

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 2

ФЕВРАЛЬ — 1973 г.

ТОМ XLII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ

ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК. 541.8; 547.324

УСПЕХИ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ АЗОЛОВ

*А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Л. И. Кузнецова,
Н. Н. Богдашев*

Обобщены и систематизированы литературные данные по комплексным соединениям азолов. Особое внимание уделено вопросу о локализации координационной связи в азольной молекуле, конкурентной координации в амбидентных азолсодержащих системах, элементотропии в ряду N-элементоорганических производных азолов, полиэдрическим формам внутрикомплексных соединений азольного ряда.

Библиография — 508 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	177
II. Молекулярные комплексы азолов	178
III. N-Металл- и N-элементоорганические производные азолов	194
IV. Внутрикомплексные соединения азольного ряда	198

I. ВВЕДЕНИЕ

В 1958 г. группа Дороти Ходжкин подвела итоги¹ почти десятилетней работы по расшифровке структуры витамина В₁₂, отмеченной позже Нобелевской премией. Авторы установили, что в нуклеотиде В₁₂ в отличие от нуклеотидов нуклеиновых кислот основанием (остовом) служит не пурин или пиримидин, а кобальтовый комплекс 5,6-диметилбензимидазола^{2,3}. Скорее всего это открытие⁴, а также известные ранее факты участия азольных систем в биохимическом связывании металлов (гемоглобин, цитохромы и др.)⁵, послужили мощным стимулом для развития синтетических, физико-химических и структурных исследований комплексных соединений металлов с азолями и их производными. Подтверждением этой мысли является то обстоятельство, что, если до конца 50-х годов комплексам азолов были посвящены случайные синтетические или аналитические работы⁶⁻⁸, то в 60-х—70-х годах азолсодержащие системы стали занимать одно из ведущих мест среди азотсодержащих лигандов⁹.

В предлагаемом обзоре систематизирован материал по типам комплексов, образуемых азолсодержащими лигандами: 1) молекулярные комплексы; 2) N-металл- и N-элементоорганические производные азолов; 3) внутрикомплексные соединения.

Обзор не претендует на исчерпывающий охват всех работ по комплексным соединениям азолов, но в нем изложены основные достижения синтетической и структурной химии комплексов азолсодержащих систем за последнее десятилетие 1961—1971 г. (частично 1972 г.)

II. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ АЗОЛОВ

Наличие нескольких гетероатомов и квазиароматической π -системы предполагает поведение азолов как полидентатных лигандов. В этой связи в химии комплексов азолсодержащих систем первостепенным является вопрос о месте локализации координационной связи (конкурентная координация¹⁰). Этот вопрос до сих пор не получил однозначного ответа. Предполагается, что в зависимости от типа азолов, металла и условий проведения реакции координационная связь может быть локализована на пиридиновом N-атоме^{4, 5, 9-27}, O-, S-гетероатоме²⁸⁻³¹ или π -системе³²⁻³⁵. Вместе с тем, анализ многочисленных литературных данных позволяет утверждать, что азолы являются моноидентатными лигандами* с единственным центром локализации координативной связи — атомом азота пиридинового типа. Этот вывод обоснован не только теоретически⁹ (локализацией наибольшего π -электронного заряда на пиридиновом N-атоме), но и прямыми рентгеноструктурными³⁶⁻⁴⁰, ЯМР⁻⁴¹, ИК^{-18, 22, 42-44} и УФ⁻²⁴ спектроскопическими исследованиями. Заключение о возможности координации переходных металлов по атому кислорода оксазольного цикла^{29, 30}, сделанное Даффом на основании ИК-спектроскопического и магнетохимического исследований бензоксазольных комплексов, является малодоказательным. Не убедительна и попытка Пюля²⁸ объяснить своеобразные свойства комплексов тиазолилформазана координацией металла по S-атому тиазольного кольца. Наконец, отсутствуют какие-либо строгие доказательства возможности протекания реакции комплексообразования с участием π -системы азольного кольца: даже такие типичные π -комплексообразователи, как карбонилы металлов, образуют с азолами преимущественно σ -, а не π -комpleксы^{9, 34, 35, 45-48}.

1. Комплексы азолов с двухвалентными металлами I, II, VII и VIII групп

Наибольшее число исследований посвящено изучению физико-химических свойств и строения координационных соединений (КС) моноидентатных азолов с солями двухвалентных металлов**.

Синтез комплексов этого типа в большинстве случаев осуществлялся при нагревании компонентов в этаноле⁴⁹⁻⁶⁶. Иногда для этих же целей применялись метанол^{25, 26, 67-69}, ацетон^{27, 50, 63, 70} или сплавление азолов с галогенидами металлов²⁰. Однако указанные способы приводили к получению комплексов, содержащих большое количество молекул лиганда. Поэтому для синтеза комплексов с низким координационным числом (к. ч.) металла применялось разложение вышеуказанных комплексов при 90—140° в вакууме^{31, 55, 64}.

Состав комплексов колеблется от $MX_2 \cdot L$ до $MX_2 \cdot 6L$ и зависит главным образом от стехиометрии реагентов.

* Азолы, содержащие в гетероядре несколько sp^2 -гибридизированных N-атомов, являются мостиковыми бидентатными лигандами (см. ниже).

** В работе⁹ табулированы данные по комплексам важнейших азолсодержащих систем.

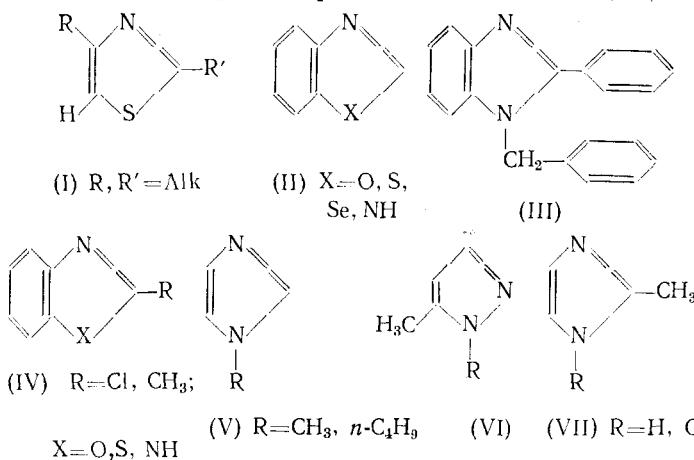
Практически не влияет на к. ч. металла величина основности (pK_a) азолов: КС с составом от $MX_2 \cdot L$ до $MX_2 \cdot 6L$ могут быть получены как для имидазола ($pK_a = 7$)^{9, 71}, так и тетразола ($pK_a \sim 0$)⁷². Аналогично в ряду С- и N-алкилзамещенных пиразола независимо от основности (величины pK_a колебались от 4,12 до -1,96) были получены²³ комплексы с составом $MX_2 \cdot nL$ ($n = 2-4$). Однако в ряду бензазолов влияние основности на состав проявляется достаточно четко: для бензимидазола ($pK_a = 5,53$)⁹ легко получаются комплексы типа $MX_2 \cdot 4L$; в случае менее основного бензтиазола ($pK_a \sim 2,0$)⁹ КС указанного состава получаются только с ограниченным числом металлов и анионов; бензоксазол ($pK_a \sim 1$)⁹ образует комплексы, содержащие не более двух молекул лиганда.

