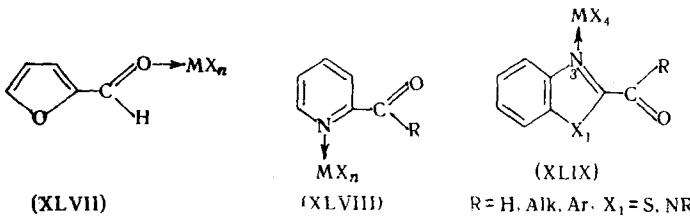
на иода). Однако следует заметить, что в работе³⁷¹ не исследовано ИК-спектроскопическое поведение пиридинового кольца и поэтому к ее результатам надо подходить с известной осторожностью.

В комплексах SnCl_4 и TiCl_4 с цианпроизводными бензазольного ряда (XLV, XLVI) координационное взаимодействие протекает, видимо, по более мягкому атому азота азольного цикла³⁷⁷:

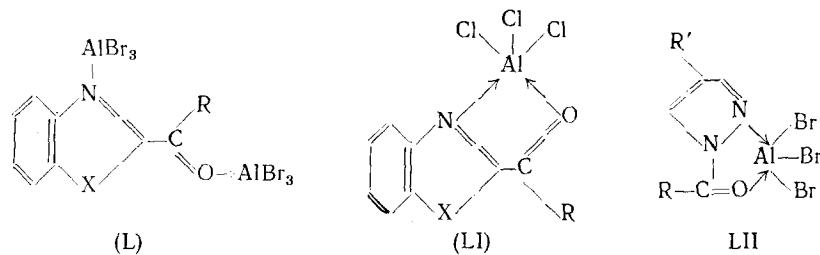


MX_n образуют с карбонилсодержащими производными пятичленных гетероароматических систем с одним гетероатомом комплексы по атому кислорода. Для фурфурола выделены устойчивые нейтральные комплексные соединения с MX_4 ^{378, 379}, в ИК-спектрах которых наблюдается значительное понижение частоты валентных колебаний карбонильной группы, свидетельствующее о локализации координационной связи на карбонильном кислороде (XLVII) ^{37, 68}.

Напротив, для пиридилкетонов (XLVIII)³⁸⁰ и карбонилазолов (XLIX)^{353, 377, 381}, содержащих донорные атомы азота и кислорода, характерно образование комплексов по атому азота:

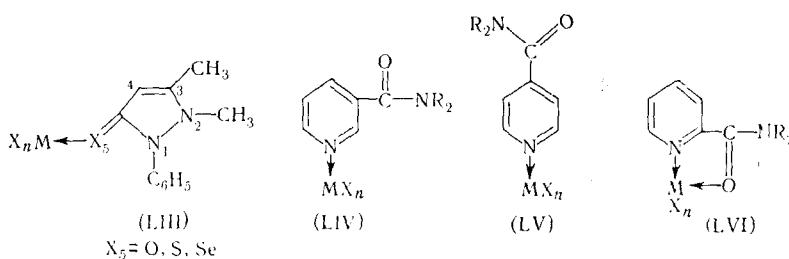


Лишь в случае AlX_3 ($X = \text{Cl}$, Br) и карбонилазолов координационное взаимодействие может протекать по обоим донорным центрам с образованием комплексов (L) состава $2\text{AlBr}_3 \cdot L$ или при подходящих стерических условиях — циклических соединений типов (LI, LII)^{83, 353, 356, 381}.

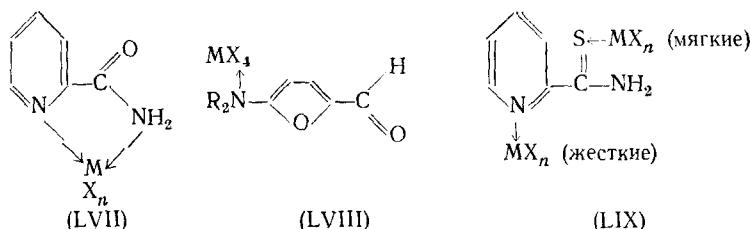


где $X = S$, NCH_3 ; $R = H$, CH_3 .

К азот- и кислородсодержащим амбидентным системам, казалось бы, можно отнести антипирин (LIII) и его производные. Однако локализация большого отрицательного π -электронного заряда на атоме кислорода^{81, 382-384} делает антипирин монодентатным лигандом, в котором независимо от типа MX_n координационное взаимодействие протекает исключительно по экзоциклическому атому кислорода^{81, 384-391}. Аналогично ведут себя тио- и селенопирины^{81, 389}.



Своеобразно протекает координационное взаимодействие MX_n с аминами и тиоамидами пиридинкарбоновых кислот. Амиды никотиновой (LIV) и изоникотиновой (LV) кислот образуют комплексы с преимущественной локализацией связи на атоме азота гетерокольца^{380, 392, 393}. В случае же амида николиновой кислоты, в зависимости от состава комплексов и свойств MX_n , реализуются циклические структуры, в которых комплексообразование протекает по пиридиновому азоту и карбонильному кислороду (LVI)³⁹⁴ или атому азота аминогруппы (LVII)³⁹⁵⁻³⁹⁷:



По аминному азоту, а не карбонильному кислороду, локализуется в основном координационная связь в комплексах тетрахлоридов элементов IV группы с 5-N-диалкиламинофурфуролами (LVIII) ³⁹⁹.

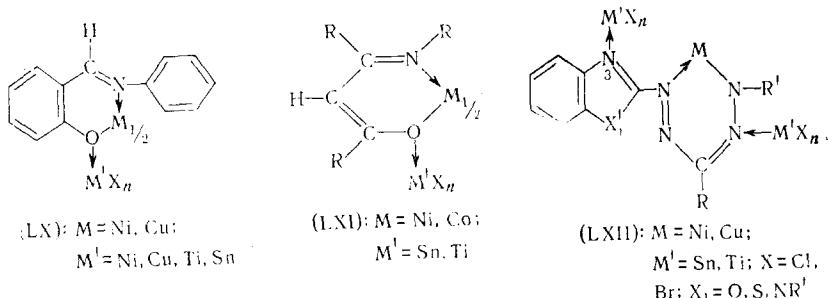
Если для амбидентных систем, содержащих атомы азота и кислорода, трудно предсказать направление координационной атаки *, то в случае тиоамидов пиридинкарбоновых кислот в согласии с принципом ЖМКО мягкие кислоты (Au, Ru, Os, Ag, Rh) атакуют «мягкую» серу, а более жесткие соли переходных металлов — атом азота (LIX) ⁴⁰⁰.

В ряду амино-⁸², 348, 353, 401, ⁴⁰², азометино-⁸⁰, ⁸², азо-³⁴⁸, 403–405, циан-⁴⁰⁶, ⁴⁰⁷ производных пиридина и азолов, как и для ранее рассмотренных алифатических и ароматических амбидентных систем с различными гибридизованными атомами азота, координационная связь преимущественно ** локализуется по доиному центру с наибольшим отрицательным π-электронным зарядом ⁸⁰, ⁸².

Металл-хелатные амбидентные системы. Было показано^{409–411}, что металл-хелаты могут быть использованы как лиганда при комплексообразовании («комpleксы как лиганды»^{411–412}, «комилексы комплексов»^{413, 414}). Сразу же возник вопрос о способе локализации координационной связи в этих биядерных комплексах^{409–419}. В работах^{409, 411–415, 417} считают, что координационное взаимодействие протекает по атомам кислорода металла-хелатного узла внутрикомплексных соединений шиффовых оснований (LX) и β -аминовинилкетонов (LXI). Но авторы исследований^{410, 416, 418, 419} приходят к выводу, что взаимодействие $SnCl_4$ и $TiCl_4$ с салицилальанилинатами приводит к разрыву металлоцикла и к локализации связи на атоме азота азометиновой группы.

* Для пиридин-2-ацетамида с несопряженными донорными центрами локализация связи протекает в согласии с принципом ЖМКО: PdX_2 ($X = Cl, Br$) координируются по мягкому атому азота, а более жесткие MX_2 — по атомам азота и кислорода³⁹⁸.