Мало влияет на состав и природа металла. Лишь для солей меди не удается в большинстве случаев выделить КС с составом $CuX_2 \cdot 6L$, хотя для имидазола⁴⁹ и его 4(5)-бромпроизводного⁷³ подобные комплексы известны.

Гораздо существеннее влияние на состав КС анионов и стерических факторов, характеризуемых пространственной структурой лиганда.

Наибольшей координационной емкостью обладают металлы, связанные с ClO_4^- и BF_4^- — (состав комплексов $MX_2 \cdot L4$) NO_3^- и NCY -группы снижают к. ч. металла, что объясняется преимущественной бидентатностью этих анионов ($Y = O, S, Se$).

Введение объемистых заместителей в молекулу лиганда приводит к понижению числа координированных азолов. Так, для алкилзамещенных тиазола (I) описаны комплексные соединения с составом $MX_2 \cdot 2L$ ^{57, 74}. Бензаналоги азолов (II) образуют комплексы, содержащие не более четырех молекул лиганда даже с перхлорат-анионом^{59, 63}. При дальнейшем усложнении лиганда, например, для 1-бензил-2-фенилбензимидазола (III)⁷⁵, получены КС, содержащие не более двух молекул азола. Таков же в большинстве случаев состав и других комплексов, полученных на основе лигандов, содержащих в положении 2 азольного ядра менее объемистые, чем фенил, заместители (IV)^{25, 26, 29, 67, 76, 77}.



Высказанные соображения касаются лишь С-алкил (арил) замещенных, в которых заместитель оказывает стерические препятствия реакционному центру (N-атому пиридинового типа). Если же заместители удалены от центра локализации координационной связи, то состав комплексов аналогичен для замещенных и незамещенных азолов. Именно этим, видимо, следует объяснить тот факт, что N-алкилзамещенные имидазола (V) даже при наличии объемистого бутильного заместителя

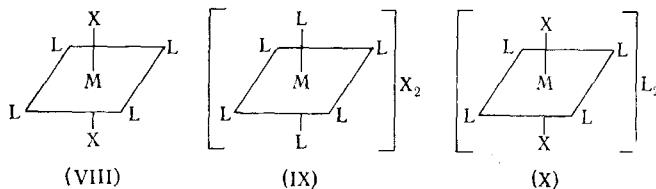
образуют комплексы^{44, 78} с составом $MX_2 \cdot 6L$, а 5-метилпиразол (VI)⁷⁹ еще и комплекс с семью молекулами лиганда*. В то же время для 2-метилимидазола (VII, $R=H$)⁷³ и 1,2-диметилимидазола (VII, $R=CH_3$)^{70, 80} описаны КС, содержащие не более четырех азольных молекул.

Тип полиэдров, реализуемых для комплексов азолов, зависит в основном от координационного числа металла и его электронной конфигурации, характера аниона, природы лиганда и в ряде случаев агрегатного состояния системы.

Комплексные соединения $MX_2 \cdot 4L$ и $MX_2 \cdot 6L$ имеют октаэдрическую структуру с отдельными искажениями вдоль тетрагональных осей, вызванными специфическим влиянием лиганда и аниона.

Для КС типа $MX_2 \cdot 4L$ чаще всего, хотя и не обязательно, реализуется *транс*-октаэдрическая структура (VIII). Искажения в ней могут привести к удлиненной или укороченной тетрагональным бипирамидам^{81, 82} и даже тетраэдрической конфигурации со слабо связанными анионами, расположенными вдоль тетрагональных осей⁵⁸. Вместе с тем, среди этого типа комплексов встречаются плоско-квадратные полиэдры. Последние характерны для никелевых^{49, 58, 83} КС с I^- , ClO_4^- , BF_4^- и NCS^- -анионами и палладиевых³¹ комплексов с Cl^- , I^- и NO_3^- .

Для комплексов $MX_2 \cdot 6L$ принципиальным является вопрос о типе реализуемого октаэдра: $[ML_6]_2X_2$ — IX или $[MX_2L_4]L_2$ ⁴⁹:



Рентгеноструктурные^{39, 84} и спектральные^{16, 24, 49, 85} исследования однозначно решают вопрос в пользу структуры (IX), в которой металл окружен шестью атомами азота пиридинового типа.

Гораздо богаче тип полиэдрических форм комплексов $MX_2 \cdot 2L$.

Электронная конфигурация металла для этого типа КС зачастую играет решающую роль: $Co^{II} (d^7)$ и $Zn^{II} (d^{10})$ — образуют в основном тетраэдрические комплексы, $Ni^{II} (d^8)$ и $Cu^{II} (d^9)$ — плоские и октаэдрические, $Pd^{II} (d^8)$ — только плоские. Однако высказанное положение нельзя считать безапелляционным, так как среди кобальтовых и цинковых комплексов встречаются КС с октаэдрическим полиэдром^{27, 55}, а медных и никелевых — с тетраэдрическим^{19, 58}. Эти отклонения связаны прежде всего с *природой анионов*, среди которых следует отметить по специальному действию I^- , NCY , ($Y=O, S, Se$) и NO_3^- . Для никелевых комплексов имидазола²⁰ его 5-бромпроизводного⁷³ и бензоксазола¹⁹ типа $NiX_2 \cdot 2L$ ($X=Cl, Br$) при замене хлора и брома на иод наблюдается переход октаэдрической конфигурации в тетраэдрическую. В случае же комплексов 2-метилимидазола переход октаэдр \rightarrow тетраэдр наблюдается не только для иодида, но и для бромида никеля.

Замена хлора и брома на иод нередко приводит к уплощению тетраэдрической конфигурации. Переход тетраэдр \rightarrow плоский квадрат характерен для комплексов никелевых галогенидов с 1-бензил-2-фенилбензимидазолом⁷⁵ и 2-аминобензтиазолом⁸⁶. Структурные особенности тако-

* В комплексе $MX_2 \cdot 7L$ ($L=VI$) одна из молекул лиганда, видимо, связана сольватно⁷⁹.

го типа комплексов объясняют различной степенью поляризуемости галоидов $I > Br > Cl$ и различным порядком эффективного вклада в π-дативную связь металла — лиганд⁸⁷.

Специфическое действие NO_3^- и NCY^- -групп связано с тем, что нитрат-анион часто выступает как бидентатный лиганд⁸⁸⁻⁹¹, а псевдогалогенидные анионы образуют мостиковые структуры^{9, 10, 92-95}. В результате оба аниона повышают к. ч. металла в комплексах $MX_2 \cdot 2L$ до шести и способствуют образованию октаэдрических структур. Неоднократно наблюдавшийся переход тетраэдрических и плоских конфигураций в октаэдрическую^{19, 50, 64, 81, 96, 97} был подробно обсужден Даффом и сотр. на примере бензтиазольных и бензоксазольных комплексов нитратов переходных металлов⁶⁵. В ИК- и КР-спектрах этих комплексов обнаружены частоты колебаний $M-O$ -связи, расположенные в низкочастотной области (при $270-350 \text{ см}^{-1}$) в зависимости от природы металла и лиганда. Вместе с тем имеется ряд работ, в которых убедительно показано, что NO_3^- -анион может являться и монодентатным лигандом. В этом случае при переходе к нитратам не наблюдается каких-либо изменений в характере реализуемых для КС $MX_2 \cdot 2L$ полиэдров^{4, 27}. Таким же образом ведут себя и псевдогалогенидные ионы, так как среди комплексов $MX_2 \cdot 2L$, содержащих NCY^- -анионы, встречаются не только мостиковые октаэдрические полиэдры, но и плоские^{75, 76, 98, 99} и тетраэдрические^{27, 63, 77, 100} структуры. В последнем случае обычно обсуждается вопрос о способе координации псевдогалогенидных ионов и на основании общепринятых тестов^{9, 10, 92-94, 101} решается для азольных комплексов в пользу $M-N$ -связи^{27, 44, 63, 76, 77, 98-100}.

При одинаковых составе, металле и анионе удается проследить влияние на структуру КС тонкого строения лиганда. Так, в отличие от плоских комплексов роданида никеля с 2-метилбензимидазолом⁷⁶ аналогичные комплексы бензимидазола являются октаэдрическими¹⁰². Комплексы хлорида никеля типа $MX_2 \cdot 2L$ для бензимидазола являются тетраэдрическими⁶⁰, но для бензтиазола⁶³ и бензоксазола¹⁹ — октаэдрическими.

Гораздо меньше данных имеется для обсуждения структуры комплексов азолов типа $MX_2 \cdot L$ и $MX_2 \cdot 3L$. Первым из них в зависимости от электронной структуры металла приписывается плоская (Cu)^{31, 55, 63}, октаэдрическая (Ni)^{20, 31, 61, 63} и (Co)^{20, 55} или тетраэдрическая (Co)^{20, 31} и (Zn)³¹-конфигурации. Для КС $MX_2 \cdot 3L$ постулируются тригонально-бипирамидальная⁷⁰ или полимерно-октаэдрическая^{29, 57} конфигурации. Строгие же доказательства получены лишь в случае 1,2-диметилимидазольного комплекса дихлорида меди: рентгеноструктурный анализ определенно свидетельствует о *цикло*-тригонально-бипирамидальной структуре¹⁰³. Учитывая, что во многих случаях при переходе к растворам может изменяться конфигурация комплексов^{9, 104, 105}, следует подходить к данным, приведенным в данной главе, с известной осторожностью. Если для КС типа $MX_2 \cdot 6L$ и $MX_2 \cdot 4L$ вряд ли следует ожидать смены полиэдров при переходе от кристаллической фазы к раствору, то, как уже показано для отдельных комплексов азолов типа $MX_2 \cdot 2L$, изменения полиэдрических форм весьма существенны^{19, 27, 99}.

Устойчивость комплексных соединений азолов рассмотренных выше типов не была предметом систематических исследований. Больше всего данных имеется относительно устойчивости комплексов имидазола¹⁰⁶⁻¹¹⁴ и некоторых его производных^{115, 116}.

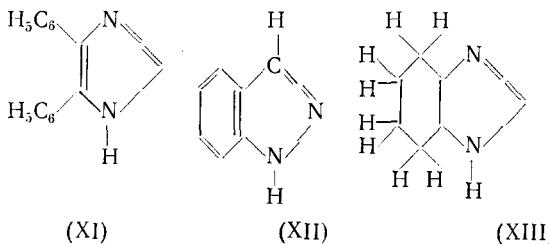
В работе Скленской и Карапетьяница¹¹⁴ на основании измерения температурной зависимости констант нестойкости в интервале $10-50^\circ$ определены изменения термодинамических функций ступенчатого комплексообразования ионов двухвалентных Cu , Ni и Co с имидазолом в водном

растворе. Авторами установлено, что константы нестабильности имидазольных комплексов и значения ΔH_1 изменяются в последовательности $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co}$, которая совпадает с общепринятым для азотсодержащих лигандов рядом устойчивости Ирвинга—Вильямса¹¹⁷. Значения ΔH_1 соответствуют величинам, найденным калориметрическим методом ($\text{Cu} — 7,6$ ккал/моль; $\text{Ni} — 5,8$ ккал/моль) и для имидазольных комплексов существенно выше, чем для аммиачных ($\text{Cu} — 5,6$, $\text{Ni} — 4$ ккал/моль)¹¹⁸.

2. Комплексы азолов с галогенидами и триалкил-производными элементов III группы

Синтез комплексных соединений азолов с MX_3 ($\text{M} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ и Sc , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CH}_3$), за исключением скандиевых КС, осуществлен в аprotонных абсолютных растворителях^{9, 119–125}. Сравнительная устойчивость скандиевых галогенидов и их комплексов позволяет осуществить получение КС в этаноле¹²¹. Тригалогениды бора^{119, 126}, алюминия^{120, 121} и галлия^{9, 119} и их trimетилпроизводные^{119, 122} образуют с азолами преимущественно комплексы с составом 1:1, тогда как для соответствующих индиевых^{9, 119, 123, 124}, таллиевых¹²⁵ и скандиевых¹²¹ КС более характерен состав $\text{MX}_3 \cdot 2\text{L}$ и $\text{MX}_3 \cdot 3\text{L}$. Этот результат, видимо, связан с тем, что для комплексов бора, алюминия и галлия наиболее характерным является тетраэдрическое строение с sp^3 -гибридизированным атомом металла, а для КС индия, таллия и скандия — октаэдрическое или тригонально-бипирамидальное (d^2sp^3 - и sp^3d -гибридизации, соответственно)^{9, 104, 127–129}.

Как и в случае КС азолов двухвалентных металлов, состав комплексов азольных лигандов с MX_3 в большей степени зависит от объема, чем от основности лигандов. Так, если в случае имидазола (V), имеющего сравнительно малый объем и высокую основность галогениды металлов присоединяют до 4 (InCl_3)¹²³, 5 (AlBr_3)¹²⁰ и (InI_3)¹²³, 6 (AlCl_3)^{119, 121} и (ScCl_3)¹²¹ молекул лиганда, то для объемистого 4,5-дифенилимидазола (XI) с близким pK_a число координированных молекул лиганда не превышает одной для AlX_3 ^{9, 119–121} или двух InX_3 ^{119, 123}. В ряду производных бензимидазола, пиразола, индазола (XII) основность падает, а состав остается неизменным — $\text{InX}_3 \cdot 3\text{L}$ ¹²³.

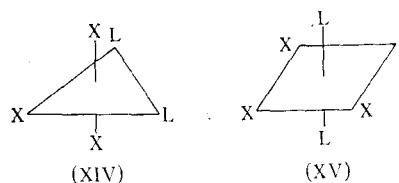


Вместе с тем, для некоторых структурно-аналогичных производных имидазола увеличение основности сопровождается ростом числа координированных молекул лиганды в комплексе. Бромистый¹²⁰ и хлористый¹²¹ алюминий и хлорид скандия¹²¹, в зависимости от соотношения реагентов, могут присоединять до 5 молекул тетрагидробензимидазола (XIII), тогда как в комплексных соединениях с бензимидазолом (IV, $\text{X} = \text{NH}$, $\text{R} = \text{H}$) максимальное число координированных молекул не превышает трех. Аналогично трихлорид и триiodид индия образуют с XIII комплексы с составом $\text{InX}_3 \cdot 4\text{L}$, а (IV, $\text{X} = \text{NH}$, $\text{R} = \text{H}$) — $\text{InX}_3 \cdot 3\text{L}$.

С целью получения информации о строении КС в работах^{9, 119–123} изучались ИК-спектры поглощения и определялись дипольные моменты

комплексов, в 124 — ИК-, КР- и ЭПР-спектры, в 125 — масс-, ЯМР- и колебательные спектры и в 126 — ЯМР-спектры.