** Считается, что в случае 2-амино-1,3,4-оксациазола комплексообразование про- текает по аминогруппе⁴⁰⁸.



Для металл-хелатов формазанов бензазольного ряда центрами образования донорно-акцепторной связи с MCl_4 ($M = Sn, Ti$), видимо, являются не только атом азота гетерокольца, но и атомы азота формазанного цикла (LXII).⁴²⁰

Видимо, непосредственно с рассматриваемым материалом связан вопрос о конкурентной внутримолекулярной координации в металлах-хелатах (достройка квадрат-планарных и тетраэдрических структур до октаэдрических). Однако обсуждение этой проблемы выходит за рамки настоящего обзора.

* * *

Принцип ЖМКО является простой и удобной формулировкой ряда положений кислотно-основного взаимодействия, а не новым законом или теорией. Основные положения принципа ЖМКО весьма полезны для систематизации и объяснения экспериментального материала, накопленного по проблеме локализации координационной связи в системах с несколькими донорными центрами. Особенно целесообразным кажется обобщение с позиций принципа ЖМКО данных по конкурентной координации в несопряженных системах (к сожалению, именно в этой области выполнено меньше всего исследований).

В сопряженных (амбидентных) системах понятия «жесткости» и «мягкости» донорных атомов весьма условны: отнесенные Пирсоном к одному и тому же классу жестких оснований атомы азота и кислорода могут функционировать как мягкие нуклеофильные центры, а «мягкая» сера становится жесткой (тиомочевина, тиоамиды, тиопирин). Аналогично в ряде случаев теряют смысл терминологические понятия «жесткие» и «мягкие» для катионов. Видимо, при рассмотрении проблемы конкурентной координации в амбидентных системах, вообще, нельзя связывать понятия «жесткости» и «мягкости» нуклеофильных атомов с классификационными построениями Шварценбаха — Чатта — Пирсона. Более правильно при оценках «мягкости» и «жесткости» донорных центров учитывать свойства, характеризующие «мягкие» и «жесткие» нуклеофилы по Пирсону*. В этой же связи, очевидно, следует считать, что в любой полифункциональной системе можно выделить предположительные центры образования донорно-акцепторной связи. Положение таких центров, как показано выше, в основном совпадает с донорным атомом, несущим наибольший отрицательный π -электронный заряд.

Обсужденный в настоящем обзоре экспериментальный материал свидетельствует о необычайно большом интересе к проблеме конкурентной координации как у наших, так и зарубежных исследователей. Вместе с тем все еще слишком мало систематических и всесторонних обсуждений причин того или иного способа координации в полифункциональных

* Любой атом, независимо от его положения в периодической системе Д. И. Менделеева, очевидно, может обладать пирсоновскими «жесткими» или «мягкими» свойствами.

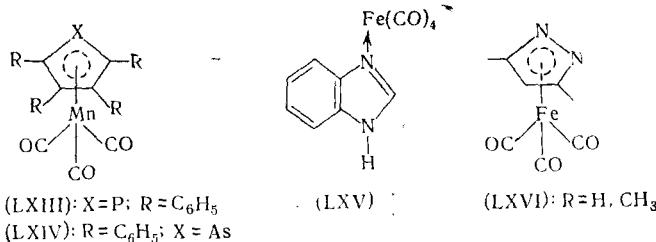
лигандах *. В ряде случаев для этого не хватает экспериментальных данных (узкий подбор «кислот» и «оснований»), в других, причем в большинстве, авторы сводят цель исследования к констатации фактов локализации связи на том или ином донорном атоме.

Задачами ближайшего будущего, видимо, является направленный синтез полидентатных лигандов с различными по природе донорными центрами и направленный подбор кислот — «жестких» и «мягких» — для решения и всестороннего обсуждения проблемы конкурентной координации. Такие попытки по созданию лигандов уже делаются^{177, 421} и их надо всячески развивать. Естественно, что успешное решение проблемы зависит от надежности экспериментальных методов, применяемых для этой цели.

Обобщение материала по конкурентной координации в химии комплексных соединений может оказаться весьма полезным при оценках направления протекания реакций в полифункциональных системах и для других разделов химической науки. Особенно, как нам кажется, перспективно рассмотрение вопроса о локализации водородной связи и протонирования органических соединений с несколькими донорными центрами: накопленный материал^{422—437} свидетельствует, что этот процесс в согласии с принципом ЖМКО протекает по наиболее жесткому атому несопряженных и амбидентных систем. Непосредственно к этой же проблеме, видимо, примыкает вопрос о кватернизации полифункциональных систем и прежде всего амино-, азометино-, и азопроизводных азотистых гетероциклов.

ДОПОЛНЕНИЕ

К главе III, раздел 3, г: Синтезированы π-комплексы трикарбонила марганца с тетрафенилфосфолом (LXIII) и тетрафениларсенолом (LXIV)⁴³⁸:



Описаны комплексы (LXV), в которых лиганд выступает как моноидентатное основание и координирован с металлом по «пиридиновому» атому азота. Синтезированы также комплексы (XL)^{439, 440} и (LXVI)⁴³⁹, причем для последнего предположено строение π-комплекса⁴³⁹.

Прямое доказательство локализации координационной связи на «пиридиновом» атome азота бензазолов получены при изучении ¹⁴N ЯМР-спектров металкарбонилазолов⁴⁴¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3533 (1963).
2. R. G. Pearson, Science, **151**, 172 (1966).
3. R. G. Pearson, Chem. Britain, **3**, 103 (1967).
4. R. G. Pearson, J. Songstadt, J. Am. Chem. Soc., **89**, 1827 (1967); русск. пер. Усп. химии, **38**, 1223 (1969).
5. Ф. Басоло, Р. Пирсон, Механизм неорганических реакций, «Мир», М., 1971, стр. 27, 105.

* Наилучшим образом, на наш взгляд, решен этот вопрос для псевдогалогенидных ионов^{12, 528, 276}.

6. R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, **45**, 581 (1968); русск. перев. Усп. химии, **40**, 1259 (1971).
7. Ф. Басоло, Р. Джонсон, Химия координационных соединений, «Мир», 1966, стр. 141.
8. Р. Хадсон, Структура и механизм реакций фосфороганических соединений, «Мир», М., 1967, стр. 112.
9. Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм, Донорно-акцепторная связь, «Химия», М., 1972.
10. S. E. Livingstone, *Quart. Rev.*, **19**, 386 (1965).
11. *Structure and Bonding* (Berlin), **1**, 236 (1966).
12. М. А. Порай-Кошиц, Г. В. Цинцадзе, в сб. Кристаллохимия, Итоги науки, ВИНИТИ, АН СССР, М., 1967, стр. 196.
13. К. Б. Яцимирский, Теор. и эксп. химия, **6**, 462 (1970).
14. С. А. Шевелев, Усп. химии, **39**, 1773 (1970).
15. B. Saville, *Angew. Chem., Intern. Edit.*, **6**, 928 (1968).
16. D. P. N. Satchell, R. S. Satchell, *Chem. Rev.*, **69**, 251 (1969); *Quart. Rev.*, **25**, 171 (1971).
17. K. L. Baker, G. W. A. Fowlless, *J. Chem. Soc., (A)*, **1968**, 801.
18. R. S. Evans, J. E. Huheey, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 373 (1970).
19. J. E. Huheey, R. S. Evans, Там же, **32**, 383 (1970).
20. J. Bertran, O. Chalvet, R. Daudel, T. F. W. McKillop, G. H. Schmidt, *Tetrahedron*, **26**, 339 (1970).
21. D. C. Owlesley, G. K. Helm Kamp, S. N. Spurlock, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3606 (1969).
22. D. De Filippo, C. Prety, *J. Chem. Soc., (A)*, **1970**, 1904.
23. S. J. Ashcroft, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 603 (1971).
24. В. И. Соколов, ДАН, **197**, 362 (1971).
25. А. Н. Ногтигу, *J. Chem. Soc., (A)*, **1971**, 1089.
26. М. И. Установич, ЖХХ, **9**, 182 (1939).
27. К. Дей, Д. Селбин, Теоретическая неорганическая химия, «Химия», М., 1970, стр. 232.
28. К. Денеш, Титрование в неводных средах, «Мир», М., 1971.
29. G. Schwarzenbach, *Experientia, Suppl.*, **5**, 162 (1956).
30. S. Ahrlund, J. Chatt, N. R. Davies, *Quart. Rev.*, **1**, 265 (1958).
31. А. Перрин, Органические аналитические реагенты, «Мир», М., 1967, стр. 31, 58.
32. А. Барнард, Теоретические основы неорганической химии, «Мир», М., 1968, стр. 287.
33. А. Н. Ногтигу, A. J. P. Sinha, *Quart. Rev.*, **24**, 69 (1970).
34. G. Schwarzenbach, M. Schellenberg, *Helv. chim. acta*, **48**, 28 (1965).
35. G. Schwarzenbach, *Chem. Eng. News*, **43**, 92 (1965).
36. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, «Химия», М.—Л., 1966, стр. 285, 392.
37. Химия координационных соединений, под ред. Дж. Бейлара и Д. Буша, ИЛ, М., 1960, стр. 107.
38. Современная химия координационных соединений, под ред. Дж. Льюиса и Р. Уилкинса, ИЛ, М., 1963, стр. 51, 55—62.
39. К. Б. Яцимирский, Ж. аналит. химии, **6**, 211 (1951).
40. R. F. Hudson, *Chimia*, **16**, 173 (1962); русск. перев. Усп. химии, **35**, 1448 (1966).
41. А. Н. Несмеянов, М. И. Кабачник, ЖХХ, **25**, 41 (1955).
42. Ю. С. Варшавский, Е. В. Комаров, Д. Н. Суглобов, в кни. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений, «Химия», М.—Л., 1964, стр. 155.
43. C. K. Jorgensen, *Inorg. Chem.*, **3**, 1201 (1964).
44. R. Compton, *Angew. Chem.*, **76**, 412 (1964); русск. перев. Усп. химии, **36**, 803 (1967).
45. В. И. Соколов, Докт. диссерт., ИНЭОС АН СССР, Москва, 1971.
46. G. Klopman, *Theor. Chim. Acta*, **8**, 165 (1967).
47. G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 223 (1968).
48. Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц, Квантовая механика, Физматгиз, 1963.
49. J. Bertran, O. Chalvet, R. Daudel, T. F. N. McKillop, G. H. Schmidt, *Tetrahedron*, **26**, 349 (1970).
50. N. Kornblum, R. Smiley, R. Blackwood, D. Iffland, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6269 (1955).
51. А. М. Голуб, В. В. Скопенко, Усп. химии, **34**, 2098 (1965).
52. Г. В. Цинцадзе, Автореф. докт. диссерт., Гос. университет, Тбилиси, 1970.
53. M. B. Cingi, L. Coghi, C. Quastini, *Gazz. Chim. Ital.*, **95**, 368 (1965).
54. A. Korsynski, *Roczn. chem.*, **42**, 398 (1968).
55. J. E. O'Connell, E. L. Amma, *Chem. Comm.*, **1968**, 892.

56. J. C. A. Boexens, *Acta Cryst.*, **26**, 1251 (1970).
57. S. A. Johnson, H. R. Hunt, H. M. Neumann, *Inorg. Chem.*, **2**, 960 (1963).
58. G. B. Ansell, W. G. Finnegan, *Chem. Comm.*, **1969**, 960.
59. L. Cavalda, A. Nardelli, G. Fava, *Acta Cryst.*, **15**, 1139 (1962).
60. G. V. Gasparri, A. Mangia, A. Musatti, M. Nardelli, *Там же*, **24**, 367 (1968).
61. L. Capacchi, G. V. Gasparri, M. Nardelli, G. Pellizzi, *Там же*, **24**, 1199 (1968).
62. E. A. Allen, N. P. Johnson, D. T. Rosevear, W. Wilkinson, *J. Chem. Soc., (A)*, **1969**, 788.
63. F. A. Allen, N. P. Johnson, D. T. Rosevear, W. Wilkinson, *Там же*, **1970**, 2137.
64. J. E. Cassidy, W. Moser, A. Yelen, D. G. Nicholson, *Там же*, **1970**, 173.
65. D. De Filippo, F. Devallanova, C. Preti, C. Verani, *Там же*, **1971**, 1465.
66. K. W. Bagnall, J. G. H. du Prez, M. L. Gibson, *J. Chem. Soc., (A)*, **1971**, 2124.
67. Л. В. Коновалов, И. С. Масленникова, В. Н. Шемякин, *Ж. неорг. химии*, **16**, 2872 (1971).
68. К. Накамото, *Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений*, «Мир», М., 1966.
69. Колебательные спектры в неорганической химии, «Наука», М., 1971, стр. 139.
70. Ю. Я. Харитонов, Авторсф. докт. диссерт., Инст. общей и неорг. химии АН СССР, М., 1968.
71. R. A. Walton, *J. Chem. Soc., (A)*, **1967**, 1487.
72. G. A. Melson, R. Nuttal, *J. Molec. Struct.*, **1**, 405 (1958).
73. D. M. Adams, *Metal Ligand and Related Vibrations*, London, 1967.
74. R. A. Bailey, S. L. Kozak, T. W. Michelsen, W. N. Mills, *Coord. Chem. Rev.*, **6**, 408 (1971).
75. В. И. Минкин, Е. А. Медянцева, Ю. А. Остроумов, *ЖОХ*, **34**, 1512 (1964).
76. Л. А. Казицина, Н. Б. Куплецкая, В. А. Птицина, М. Н. Бочкарева, О. А. Реутов, *ЖОрХ*, **2**, 565, 571 (1966).
77. Н. Б. Куплецкая, Л. А. Казицина, А. А. Нильсон, О. А. Реутов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1966**, 2037.
78. Н. Б. Куплецкая, Н. Н. Делягина, А. В. Упадышева, Л. А. Казицина, О. А. Реутов, *ЖОрХ*, **3**, 1537 (1967).
79. Н. Б. Куплецкая, А. А. Нильсон, Л. А. Казицина, О. А. Реутов, *Вестник МГУ, химия*, **1969**, № 2, 69.
80. А. Д. Гарновский, В. И. Минкин, О. А. Осипов, В. Т. Панюшкин, Л. К. Исаева, М. И. Княжанский, *Ж. неорг. химии*, **12**, 2443 (1967).
81. В. Т. Панюшкин, А. Д. Гарновский, И. И. Грандберг, О. А. Осипов, В. И. Минкин, В. С. Троицкая, В. Г. Винокуров, *ЖОХ*, **38**, 1154 (1968).
82. А. Д. Гарновский, В. Т. Панюшкин, Л. И. Кузнецова, О. А. Осипов, В. И. Минкин, В. И. Мартынов, *Там же*, **38**, 1858 (1968).
83. А. Д. Гарновский, Ю. В. Колодяжный, С. А. Алиева, К. М. Юнусов, И. И. Попов, О. А. Осипов, В. И. Минкин, А. М. Симонов, И. И. Грандберг, *Там же*, **41**, 352 (1971).
84. Б. Е. Зайцев, Б. Н. Иванов-Эминин, Р. К. Гридацов, Тезисы докл. X Всес. совещ. по химии комплексных соединений, «Наукова думка», Киев, 1969, стр. 17.
85. А. Ю. Александров, А. М. Бабешкин, В. И. Гольданский, С. П. Ионов, В. А. Лебедев, Р. А. Лебедев, *Ж. структ. химии*, **12**, 328 (1971).
86. R. J. Hendra, D. B. Powell, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 5105.
87. G. W. A. Fowles, R. A. Hoodley, R. A. Walton, *Там же*, **1963**, 5873.
88. G. W. A. Fowles, R. A. Walton, *Там же*, **1964**, 4330, 4953.
89. K. L. Baker, G. W. A. Fowles, J. Less. Common Metals, **8**, 47 (1965).
90. K. Feenap, G. W. A. Fowles, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 2449.
91. K. Feenap, G. W. A. Fowles, *Inorg. Chem.*, **4**, 310 (1965).
92. R. A. Walton, *Там же*, **5**, 643 (1966).
93. R. A. Walton, *J. Chem. Soc., (A)*, **1967**, 1852.
94. R. S. McEwen, G. A. Sinn, *Там же*, **1967**, 271.
95. С. С. Бацанов, *Усп. химии*, **37**, 778 (1968).
96. B. F. Johnson, R. A. Walton, *Inorgan. Chem.*, **5**, 49 (1966).
97. I. S. Ahuja, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2091 (1967); I. S. Ahuja, P. Kastogi, *Ind. and Chem.*, **8**, 88 (1970).
98. M. McCollum, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 1461 (1970).
99. K. H. Thile, W. Brüser, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **348**, 179 (1966).
100. Ю. Н. Кукушкин, В. А. Юринов, *Ж. неорг. химии*, **14**, 3049 (1969); **16**, 1134 (1971).