В ИК-спектрах комплексов типов $(MX_3 \cdot nL, n=1-6)$ было обнаружено повышение частот валентных колебаний азольных колец, что позволило ^{9, 119-123} сделать вывод о локализации координационной связи на пиридиновом азоте гетероцикла. Наряду с указанным повышением частот для КС с составом $MX_3 \cdot nL$ ($M=Al, B; n>1; M=In, Sc; n>3$) в ИК-спектрах наблюдались полосы некоординированных лигандов. Это обстоятельство позволило приписать рассматриваемым КС структуру сольватов типа $[MX_3 \cdot (n-m)L]mL$ ^{9, 119-121, 123}. Не исключена возможность образования сольватов и для галлиевых комплексов типа $AlCl_3 \cdot 2L$, хотя координационные возможности этого металла согласуются и с образованием тригонально-бипирамидальных КС (sp^3d -гибридизация). Комплексам $InX_3 \cdot 2L$ на основании изучения ИК-спектров и величин дипольных моментов, колеблющихся в пределах $4-7 D$, была приписана ^{9, 119, 123} *цикло-тригонально-бипирамидальная* конфигурация (XIV), а октаэдрическим КС типа $InX_3 \cdot 3L$ — *цикло-структуре с C_{2v} -симметрией* (XV):

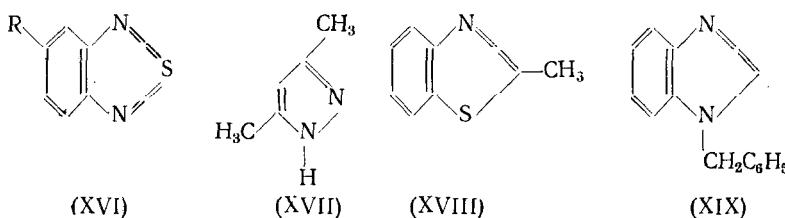


По величинам смещения частот валентных колебаний азольных колец ($\Delta\gamma$) была проведена сравнительная оценка устойчивости комплексов. Оказалось, что величины ($\Delta\gamma$) для комплексов MX_3 одинакового состава и строения удовлетворительно коррелируются основностью азольных лигандов ⁹.

Выводы, сделанные на основании ИК-спектроскопических исследований, подтверждены в отдельных случаях и результатами измерения дипольных моментов ^{9, 119}.

3. Комплексные соединения азолов с тетрагалогенидами элементов IV группы

Известные к настоящему времени азольные комплексы с MX_4 ($M=Sn, Ge, Ti, Zr, Hf, Th; X=Cl, Br, I$) ограничиваются главным образом комплексными соединениями имидазолсодержащих систем ^{9, 130-132}. Лишь в случае тетрахлорида олова получены также комплексы с бенз-2,1,3-тиадиазолом (XVI, $R=H$) и его 5-метилпроизводным (XVI, $R=CH_3$) ^{133, 134}, а для тетрахлорида германия с 3,5-диметилпиразолом (XVII) и 2-метилбензтиазолом (XVIII) ⁹.



Синтез комплексов азолов с тетрахлоридами металлов IV группы был осуществлен при смешении на холода бензольных или хлороформенных

растворов лигандов с MX_4 , растворенным в бензоле ($M = Sn, Ti, Ge$)^{9, 130, 132} или эфире (Zr, Hf, Th)^{9, 131, 132}.

Состав этого типа комплексов, как и в случае КС других кислород- и азотсодержащих лигандов^{9, 104, 132–135}, достаточно строго регулируется свойствами MX_4 ^{9, 132}. Тетрагалогениды олова^{9, 130, 133}, циркония¹³¹ и гафния¹³¹ независимо от соотношения реагентов, объема и основности лиганда, образуют КС типа $MX_4 \cdot 2L$. Для тетрахлорида германия наиболее характерны комплексные соединения $MX_4 \cdot 3L$, хотя **XVII** образует комплекс $GeCl_4 \cdot L$, а имидазол — даже $GeCl_4 \cdot 5L$ ⁹. В случае тетрахлорида титана в зависимости от соотношения реагентов могут быть получены КС состава $TiCl_4 \cdot 2L$ и $TiCl_4 \cdot L$ ^{9, 130, 132}. С тетрахлоридом тория комплексы определенного состава удалось получить лишь с лигандами, содержащими объемистые заместители в азольных ядрах (например, **XIX** и подобными ему 1- α -фенетил-, 1- α -нафтилметил- и бензидрилпроизводными)¹³¹. С имидазолом, бензимидазолом и их С, N-алкил(арил)производными $ThCl_4$ образует КС состава $ThCl_4 \cdot 2L \cdot n(C_2H_5)_2O$ с n колеблющимся от 6 до 14 в зависимости от объема лиганда¹³².

При изучении строения КС MX_4 с азолами сделан вывод, что единственным центром комплексообразования в имидазольном цикле является пиридиновый N-атом азольного кольца¹³⁰. Основой для этого заключения послужило повышение частот валентных колебаний имидазольного кольца (область 1550–1570 cm^{-1}) при комплексообразовании и аналогия ряда химических и физических (спектрального поведения при координации) свойств имидазолсодержащих систем и пиридина^{9, 130}. Впоследствии этот тест был широко использован для обоснования координации по пиридиновому азоту азольных лигандов^{9, 99, 119–121, 130–132, 136–138}.

Было также установлено, что величина смещений валентных колебаний имидазольного кольца при координационном взаимодействии с MX_4 ($\Delta\gamma$) коррелируется основностью лиганда^{9, 130–132}.

Строение комплексов $MX_4 \cdot 2L$ с азолами подробно не изучалось из-за крайне низкой растворимости и легкой гидролизуемости. Однако данные низкочастотных колебательных спектров свидетельствуют, что комплексы $SnCl_4$ и $TiCl_4$ с бензимидазолом, как и рядом других азотсодержащих лигандов¹³⁹, имеют в кристаллической фазе *цис*-октаэдрическую конфигурацию⁹.

4. Комpleксы азолов с металлами V группы

Препаративно выделены и частично исследованы комплексы азолов с $NbCl_5$ ^{140, 141} и $NbOCl_3$ ^{142–144}. Комплексы обоих производных ниобия получены при взаимодействии эфиратов пентахлорида^{140, 141} или хлорокиси^{142–144} с азолами в бензольном растворе.

Состав КС $NbCl_5$ существенным образом зависит от основности азолов, а в ряде случаев — от соотношения реагентов и растворителя. Для азолов со сравнительно высокой основностью (имидазол, бензимидазол, 2-метилбензимидазол) при различном соотношении реагентов могут быть получены^{140, 141} комплексы $NbCl_5 \cdot nL$ с $n = 1, 2, 3$. С понижением основности (3,5-диметилпирацол и бензтиазол) получаются комплексные соединения $NbCl_5 \cdot L$ ^{140, 141}. При замене бензола на ацетонитрил удается выделить комплекс $NbCl_5 \cdot L \cdot CH_3CN$ ¹⁴¹.

В отличие от комплексов $NbCl_5$, для КС $NbOCl_3$ наиболее характерным является состав $NbOCl_3 \cdot L$ ^{142–144}. Однако окончательные выводы о зависимости состава комплексов $NbOCl_3$ с азолами от структурных факторов и условий синтеза сделать трудно из-за узкого круга азолсодержащих систем, введенных в реакцию с хлорокисью ниобия^{142–144}.