101. K. H. Thile, H. K. Müller, W. Brüser, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.*, **345**, 194 (1966).
102. Л. М. Волштейн, Ж. неорг. химии, **5**, 1449 (1960).
103. Ю. С. Варшавский, Е. Н. Илькова, А. А. Гринберг, Там же, **8**, 2659 (1963).
104. R. W. Hay, L. J. Porte, *Aust. J. Chem.*, **20**, 675 (1967).
105. К. И. Арсенин, И. А. Щека, Укр. хим. ж., **35**, 241 (1969).
106. Л. П. Березина, А. И. Позигуи, Ж. неорг. химии, **15**, 3147 (1970).
107. К. И. Арсенин, И. А. Щека, ЖХХ, **41**, 199 (1971).
108. А. М. Романов, А. В. Аблов, Н. В. Гэрбэлеу, Ж. неорг. химии, **14**, 381 (1969).
109. Е. В. Сунцов, А. М. Романов, А. В. Аблов, Н. В. Гэрбэлеу, Ж. структ. химии, **11**, 437 (1970).
110. M. J. Campbell, R. Grzeskowiak, *J. Chem. Soc. (A)*, **1967**, 396.
111. K. Volka, Z. Holbecher, *Coll. Czeskosl. chem. Comm.*, **34**, 1353 (1969).
112. G. Pilcher, H. Skinner, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 937 (1962).
113. S. J. Jain, R. Rivest, *Inorg. Chem.*, **6**, 467 (1967).
114. Д. С. Быстров, Б. К. Назаров, ДАН, **148**, 1335 (1963).
115. В. Н. Филимонов, Д. С. Быстров, Оптика и спектроск., **12**, 66 (1962).
116. И. С. Перелыгин, Там же, **13**, 360 (1962); сб. статей, т. 2, 1963, стр. 191.
117. R. G. Denning, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 3241.
118. D. V. Claridge, L. M. Venanzi, Там же, **1964**, 3419.
119. Л. Н. Эссен, Т. Н. Бухтиярова, Ж. неорг. химии, **14**, 473 (1969).
120. А. В. Котов, Л. Н. Эссен, Там же, **15**, 2188 (1970).
121. С. Н. Авакян, Автореф. докт. диссерт., Гос. университет, Тбилиси, 1967, стр. 26.
122. См. ³⁶, стр. 258.
123. См. ³⁶, стр. 183.
124. J. L. Bürmeister, *Coord. Chem. Rev.*, **3**, 225 (1968).
125. См. ³⁸, стр. 262.
126. А. В. Бабаева, Ю. Я. Харитонов, З. М. Новоженюк, Ж. неорг. химии, **6**, 115, 2763 (1961).
127. И. В. Барановский, А. В. Бабаева, Там же, **13**, 721 (1968).
128. M. B. Carrarelli, J. N. Becka, *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, 260.
129. А. В. Бабаева, Ю. Я. Харитонов, З. М. Новоженюк, Там же, **6**, 2281 (1961).
130. А. В. Бабаева, Ю. Я. Харитонов, Е. В. Шендерецкая, Там же, **7**, 1530 (1962).
131. А. В. Бабаева, Ю. Я. Харитонов, И. В. Барановский, Там же, **7**, 1247 (1962).
132. L. H. Vogt, I. L. Katz, S. E. Wibertley, *Inorg. Chem.*, **4**, 1157 (1965).
133. S. J. LaPlace, I. A. Ibers, Там же, **5**, 405 (1966).
134. E. W. Abel, B. G. Grosse, *Organomet. Chem. Rev.*, **2**, 443 (1967).
135. D. A. Long, R. T. Bailey, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 59 (1963).
136. H. L. Schläfer, H. W. Wille, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **340**, 40 (1965).
137. K. W. Bugnall, D. Brown, R. J. Jones, J. G. H. Prelz, *J. Chem. Soc. (A)*, **1966**, 737.
138. F. Kutek, F. Petru, *Coll. Czeskosl. Chem. Comm.*, **33**, 296 (1967); **36**, 3768 (1970).
139. Р. М. Аслания, В. В. Скопенко, Г. В. Цинцадзе, Укр. хим. ж., **35**, 568 (1969).
140. C. G. Fuentes, S. P. Patel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 1575 (1970).
141. P. C. Paul, H. S. Makhui, S. R. Chandra, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **377**, 108 (1970).
142. Г. В. Цинцадзе, Ж. неорг. химии, **16**, 1160 (1971).
143. R. A. Walton, *Coord. Chem. Rev.*, **6**, 1 (1971).
144. N. W. Isaacs, C. H. L. Kennard, W. Kitching, *Chem. Commun.*, **1968**, 820.
145. W. Kitching, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 3689.
146. W. G. Kumar Das, W. Kitching, *J. Organomet. Chem.*, **10**, 59 (1967).
147. W. Kitching, C. J. Moore, D. Doddrell, *Aust. J. Chem.*, **22**, 1149 (1969).
148. J. Gopalakrishnan, C. C. Patel, *J. Sci. Ind. Res. India*, **27**, 475 (1968).
149. Ю. Н. Кукушкин, Ю. Э. Вязьменский, Л. И. Зорина, Ю. А. Пазухина, Ж. неорг. химии, **13**, 1595 (1968).
150. Ю. Н. Кукушкин, Н. Д. Рубцова, Там же, **14**, 1867 (1969).
151. Ю. Н. Кукушкин, Н. Д. Рубцова, Там же, **14**, 2124 (1969).
152. Ю. Н. Кукушкин, Ю. Э. Вязьменский, Е. С. Постникова, Ж. прикл. спектроскоп., **42**, 926 (1969).
153. Ю. Н. Кукушкин, Ю. Э. Вязьменский, Ж. неорг. химии, **15**, 480 (1970).
154. Ю. Н. Кукушкин, Н. Д. Рубцова, М. М. Сингх, Там же, **15**, 1879 (1970).
155. Ю. Н. Кукушкин, Н. Д. Рубцова, И. В. Иванникова, Там же, **15**, 2001 (1970); **17**, 262 (1972).

156. Г. А. Шашазитанова, Г. И. Курневич, В. Б. Вишневский, И. Б. Богданова, Там же, **15**, 3159 (1970).
157. M. J. Bennett, F. A. Cotton, D. L. Weaver, R. J. Williams, W. H. Watson, *Acta Cryst.*, **23**, 788 (1967).
158. D. A. Langs, C. R. Nage, R. G. Little, *Chem. Commun.*, **1967**, 1080.
159. M. C. McPartlin, R. Masson, Там же, **1967**, 545.
160. H. B. Gray, E. Billig, R. Hall, L. C. King, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 1089 (1962).
161. H. Nöth, H. J. Vetter, *Ber.*, **96**, 1479 (1963).
162. Th. Reetz, B. Katlafsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5036 (1960).
163. H. Nöth, H. J. Vetter, *Ber.*, **96**, 1298 (1963).
164. R. R. Holmes, R. P. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 357 (1962).
165. H. G. Mardersteig, H. Nöth, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **375**, 272 (1970).
166. P. C. Kirk, T. D. Smith, *Chem. Comm.*, **1968**, 42.
167. B. Chiswell, R. A. Plowman, K. A. Verrell, *Inorgan. Nucl. Chem. Letters*, **5**, 649 (1969).
168. H. Nöth, H. J. Vetter, *Ber.*, **98**, 1981 (1965).
169. L. Meinel, H. Nöth, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **373**, 36 (1970).
170. А. Кирби, С. Уоррен, Органическая химия фосфора, «Мир», М., 1971.
171. Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник, Усп. химии, **40**, 177 (1971).
172. W. Webster, *Chem. Rev.*, **66**, 87 (1966).
173. R. H. Holmes, W. P. Gallagher, R. P. Carver, *Inorg. Chem.*, **2**, 437 (1962).
174. К. Б. Яцимирский, З. А. Шека, Э. И. Синявская, Ж. неорг. химии, **15**, 1552 (1970).
175. E. R. H. Jones, F. G. Mapn, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 4472.
176. R. B. King, P. N. Kapoor, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5192 (1969).
177. B. Chiswell, K. A. Verrell, *J. prakt. Chem.*, **312**, 751 (1970).
178. D. J. Hodgson, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **7**, 2345 (1968).
179. S. M. Jorgensen, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **5**, 147 (1894).
180. L. Burmeister, *Coord. Chem. Rev.*, **1**, 205 (1966).
181. E. L. Wagner, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2728 (1965).
182. T. Yonisawa, H. Kate, H. Konishi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1071 (1967).
183. R. Banacorzi, C. Petrougolo, E. Sorofco, J. Tomosi, *J. Chem. Phys.*, **48**, 1500 (1968).
184. W. E. Stewart, T. H. Siddall, *Chem. Rev.*, **70**, 517 (1970).
185. А. А. Желнов, Г. Ф. Гаврилин, *ЖХО*, **37**, 199 (1967).
186. Т. Е. Павлова, А. Ф. Федоров, И. С. Пиминов, Л. Б. Соколов, Ж. прикл. спектроскоп., **13**, 544 (1970).
187. M. Mashima, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 974 (1964).
188. S. J. Kihp, J. S. McIntyre, *Canad. J. Chem.*, **43**, 375 (1965).
189. R. C. Aggarwal, P. P. Singh, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 1655 (1966).
190. F. Kutek, *Coll. Czeskosl. Chem. Comm.*, **32**, 3767 (1966).
191. И. А. Козлов, О. А. Осипов, *ЖХО*, **36**, 1484 (1966).
192. D. Schwarz, R. Heyer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 1384 (1967).
193. R. C. Aggarwal, P. P. Singh, *Ind. J. Chem.*, **6**, 328 (1968).
194. G. Kaufmann, I. F. Leroi Maurice, R. Rohmeyer, *Bull. soc. chim. France*, **1967**, 900.
195. K. W. Bagnall, D. Brown, R. J. Jones, *J. Chem. Soc. (A)*, **1966**, 741.
196. В. С. Соколов, Э. Г. Теренин, Н. Н. Шестериков, В. С. Шмидт, Радиохимия, **9**, 635 (1969).
197. Н. И. Коцарь, В. И. Самойленко, Ж. неорг. химии, **14**, 2717 (1969).
198. А. А. Желнов, Г. Ф. Гаврилин, В. Е. Чистяков, *ЖХО*, **37**, 2467 (1967).
199. К. Сулайманкулов, Автореф. докт. диссерт., Казахский Гос. ун-т, Алма-Ата, 1967, стр. 13.
200. M. Renge, M. Cubero, A. Lopez, Castro, R. Vega, *Appl. Univ. hosp. Fac. scienc.*, **28**, 153 (1967); РЖХим., **1970**, 25, 470.
201. В. В. Скопенко, А. И. Брусиловец, Г. В. Цинцадзе, Укр. хим. ж., **35**, 489 (1969).
202. О. И. Хоцяновский, В. III. Теляков, Ж. неорг. химии, **16**, 61 (1971).
203. R. C. Paul, P. Singh, H. S. Makani, S. L. Chaudra, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 3694 (1970).
204. Е. М. Попов, В. Н. Желтова, Г. А. Коган, Ж. структ. химии, **11**, 1053 (1970).
205. B. P. Susz, P. Chaladou, *Helv. chim. acta*, **41**, 1333 (1958).
206. В. П. Дзюба, Автореф. кандид. диссерт., Гос. университет, Харьков, 1971.
207. S. M. Martinett, S. Mitsuhashi, J. V. Quagliano, *Spectrochim. Acta*, **15**, 77 (1959).
208. D. Cook, *Canad. J. Chem.*, **38**, 2143 (1960); W. Schneider, *Helv. chim. acta*, **46**, 1842 (1961).
209. Н. С. Антоненко, Я. А. Негур, Ж. неорг. химии, **11**, 1072 (1966).

210. Д. С. Быстров, Т. Н. Сумарокова, В. Н. Филимонов, Опт. и спектроск., **9**, 239 (1960).
211. В. С. Stonestreet, W. E. Bull, R. I. Williams, J. Inorgan. Nucl. Chem., **28**, 1895 (1966).
212. Ю. Я. Харитонов, Ю. Я. Буслаев, Е. А. Ионова, Ж. неорг. химии, **11**, 2396 (1966).
213. R. C. Aggarwal, P. P. Singh, J. Inorg. Nucl. Chem., **28**, 1651 (1966).
214. А. К. Молодкин, О. М. Иванов, А. Н. Кучумова, Л. Е. Козина, Ж. неорг. химии, **12**, 1831 (1967).
215. А. К. Молодкин, О. М. Иванова, в сб. Химия ацетилена, «Наука», М., 1968, стр. 313.
216. К. И. Петров, А. К. Молодкин, О. Д. Саралидзе, О. М. Иванов, Ж. неорг. химии, **14**, 419, 1227 (1969).
217. R. A. Bailey, I. R. Reins, T. R. Peterson, Canad. J. Chem., **47**, 171 (1969).
218. Л. Д. Дремяцкая, Н. Б. Любимова, С. Д. Бесков, ЖФХ, **43**, 850 (1969).
219. А. И. Брусиловец, В. В. Скопенко, Г. В. Цинцадзе, Ж. неорг. химии, **14**, 467 (1969).
220. F. Kutek, B. Dušek, J. Inorg. Nucl. Chem., **31**, 1544 (1969).
221. Н. Н. Проскина, А. В. Аблов, В. Н. Шафранская, Ж. неорг. химии, **14**, 3034 (1969).
222. А. В. Аблов, Чан Тхи Там Дан, Н. Н. Проскина, Там же, **16**, 699 (1971).
223. В. С. Шмидт, В. С. Соколов, Л. М. Кириллов, Там же, **16**, 785 (1971).
224. N. N. Greenwood, B. H. Robinson, J. Chem. Soc., (A), **1967**, 511.
225. В. А. Коган, О. А. Осипов, А. Д. Гарновский, Ж. неорг. химии, **9**, 494 (1964).
226. В. А. Коган, О. А. Осипов, В. И. Минкин, В. П. Соколов, Там же, **10**, 83 (1965).
227. Л. В. Орлова, А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, О. А. Раевский, ЖОХ, **37**, 1787 (1967).
228. А. Д. Гарновский, Л. В. Орлова, О. А. Осипов, И. И. Кукушкина, Ж. неорг. химии, **13**, 2311 (1968).
229. В. А. Коган, В. П. Соколов, О. А. Осипов, Там же, **13**, 2314 (1968).
230. Л. В. Орлова, А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, И. И. Кукушкина, ЖОХ, **38**, 1850 (1968).
231. В. П. Соколов, В. А. Коган, О. А. Осипов, М. И. Румянцева, Там же, **38**, 2489 (1968).
232. Л. В. Лещенко, Л. В. Орлова, А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Там же, **39**, 1843 (1969).
233. В. П. Соколов, Автореф. кандид. диссерт., Гос. университет, Ростов-на-Дону, 1969.
234. Л. В. Сурпина, О. А. Осипов, В. А. Коган, Ж. неорг. химии, **16**, 685 (1971).
235. R. Bamfield, J. Chem. Soc. (A), **1967**, 805.
236. A. van der Bergen, K. S. Murgay, M. J. O'Connell, N. Rehak, B. O. West, Austr. J. Chem., **21**, 1505 (1968).
237. A. D. Ahmed, N. R. Chaudhuri, J. Inorg. Nucl. Chem., **33**, 89 (1971).
238. R. H. Toeniskoetter, S. Solomon, Inorg. Chem., **7**, 617 (1968).
239. G. Contreras, R. Schmidt, J. Inorg. Nucl. Chem., **32**, 127 (1969).
240. Л. М. Михеева, Г. И. Елфимова, Л. Н. Комиссарова, А. И. Тарасова, Вестн. МГУ, химия, **1970**, 627.
241. М. В. Слюсаренко, К. Ф. Артеменко, Ж. неорг. химии, **15**, 3103 (1970).
242. S. J. Patel, J. Inorg. Nucl. Chem., **33**, 17 (1971).
243. A. Трамег, J. Chim. Phys., **59**, 232 (1962).
244. A. Sabatini, J. Bertini, Inorg. chem., **4**, 959, 1665 (1965).
245. S. C. Jain, R. Rives, Inorg. chim. acta, **4**, 294 (1970).
246. M. R. Truter, K. W. Rutherford, J. Chem. Soc., **1962**, 1748.
247. D. C. Flint, M. Goodgame, J. Chem. Soc. (A), **1968**, 750.
248. D. C. Flint, M. Goodgame, Там же, **1967**, 744.
249. D. M. Adams, J. B. Cornell, Там же, **1967**, 884.
250. A. Yamaguchi, R. B. Peleard, S. Mizushima, T. J. Lane, C. Curran, J. V. Quagliano, J. Am. Chem. Soc., **80**, 527 (1958).
251. A. Lopez-Castro, N. P. Truberg, J. Chem. Soc., **1963**, 1309.
252. R. L. Carlin, Inorg. Chem., **2**, 849 (1963).
253. S. L. Holt, R. S. Carlin, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3017 (1964).
254. R. W. Olliff, J. Chem. Soc., **1965**, 2036.
255. G. Pfregger, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **347**, 160 (1966).
256. N. Nardelli, G. F. Gasparri, A. Musatti, A. Nanfredotti, Acta Cryst., **21**, 910 (1966).
257. R. C. Dash, M. Ali, R. N. Patel, D. V. Rao, J. Indian Chem. Soc., **44**, 246 (1967).
258. Л. В. Борисова, Кандид. диссерт. ГЕОХИ АН СССР, Москва, 1965.
259. Л. В. Борисова, А. В. Каракин, Ж. структ. химии, **8**, 359 (1967).