Свойства КС NbCl_5 и NbOCl_3 изучены с помощью методов магнетохимии и ИК-спектров.

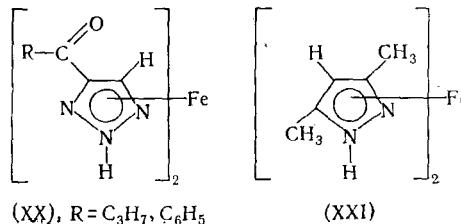
В работах ^{140, 141} показано, что при взаимодействии NbCl_5 с азолами не наблюдается восстановления ниобия до четырехвалентного состояния *: все синтезированные комплексы, кроме $\text{NbCl}_5 \cdot 2\text{L} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, являются диамагнитными. Слабый же парамагнетизм ($\mu_{\text{эфф}} \approx 0,7 \mu\text{в}$) комплекса, содержащего молекулу ацетонитрила объясняет ¹⁴¹ координацией CH_3CN с NbCl_5 (комплексное соединение $\text{NbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ также слабо парамагнитно — $\mu_{\text{эфф.}} = 0,6 \mu\text{в}$) ¹⁴⁸.

По повышению частот колебаний азольных колец в комплексах $\text{NbCl}_5 \cdot n\text{L}$ ^{140, 141} и $\text{NbOCl}_3 \cdot \text{L}$ ¹⁴²⁻¹⁴⁴ сделан вывод о локализации координационной связи на пиридиновом N-атоме азольного кольца. Было также установлено, что при взаимодействии NbOCl_3 с азолами наблюдается понижение поглощения NbO-связи на $30-65 \text{ см}^{-1}$ (область $800-700 \text{ см}^{-1}$). На этом основании высказано соображение, что величины смещений частот валентных колебаний связи могут служить своеобразной мерой прочности донорно-акцепторной связи лиганда с трихлорокисью ниобия ^{143, 144}.

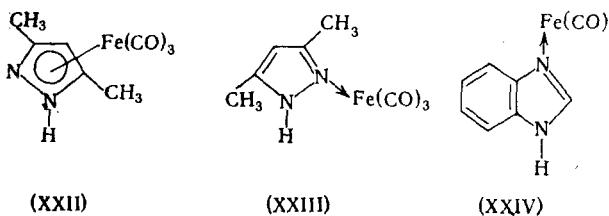
5. Металлокарбонилазольные комплексы элементов VI—VIII групп

Синтез и исследование свойств металлокарбонилазолов были предприняты, главным образом, с целью изучения возможности получения π -комплексов в ряду азолов.

Несмеянов с сотр. ³³, исходя из имеющихся данных по успешному синтезу азоферроцена ¹⁴⁹⁻¹⁵² и аналогии ряда свойств азолов и пиррола, ввели во взаимодействие в абсолютном тетрагидрофуране 4-бутироил (бензоил)-1,2,3-триазолы и 3,5-диметилпиразол с нонакарбонилом железа. На основании данных элементарного анализа, измерения молекулярного веса и изучения ИК-спектров авторами ³³ была высказана гипотеза о π -комплексном строении полученных соединений (XX, XXI):

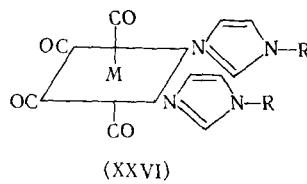
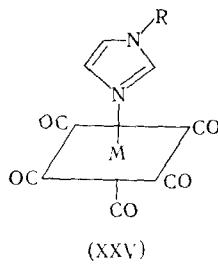


Позже такие же соображения были приведены относительно структуры (XXII) комплексов азолов с составом $\text{LFe}(\text{CO})_3$ ³⁴⁻³⁵, но комплексным соединениям типа $\text{LFe}(\text{CO})_4$ на основании масс-, ИК- и ЯМР-спектроскопических исследований приписано строение σ -комплексов (XXIII—XXIV) ^{35, 37}:

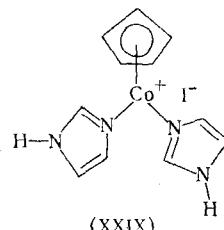
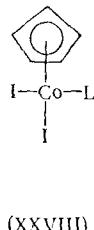
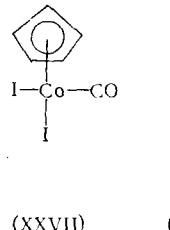


* Ранее указывалось, что при взаимодействии NbCl_5 с азотсодержащими органическими соединениями происходит образование парамагнитных КС типа $\text{NbCl}_4 \cdot n\text{L}$ ¹⁴⁵⁻¹⁴⁷.

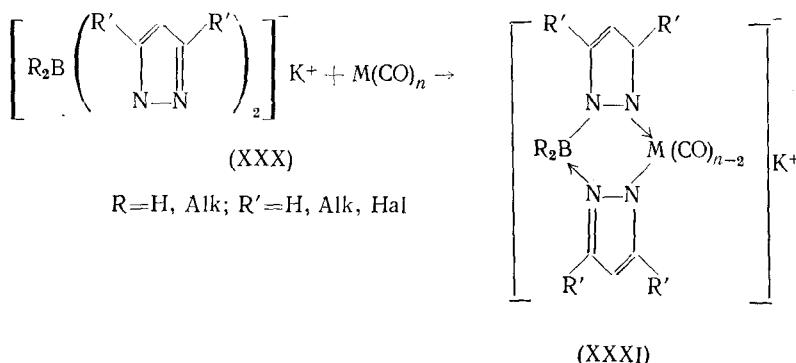
В работах ⁴¹ и независимо ^{46, 48} получены комплексные соединения большой группы азолов и их бензаналогов с гексакарбонилами хрома, молибдена и вольфрама. Всем этим комплексам на основании данных элементарного состава $LM(CO)_5$ или $L_2M(CO)_4$, ИК-спектров, величин дипольных моментов ^{46, 48} и ^{14}N -ядерно-резонансных измерений ⁴¹ приписано строение σ -комплексов со связью $M \leftarrow N$, локализованной на пиридиновом атоме азота гетерокольца, например (XXV, XXVI):



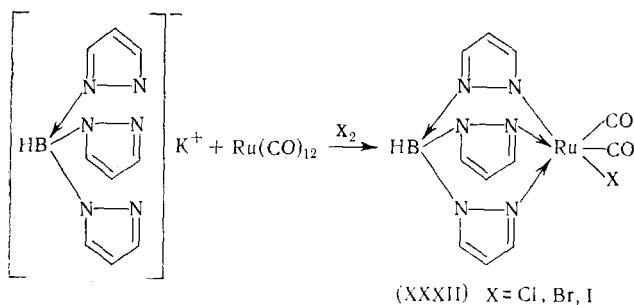
При реакции циклопентадиенилдиисида кобальта (XXVII) с имидазолом, бензимидазолом, индазолом и бензотриазолом синтезированы комплексы (XXVIII—XXIX) с σ -Co—N-связью ¹⁵³:



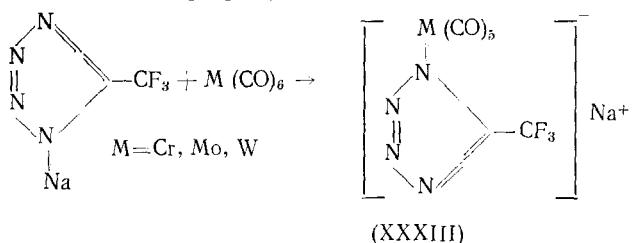
Щелочные полипиразолилбораты (XXX) при взаимодействии с гексакарбонилом молибдена ^{154, 155} и броммарганецпентакарбонилом или де-какарбонилом димарганца ¹⁵⁶ образуют анионы с σ -связанным металлокарбонильным остатком (XXXI):



Реакция трипиразолилбората калия с $Ru_3(CO)_{12}$ в присутствии галоидов (Cl_2 , Br_2 , I_2) приводит к получению металлокарбонильного производного (XXXII), в котором реализуются σ -Ru—N-связи ¹⁵⁷:

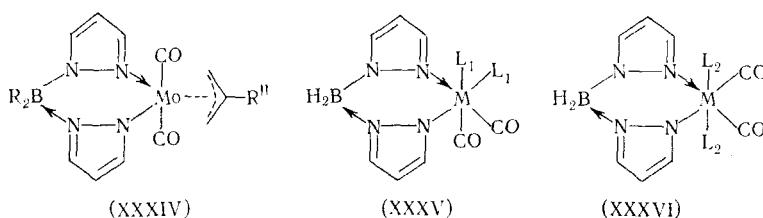
(XXXII) $X = Cl, Br, I$

Структуру с σ -M—N-связью имеет также анион (XXXIII), образующийся при взаимодействии 5-трифторометилпиразолида натрия с $M(CO)_6$ ¹⁵⁸:



(XXXIII)

При реакциях указанных анионов с непредельными соединениями¹⁵⁴ или фосфинами (фосфитами)¹⁵⁶ могут быть получены КС (XXXIV—XXXVI) соответственно. Причем в случае фосфинов лиганды (L_1) занимают *cis*-положение друг к другу (XXXV), а фосфитов (L_2)—*транс*-конфигурацию (XXXVI)¹⁵⁶:



Таким образом, приведенные данные достаточно четко свидетельствуют о преимущественном образовании азолами σ --, а не π -комплексов даже с такими сильными π -акцепторами, как карбонилы металлов. Трудности получения π -комплексов в ряду азолов, в отличие от пиррола^{149—152, 159, 160} и других пятичленных систем с одним гетероатомом^{161, 162}, объясняются, по нашему мнению^{9, 48}, сочетанием в азольной молекуле π -электронного секстета с ненасыщенным N-атомом пиридинового типа, значительно превосходящим π -систему по донорной активности*.

При изучении полярных свойств комплексов типа $LM(CO)_5$ показано, что устойчивость КС изменяется симбатно изменению основности сходных по природе лигандов^{9, 46, 48}: имидазол>бензимидазол>пиразол>тетразола. Однако устойчивость комплексных соединений азолов, содержащих в гетерокольце O- или S-атомы (бензоксазол, бентиазол), не укладывается в приведенный выше ряд^{9, 46, 48}.

* Соображения о получении π -комплексов в ряду пиридина¹⁶³ оказались ошибочными¹⁶⁴.

Значительная полярность ($\mu=10 D$) азольных комплексов типа $L_2M(CO)_4$ свидетельствует об их *цис*-октаэдрической конфигурации в растворе^{46, 48}. Такое же строение по данным ИК-спектров имеют эти комплексы и в кристаллической фазе^{41, 46, 48} (четыре полосы в области 1800—2000 cm^{-1}).

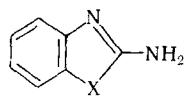
В заключение раздела по КС монодентатных азолов отметим, что здесь не обсуждены данные по координационным соединениям N-замещенных тетразола, так как на эту тему имеется достаточно полный обзор⁷². Вместе с тем необходимо подчеркнуть, что, согласно последним рентгеноструктурным данным¹⁶⁵, тетразольное кольцо может быть координировано не только по N₄⁷², но и по N₃-атому¹⁶⁶. Наряду с рассмотренными выше азольными комплексами изучались, хотя и менее подробно, КС 2-метилбензеселеназола¹⁰⁰, изотиазола^{167, 168}, тиа- и селенодиазолов^{169—171}, а также ряда азольных кристаллосольватов общей формулы $MX_2 \cdot 2L \cdot 2H_2O$ (последние имеют октаэдрическую конфигурацию)¹⁷². Наконец, синтезированы комплексы азолов не только с указанными выше металлами, но и с рутением^{173, 174}, рением¹⁷⁵ и родием¹⁷¹.

6. Комплексные соединения амбидентных азолсодержащих систем

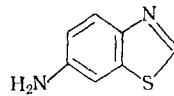
Азольные лиганды с несколькими донорными атомами, связанными в единую сопряженную систему (амбидентные соединения^{10, 93}) представляют значительный интерес для обсуждения проблемы конкурентной координации в химии комплексных соединений^{9, 10}. При рассмотрении этой проблемы целесообразно систематизировать лиганды азольного ряда по типу донорных атомов, на которых может быть локализована координационная связь.

а. Азолсодержащие лиганды с N-донорными атомами

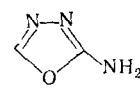
Аминопроизводные азолов (XXXVII—XXXIX), содержащие два различногибридизованных донорных N-атома, являются преимущественно монодентатными лигандами и образуют с солями переходных металлов^{86, 98, 176—180} и галогенидами элементов I¹⁸⁰, III^{9, 119}, IV^{9, 132, 181} и V^{140—144} группы комплексы, в которых координационная связь локализована в основном на циклическом атоме азота пиридинового типа:



(XXXVII)



(XXXVIII)

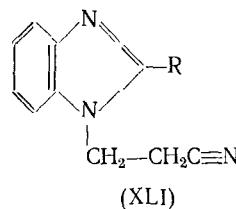
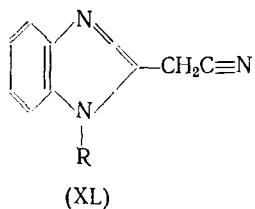


(XXXIX)

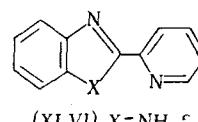
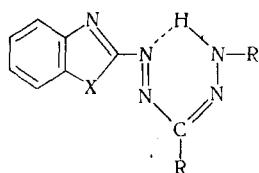
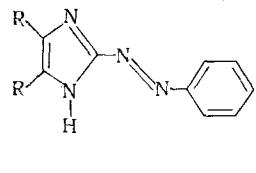
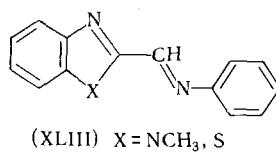
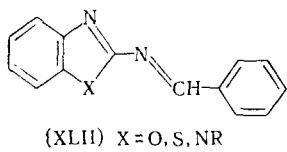
X = O, S, NR; R = H, Alk, Ar

Лишь в отдельных случаях высказываются соображения, что комплексообразование может протекать с участием обоих донорных центров^{9, 140, 141}, а для соединений (XXXVII)¹⁸⁰ и (XXXIX)¹⁷⁸ — по N-атому аминогруппы. Направление координативной атаки совпадает в аминопроизводных азолов с N-гетероатомом, несущим наибольший π -электронный заряд (X- и N-атом аминогруппы заряжены положительно)^{9, 181}. Этот результат, вытекающий из ИК-^{9, 132, 140—144} и УФ-^{86, 176, 177, 180} спектроскопических исследований, хотя и противоречит полинговскому положению об увеличении электронодонорной способности нуклеофильных атомов с увеличением *p*-характера гибридных орбиталей¹⁸², находится в согласии с данными по локализации координационной связи на донорном