260. P. Hendra, Z. Yovos, J. Chem. Soc., (A), 1967, 735.
261. O. Foss, K. Margoly, Acta Chem. Scand., 20 (1), 123 (1966).
262. R. A. Bailey, T. R. Peterson, Canad. J. Chem., 46, 3119 (1968).
263. J. E. O'Connell, E. L. Amma, Inorg. Chem., 8, 2367 (1969).
264. Л. Д. Дремянская, И. Б. Любимова, С. Д. Бекков, ЖФХ, 43, 850 (1969).
265. D. M. Czakis-Sulikowska, B. Kuznik, Roczn. chem., 43, 1353 (1969).
266. E. Durkanska, F. Hanic, Proc. 2nd Conf. Coord. chem., Smolenice-Bratislava, 1969; РЖХим., 1970, 12Б753.
267. W. A. Spofford, P. Boldrini, E. L. Amma, P. S. Gentile, Chem. Comm., 1970, 40.
268. A. U. Malik, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 1745 (1970).
269. R. L. Girling, E. L. Amma, Inorg. Chem., 10, 335 (1971).
270. Г. М. Сас, Л. Н. Комиссарова, Н. И. Анацкая, Ж. неорг. химии, 16, 87 (1971).
271. T. J. Lane, A. Yamaguchi, J. V. Quagliano, I. A. Ryan, S. M. Mizushima, J. Am. Chem. Soc., 81, 3824 (1959).
272. R. Rivest, Canad. J. Chem., 40, 2234 (1962).
273. G. Berthon, L. Constantin, Bull. soc. chim. France, 1969, 432.
274. D. Banerjee, I. P. Singh, Ind. J. Chem., 6, 34 (1968).
275. S. C. Jain, R. Rivest, Inorgan. Chim. Acta (Italy), 4, 291 (1970).
276. В. В. Скопенко, Автореф. докт. диссерт., Гос. университет, Киев, 1970.
277. В. В. Скопенко, А. И. Брусловец, Г. В. Цинцадзе, Укр. хим. ж., 35, 489 (1969).
278. В. В. Скопенко, Р. М. Аслания, Л. В. Глущенко, Там же, 36, 129 (1970).
279. В. В. Скопенко, Г. В. Цинцадзе, А. И. Брусловец, Там же, 36, 329 (1970).
280. Г. В. Цинцадзе, М. А. Порай-Кошиц, А. С. Анцышкина, Ж. структ. химии, 8, 296 (1967).
281. А. М. Голуб, М. В. Копа, В. В. Скопенко, Г. В. Цинцадзе, Укр. хим. ж., 36, 871 (1970).
282. A. M. Golub, M. V. Kopa, V. W. Skopenko, G. W. Zinzadze, Ztschr. anorgan. allgem. Chem., 375, 302 (1970).
283. А. М. Голуб, М. В. Копа, Г. В. Цинцадзе, ЖОХ, 41, 15 (1971).
284. T. Tagantelli, C. Furlani, J. Chem. Soc. (A), 1968, 1717.
285. В. М. Шульман, В. Л. Варанд, Э. В. Хлыстунова, В. Е. Федоров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 915.
286. Чан Тхи Там Дан, Автореф. кандид. диссерт., Гос. университет, Кишинев, 1970.
287. R. Assleib, O. Löw, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 346, 241 (1966).
288. Р. Г. Костяновский, В. В. Якшин, С. А. Зигмонт, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2128; 1968, 391; 1969, 478.
289. R. G. Kostyanovsky, V. V. Yakshin, S. R. Zigmont, Tetrahedron, 24, 2995 (1968).
290. B. E. Bridgland, W. R. McGregor, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 1729 (1970).
291. P. Nicpon, D. W. Meck, Chem. Comm., 1966, 398.
292. S. S. Sandhu, S. S. Pattnaik, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 97 (1971).
293. D. W. Meck, P. Nicpon, J. Am. Chem. Soc., 87, 4951 (1965).
294. A. Merijanian, R. A. Zingaro, Inorg. Chem., 5, 187 (1966).
295. A. M. Brodie, S. H. Hunter, G. A. Rodley, C. J. Wilkins, J. Chem. Soc. (A), 1968, 987.
296. G. E. Parrish, G. C. Long, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 1585 (1970).
297. G. E. Parrish, E. G. Long, Там же, 32, 1393 (1970).
298. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947; L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3rd Ed., N. Y., 1960.
299. Н. А. Вент, Chem. Rev., 61, 275 (1961).
300. Ч. Коулсон, Валентность, «Мир», М., 1965.
301. Д. С. Быстров, В. Н. Филимонов, ДАН, 131, 338 (1960).
302. M. Zackrisson, J. Lingvist, J. Inorg. Nucl. Chem., 17, 69 (1961).
303. M. F. Lappert, J. Chem. Soc., 1962, 542.
304. B. Mori, Y. Göhring, D. Cassimatis, B. P. Susz, Helv. chim. acta, 45, 77 (1962).
305. В. И. Гайворонский, О. А. Осипов, ЖОХ, 33, 2901 (1963).
306. Д. С. Быстров, Ж. структ. химии, 4, 548, 689 (1963).
307. О. А. Осипов, М. Г. Ромова, Ж. неорг. химии, 9, 2126 (1964).
308. М. Г. Ромова, О. А. Осипов, Л. К. Исаева, Там же, 11, 536 (1966).
309. В. М. Вдовенко, В. А. Волков, И. Г. Суглобова, Д. Н. Суглобов, Радиохимия, 11, 26 (1969).
310. А. Т. Пилипенко, Л. И. Савранский, ДАН, 197, 1092 (1971).
311. W. Gerrard, F. D. Macklen, Chem. Rev., 59, 1105 (1959).
312. Ю. Б. Клетеник, О. А. Осипов, Е. Е. Кравцов, ЖОХ, 29, 11 (1959).