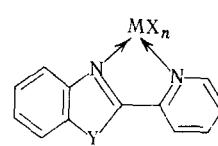
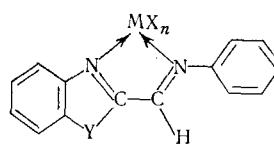
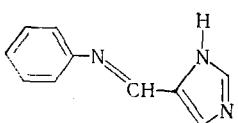
центре с наибольшим отрицательным потенциалом¹⁸³ и самым большим отрицательным π -электронным зарядом^{10, 184}. Аналогично на N-атоме гетерокольца локализована координационная связь и в случае цианопроизводных азольного ряда (XL и XLI)^{9, 185}:



Так же по атому азота, несущему наибольший отрицательный π -электронный заряд, протекает комплексообразование в ряду азолсодержащих систем с одинаково гибридизованными атомами азота: анилов (XLII, XLIII) по азометиновому N-атому^{9, 10, 181}, азосоединений (XLIV)^{9, 186} и формазанов (XLV)^{187, 188} — по гетероциклическому азоту пиридинового типа:



Вместе с тем, для лигандов (XLIII, XLIV, XLVI)^{185, 186, 189–208}, как и (XLVII)²⁰⁹, содержащих донорные атомы азота в благоприятном для образования циклических структур положении, образуются комплексы хелатного типа (XLVIII, XLIX):



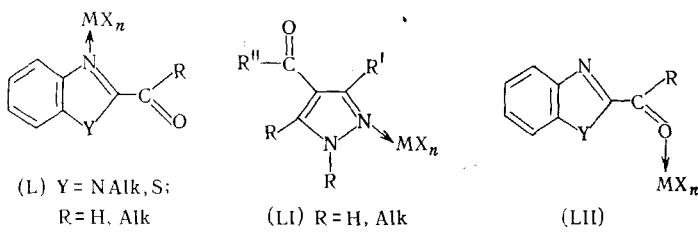
Состав и структура комплексных соединений амбидентных азотсодержащих систем зависит от тех же факторов, что и для комплексов монодентатных азолов. В случае 2-аминобензазолов (XXXVII) образуются в основном комплексы типа $MX_2 \cdot 2L$ ^{86, 176, 177}. Однако для 2-аминобензтиазола (XXXVII, X=S) удается выделить КС состава $Co(ClO_4) \cdot 3L$ ¹⁷⁶, а при синтезе комплексов в солянокислой среде — $MX_2 \cdot L$ (M= Cu, Co, Hg)¹⁷⁹. 2-амино-1,3,4-оксациазол (XXXIX) в зависимости от соотношения реагентов образует КС с составом $MX_2 \cdot nL$ ($n=2-6$)¹⁷⁸. Тип реализуе-

мых полиэдров определяется электронной структурой металла (кобальтовые комплексы преимущественно тетраэдрические^{86, 176, 177}), но зависит и от анионов⁸⁶.

Для объемистых лигандов (XLII—XLVI) следует отметить тенденцию к уменьшению к. ч. металла и образование, главным образом, комплексов с составом $MX_m \cdot L^9$, а в случае КС бис-азольных систем (XLVI) — реализацию плоских или полимерно-октаэдрических структур^{199, 202, 205}.

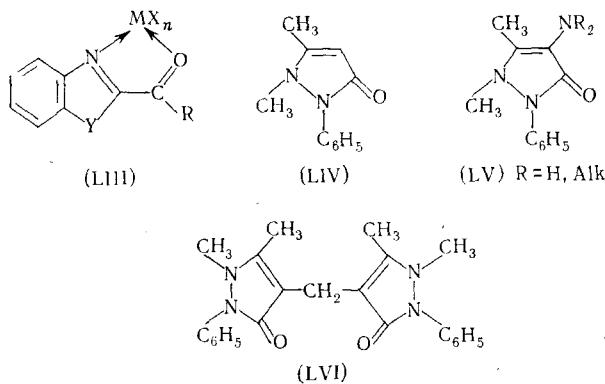
б. Кислород- и серусодержащие производные азолов

ИК-спектроскопические исследования достаточно четко показывают, что в комплексных соединениях С-карбонилпроизводных азольного ряда (L, LI) координационная связь локализуется преимущественно на N-атоме гетероциклического кольца^{9, 119, 210}.

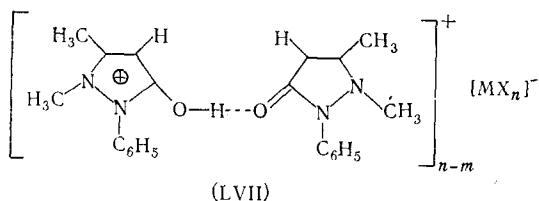


Лишь в случае наиболее «жестких»¹⁰ льюисовских кислот AlCl_3 и AlBr_3 комплексообразование протекает по кислородным атомам: (LII) и (LIII)^{9, 210}.

Антипирин (LIV) и его производные (LV, LVI) в зависимости от условий синтеза образуют два типа комплексов: в нейтральной или слабо-кислой средах — $MX_m \cdot nL$ ^{9, 132, 211–226}, в кислых растворах ионные ассоциаты с катионом антипириния^{212, 223, 226–230}.



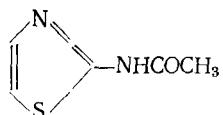
В комплексах типа $MX_m \cdot nL$, независимо от природы MX_m , комплексообразование протекает исключительно по экзоциклическому атому кислорода^{9, 132, 211–230}, что согласуется с локализацией на О-атоме большего отрицательного π -электронного заряда^{9, 132, 225, 231, 232}. По тому же донорному центру происходит присоединение протона в ионных ассоциатах (L^{VII})^{226–230}.



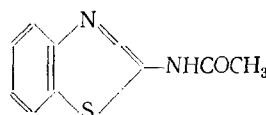
(LVII)

Комплексам 4-аминоантисирина (LV, R=H) и его N-диметиламино-производного (LV, R=CH₃) приписана циклическая структура с координацией металла по эндоциклическим атомам кислорода и азота²³³⁻²³⁵. Комплексные соединения этого типа лигандов, независимо от металла и аниона, имеют октаэдрическое строение²³⁶.

2-Ацетамидотиазол (LVIII) и его бензаналог (LIX) являются амбидентными системами, в которых реакция комплексообразования для различных MX₂ может протекать по трем направлениям: 1) атому азота тиазольного кольца (CuCl₂), 2) амидному кислороду и гетероциклическому азоту (NiX₂, X=Cl, Br, I; CuBr₂) и 3) амидному и циклическому азотам (CuX₂, X=NO₃, ClO₄; Ni(NO₃)₂)²³⁷.

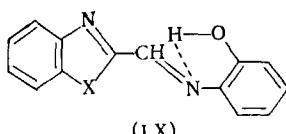


(LVIII)

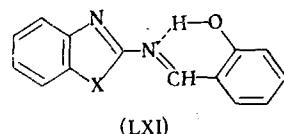


(LIX)

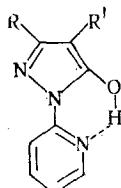
Своеобразными амбидентными азот- и кислородсодержащими лигандами являются *o*-оксианилы азольного ряда (LX, LXI)^{9, 132, 189} и 5-окси производные 1-пиридинилпиразола (LXII-LXIV)^{185, 204}.