313. О. А. Осипов, А. Д. Гарновский, В. И. Минкин, Ж. структ. химии, 8, 913 (1967).
314. См.³⁷, стр. 157.
315. А. В. Николаев, С. М. Шубина, Ж. неорг. химии, 6, 799 (1961).
316. Е. В. Комаров, М. Ф. Бушленков, Радиохимия, 3, 567 (1961).
317. В. И. Гайворонский, О. А. Осипов, Р. И. Шагидуллин, ЖХХ, 33, 244 (1963).
318. А. А. Швец, О. А. Осипов, Л. И. Кузнецова, Э. А. Швец, Ж. неорг. химии, 11, 342 (1966).
319. А. А. Швец, О. А. Осипов, А. М. Шакирова, ЖХХ, 37, 2717 (1967).
320. R. C. Paul, S. L. Chaddha, Indian J. Chem., 8, 739 (1970).
321. Л. П. Попова, А. Д. Гарновский, И. Л. Садеков, К. М. Юнусов, В. И. Минкин, Б. В. Локшина, Ж. неорг. химии, 16, 1308 (1971).
322. Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов, В. И. Середенко, ДАН (в печати).
323. S. C. Jain, R. Rives, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 1117 (1970).
324. Н. Е. Неппейке, R. S. Dragoo, J. Am. Chem. Soc., 90, 5112 (1968).
325. В. С. Шмидт, Э. А. Межов, Усп. химии, 34, 1388 (1965).
326. G. C. Bingham, A. J. Kosak, R. Pitcher, J. Am. Chem. Soc., 86, 5360 (1964).
327. И. П. Гольдштейн, Н. Х. Фаязи, Н. А. Словохотова, Е. Н. Гурьянова, И. М. Викторова, К. А. Кочешков, ДАН, 138, 839 (1961).
328. И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, К. А. Кочешков, Там же, 144, 569 (1962).
329. И. П. Гольдштейн, З. Ф. Ильичева, Н. А. Словохотова, Е. Н. Гурьянова, К. А. Кочешков, ДАН, 144, 788 (1962).
330. Ю. Н. Кукушкин, Ц. Тодорова, Ж. неорг. химии, 17, 2823 (1969).
331. K. K. Joshi, P. L. Pauson, Proc. chem. Soc., 1962, 326.
332. K. K. Joshi, P. L. Pauson, A. R. Qazi, W. H. Stubbs, J. Organomet. Chem., 1, 471 (1964).
333. R. King, M. B. Bisnette, Inorg. Chem., 3, 796 (1964).
334. B. L. King, A. Egfraty, J. Organomet. Chem., 20, 264 (1969).
335. E. O. Fischer, K. Öfele, Ber., 91, 2395 (1958).
336. K. Öfele, Ber., 99, 1732 (1966).
337. Физические методы в химии гетероциклических соединений, под ред. А. Катричного, «Химия», М.-Л., 1966, стр. 584.
338. А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, В. И. Минкин, Усп. химии, 37, 1782 (1968).
339. E. O. Fischer, K. Öfele, Naturforsch., 14b, 736 (1959); Ber., 93, 1156 (1960).
340. E. O. Fischer, K. Öfele, J. Organomet. Chem., 8, P5 (1967).
341. Дж. Кендалл, К. Тейлор, Д. Томпсон, Реакции координационных соединений переходных металлов, «Мир», М., 1970, стр. 353.
342. M. D. Fawcett, C. B. Naggis, Inorg. Chem., 8, 2792 (1969).
343. H. Nöth, J. Debergitz, Proc. XIIIth Internat. Confer. on Coord. chem., Crakow — Zakopane, Poland, 1970, vol. II, p. 316.
344. Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда, т. 5, ИЛ, М., 1961.
345. Очерки по химии азолов, Изд. Гос. университета, Ростов-на-Дону, 1965.
346. B. K. S. Lundberg, Acta Cryst., 21, 901 (1966).
347. F. Akhtar, D. M. L. Goodgame, G. W. Rayner-Saunders, A. C. Skapski, Chem. Commn., 1968, 1389.
348. Л. И. Кузнецова, Кандид. диссерт., Гос. университет, Ростов-на-Дону, 1970.
349. D. M. Boweers, R. H. Erlich, C. Police, A. I. Porov, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 81 (1971).
350. К. М. Юнусов, А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Н. Д. Виткевич, Ж. неорг. химии, 15, 1802 (1970).
351. К. М. Юнусов, А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Ю. В. Колодяжный, ЖХХ, 41, 1271 (1971).
352. К. М. Юнусов, Н. Л. Фирсова, А. Д. Гарновский, Ю. В. Колодяжный, О. А. Осипов, Там же, 41, 1128 (1971).
353. К. М. Юнусов, Автореф. кандид. диссерт., Гос. университет, Ростов-на-Дону, 1971.
354. А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, В. Т. Панюшкин, А. Ф. Пожарский, ЖХХ, 36, 1063 (1966).
355. В. Т. Панюшкин, А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, А. Л. Синявин, А. Ф. Пожарский, Там же, 37, 312 (1967).
356. А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Л. С. Уткина, Там же (в печати).
357. А. В. Лещенко, В. Т. Панюшкин, А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Там же, 37, 1069 (1967).
358. Л. В. Сурнина, А. Д. Гарновский, Ю. В. Колодяжный, О. А. Осипов, Там же, 41, 2279 (1971).

359. А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Ю. О. Охлобыстин, К. М. Юнусов, Ю. В. Колодяжный, Л. М. Голубинская, Тезисы V Междунар. конгресса по металлоорганической химии, Москва, 1971, т. II, стр. 376.
360. А. Д. Гарновский, О. Ю. Охлобыстин, О. А. Осипов, К. М. Юнусов, Ю. В. Колодяжный, Л. М. Голубинская, В. И. Свергун, ЖОХ, **42**, 920 (1972).
361. А. Д. Гарновский, Н. Е. Колобова, И. Б. Злотина, К. Н. Анисимов, О. А. Осипов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1972**, 629.
362. А. Д. Гарновский, Н. Е. Колобова, И. Б. Злотина, К. Н. Анисимов, О. А. Осипов, см.³⁵⁹, т. I, стр. 291.
363. А. Д. Гарновский, Н. Е. Колобова, И. Б. Злотина, К. Н. Анисимов, О. А. Осипов, Ю. В. Колодяжный, ЖОХ, **42**, 929 (1972).
364. А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, Н. С. Кочеткова, В. Н. Бабин, Г. Б. Шульпин, ДАН, **181**, 1397 (1968).
365. E. J. Duff, M. A. Hughes, J. Chem. Soc., (A), **1969**, 377.
366. S. Trofimenko, Accounts Chem. Res., **4**, 17 (1971).
367. Б. А. Брень, В. И. Минкин, А. Д. Гарновский, Е. В. Боткина, Б. С. Танасейчук, Реакционная способность органич. соедин., Тарту, **5**, в. 3, 651 (1963).
368. E. Uhlig, M. Maeser, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **344**, 205 (1966).
369. E. Uhlig, M. Maeser, Там же, **349**, 300 (1967).
370. E. Uhlig, H. Schon, Там же, **316**, 25 (1962).
371. E. Uhlig, M. Maeser, Там же, **328**, 127 (1964).
372. E. Uhlig, J. Lantos, H. Wolf Там же, **375**, 65 (1970).
373. E. Uhlig, E. Unger, U. Dupuis, Там же, **380**, 181 (1971).
374. E. Unger, E. Uhlig, Там же, **380**, 275 (1971).
375. В. Т. Панюшкин, Е. Ш. Каган, А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, И. М. Семенова, ЖОХ, **37**, 1566 (1967).
376. А. В. Лещенко, Автореф. кандид. диссерт., Гос. университет, Ростов-на-Дону, 1969.
377. С. А. Алиева, Автореф. кандид. диссерт., Гос. университет, Ростов-на-Дону, 1970.
378. Н. Сумарокова, Ю. Невская, Е. Ярмухомедова, ЖОХ, **30**, 1705 (1960).
379. P. R. Chand, H. R. Singal, S. L. Chandra, J. Inorg. Nucl. Chem., **32**, 3205 (1970).
380. W. R. McWhinnie, Coord. Chem. Rev., **5**, 293 (1970).
381. К. М. Юнусов, Кандид. диссерт., Гос. университет, Ростов-на-Дону, 1971.
382. Б. Пюльман, А. Пюльман, Квантовая биохимия, ИЛ, М., 1965, стр. 628.
383. А. Д. Гарновский, В. И. Минкин, И. И. Грандберг, Т. А. Иванова, Химия гетероциклических соединений, сб. I, **1967**, 74.
384. Б. Е. Зайцев, Б. Н. Иванов-Эмин, Р. К. Гридацов, Г. Валькарセル, Теорет. и эксп. химия, **1971**, 266.
385. В. К. Акимов, А. И. Бусев, Б. Е. Зайцев, В. П. Живописцев, ЖОХ, **37**, 658 (1967).
386. D. N. Sathyanaargiana, C. C. Patel, Indian J. Chem., **5**, 360 (1967).
387. D. N. Sathyanaargiana, C. C. Patel, Там же, **5**, 364 (1967).
388. D. Gopalakrishnan, A. Ravi, C. C. Patel, Bull. Chem. Soc. Japan, **1**, 79 (1967).
389. В. Т. Панюшкин, Кандид. диссерт., Гос. университет, Ростов-на-Дону, 1967.
390. А. К. Бабко, Н. П. Евтушенко, М. М. Тананайко, Укр. хим. ж., **34**, 1156 (1968).
391. D. Grăcăinescu, Al. Gruma, G. Chirvi, Inorgan. chim. acta (Italy), **4**, 305 (1970).
392. М. А. Азизов, Я. В. Ращекес, А. Л. Кац, Ж. структ. химии, **8**, 262 (1967).
393. Л. В. Коновалов, И. С. Масленникова, В. Н. Щемякин, Ж. неорг. химии, **15**, 1993 (1970).
394. М. Сэкидзаки, К. Ямасаки, Nippon kagaku zassi, J. Chem. Soc., Japan, **87**, 1053 (1966); РЖХим., **1966**, 16B120.
395. Х. Х. Хакимов, М. А. Азизов, К. М. Канцепольская, А. Д. Хамбараваев, Ж. структ. химии, **10**, 1036 (1970).
396. М. К. Алявия, К. А. Спицына, Ж. неорг. химии, **15**, 2164 (1970).
397. М. К. Алявия, М. К. Касымов, А. Л. Кац, Там же, **16**, 1326 (1971).
398. M. Sekizaki, K. Yamasaki, Inorgan. chim. acta (Italy), **4**, 296 (1970).
399. В. С. Пустоваров, В. Л. Шелепина, О. Е. Шелепин, З. Н. Назарова, О. А. Осипов, ЖОХ, **38**, 2763 (1968).
400. G. J. Sutton, Austr. J. Chem., **19**, 2059 (1966).
401. M. J. M. Campbell, D. W. Card, R. Grzeskowiak, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **5**, 39 (1969).

402. M. J. M. Campbell, D. W. Card, R. Grzeskowiak, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 3843 (1970); *J. Chem. Soc. (A)*, **1970**, 672.
403. D. A. Baldwin, A. B. P. Lever, R. B. Parish, *Inorgan. chem.*, **8**, 107 (1969).
404. R. J. Beadle, M. Goldstein, D. M. L. Goodgame, R. Grzeskowiak, Там же, **8**, 1490 (1970).
405. R. J. Beadle, R. Grzeskowiak, M. Goldstein, D. M. L. Goodgame, *J. Chem. Soc. (A)*, **1970**, 305.
406. F. Farina, R. T. Iwamoto, *Inorg. Chem.*, **4**, 844 (1965).
407. L. C. Nathan, J. H. Nelson, C. L. Rich, R. O. Ragsdall, Там же, **8**, 1494 (1969).
408. H. Gehlen, H. Waschke, *J. prakt. Chem.*, **312**, 408 (1970).
409. А. Д. Гарновский, В. Т. Панюшкин, В. П. Курбатов, О. А. Осипов, Тезисы докл. II Всес. совещ. по химии комплексных соединений кобальта, никеля и марганца. Инст. общ. и неорг. химии. АН ССР, Тбилиси, 1966, стр. 35; Ж. неорг. химии, **12**, 819 (1967).
410. В. А. Коган, В. П. Соколов, С. Г. Кочин, *ЖХХ*, **36**, 1857 (1966).
411. S. J. Gruber, C. M. Naggis, E. Sinn, *Inorgan. Nucl. Chem. Letters*, **3**, 495 (1967); *Inorgan. Chem.*, **7**, 268 (1968); *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 1805 (1968).
412. E. Sinn, C. M. Naggis, *Coord. Chem. Rev.*, **4**, 391 (1969); **5**, 313 (1970).
413. Л. В. Орлова, Кандид. диссерт., Гос. университет, Ростов-на-Дону, 1967.
414. В. Т. Панюшкин, Автореф. кандид. диссерт., Гос. университет, Ростов-на-Дону, 1967.
415. G. E. Batley, D. P. Graddon, *Austr. J. Chem.*, **21**, 1473 (1968).
416. В. П. Соколов, Кандид. диссерт., Гос. университет, Ростов-на-Дону, 1969.
417. C. M. Naggis, J. M. James, R. J. Milham, E. Sinn, *Inorgan. chim. Acta (Italy)*, **3**, 81 (1969).
418. В. А. Коган, Т. А. Жученко, О. А. Осипов, *ЖХХ*, **40**, 1602 (1970).
419. В. А. Коган, В. П. Соколов, О. А. Осипов, В. Н. Евреев, Ж. неорг. химии, **15**, 1518 (1970).
420. В. Т. Панюшкин, А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Н. П. Беднягина, Р. И. Никитина, *ЖХХ*, **38**, 1161 (1968).
421. R. Maier, E. Schinke, P. Rosmus, S. Scheithauer, *J. prakt. Chem.*, **312**, 767 (1970).
422. W. D. Kimpler, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4983 (1961).
423. В. Ф. Чесноков, И. М. Баховкин, *ЖХХ*, **36**, 1170, 1549 (1966).
424. В. Ф. Чесноков, И. М. Баховкин, Там же, **37**, 34, 1428 (1967).
425. В. Ф. Чесноков, И. М. Баховкин, И. В. Хазова, Там же, **39**, 500 (1969).
426. И. В. Хазова, В. Ф. Чесноков, Там же, **40**, 7 (1970).
427. G. E. Lewis, *Tetrahedron*, **10**, 129 (1960).
428. А. И. Бусев, В. Е. Зайцев, В. К. Акимов, *ЖХХ*, **35**, 1548 (1963).
429. В. К. Акимов, Б. Е. Зайцев, А. И. Бусев, И. А. Емельянова, Там же, **40**, 2711 (1970).
430. В. К. Акимов, А. И. Бусев, И. А. Емельянов, Там же, **41**, 196 (1971).
431. В. К. Акимов, А. И. Бусев, Х. А. Мурачашвили, Ж. неорг. химии, **16**, 680 (1971).
432. И. И. Грандберг, В. Г. Винокуров, В. С. Троицкая, Т. А. Иванова, В. А. Москаленко, Хим. гетероцикл. соед., **1970**, 202.
433. P. Ramamurthy, V. V. Savant, C. C. Patel, *Ind. J. Chem.*, **7**, 917 (1969).
434. N. Moti, Y. Asano, T. Igie, Y. Tsuzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 482 (1969).
435. М. А. Абрамович, И. М. Гинзбург, Д. В. Иоффе, Теор. и эксп. химия, АН УССР, **7**, 225 (1971).
436. В. С. Соколов, Э. Г. Теренин, Н. Н. Шестериков, В. С. Шмидт, Радиохимия, **11**, 535 (1969).
437. А. Д. Гарновский, Л. И. Кузнецова, Ю. П. Андрейчиков, О. А. Осипов, Ю. В. Колодяжный, В. И. Минкин, В. А. Брень, А. М. Симонов, Н. И. Авдюнина, *ЖХХ*, **41**, 1829 (1971).
438. E. Abel, Ch. Towers, см.³⁵⁹, т. I, стр. 162.
439. В. Н. Бабин, Л. А. Федоров, Н. С. Кочеткова, Ю. А. Белоусов, см.³⁵⁹, т. II, стр. 390.
440. А. Н. Несмеянов, В. Н. Бабин, Н. С. Кочеткова, Е. И. Мысов, Ю. А. Белоусов, Л. А. Федоров, ДАН, **200**, 1112 (1971).
441. W. Beck, J. Ch. Weiss, J. Wieczorek, *J. Organomet. Chem.*, **30**, 89 (1971).

Ростовский-на-Дону государственный университет,
кафедра физической и коллоидной химии;
НИИ физической и органической химии