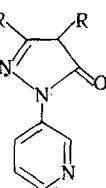
(LX)



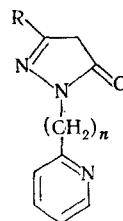
(LXI)



(LXII)



(LXIII)



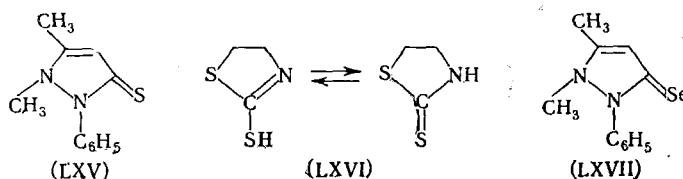
(LXIV)

В соединениях (LX-LXII) комплексообразование протекает по азот-метиновому (LX, LXI)^{9, 132, 189} или пиридиновому атому азота^{185, 204}. Однако в случае лигандов с предпочтительной оксоформой (LXIII) и (LXIV)^{9, 185, 204, 238} координационная связь локализуется на атome кислорода карбонильной группы^{185, 204}.

Относительно характера полидрических форм рассмотренных комплексов имеется сравнительно мало данных. Известно, что антипириновые комплексы типа CuCl₂·2L и CuBr₂·2L являются псевдотетраэдрическими, Cu(NO₃)₂·2L — плоские или искаженно-октаэдрические²¹⁴. Комплекс Cu(ClO₄)₂·5L обладает пентакоординированным атомом меди²¹⁵, а

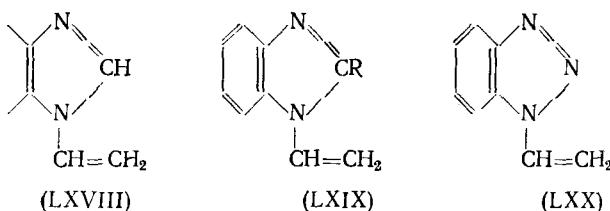
комплексные соединения меди с ацетатным или арилкарбоксилатным анионом имеют тетрагонально-искаженные октаэдрические структуры²²⁴. Для антипириновых комплексов типа $M(ClO_4)_2 \cdot 6L$ характерной является октаэдрическая конфигурация²³⁹.

К серу-и азотсодержащим амбидентным системам следует отнести тиопиридин (LXV)²¹⁷ и тиазолидинтион (LXVI)²⁴⁰.



В КС обоих указанных лигандов координативная связь локализована на экзоциклическом S-атоме. Аналогично по экзоциклическому атому селена протекает координационное взаимодействие⁹ в случае селенопирина (LXVII). Комpleксы тиазолидин-2-тиона (LXVI) исследованы достаточно подробно²⁴⁰. На основании результатов, полученных при изучении магнитных и спектральных (УФ-, ИК-спектры) свойств установлено, что комплексы с составом $MX_2 \cdot 2L$ являются тетраэдрическими ($M=Co$, $X=Cl, Br, I$; $M=Ni$; $X=I$) или октаэдрическими ($M=Ni$, $X=Cl, Br$)²⁴⁰.

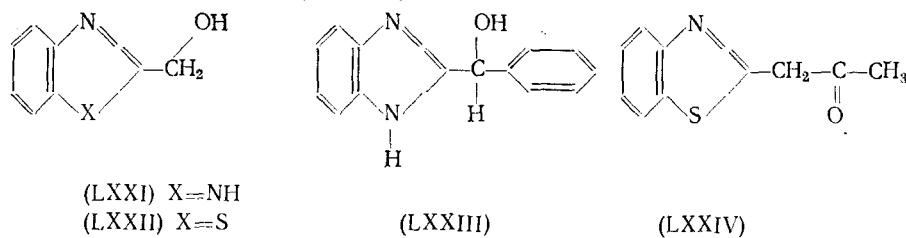
Кроме указанных выше амбидентных систем, в реакцию комплексообразования с солями металлов были введены N-винилпроизводные азолов (LXVIII—LXX) ^{137, 138, 241, 242}:



Исследование взаимодействия хлоридов олова и никеля с лигандами (LXVIII—LXX) показало, что состав комплексов и в этом случае зависит от соотношения компонентов, природы лиганда и растворителя^{241, 242}. ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопические исследования однозначно свидетельствуют о локализации координационной связи на пиридиновом атоме азота азольного цикла^{137, 138, 241}.

Аналогичный вывод сделан относительно структуры кобальтовых комплексов N-винилбензимидазола и ряда его 2-алкил(аралкил)замещенных (XIX) ²⁴².

Наряду с комплексами амбидентных систем, получены комплексные соединения ряда азольных лигандов с изолированными донорными центрами: 2-оксиметилпроизводных бензимидазола (XXI)^{68, 81, 243-247} и бензтиазола (LXXII)^{26, 96, 248}, 2- α -оксибензилбензимидазола (LXXIII)²⁴⁹, а также 2-ацетонилбензтиазола (LXXIV)²⁶:



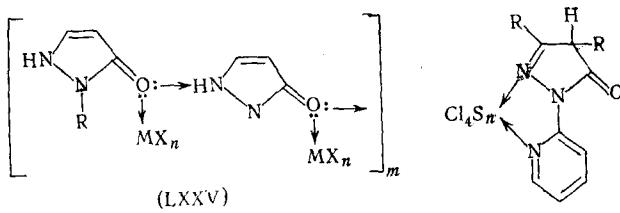
Лиганды (LXXI—LXXIV) являются бидентатными: комплексообразование протекает по пиридиновому N-атому азольного кольца и гидроксильному кислороду и приводит к образованию металло-хелатов с октаэдрической конфигурацией. Видимо, и LXXIV занимает в КС два координационных места²⁶. Однако для окончательного вывода о способе координации лиганда (LXXIV) необходимо подробное изучение ИК-спектроскопического поведения частот валентных колебаний карбонильной группы при комплексообразовании.

7. Стабилизация таутомеров и конформеров азоловодержащих соединений в результате комплексообразования

Существует мнение²⁵⁰, что в молекулах внутренних комплексных соединений (ВКС) в результате комплексообразования стабилизируются определенные таутомерные формы лигандной молекулы (например, енольные или тиольные в металло-хелатах ацетилацетона²⁵¹ и его тиоаналогов^{252—254}). Однако эти примеры стабилизации одной из таутомерных форм в результате комплексообразования не совсем корректны. Известно, что в координационном узле ВКС связи зачастую выравнены (ацетилацетонаты) и поэтому трудно говорить о стабилизации той или иной таутомерной формы в результате хелатообразования.

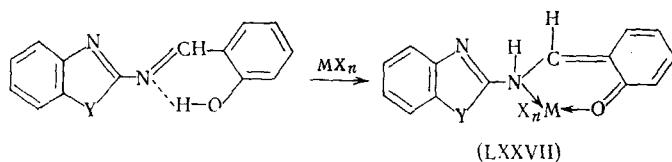
Вместе с тем показано^{9, 255}, что положение о стабилизации одной из таутомерных форм лиганда в результате комплексообразования справедливо для комплексов молекулярного типа, в которых полностью сохраняется лигандная система.

В ИК-спектрах комплексов пиразолонов, как и в КС антипирина (LIV), наблюдаются полосы NH-группы ($2400—3300\text{ см}^{-1}$) и протонированного антипиринового кольца ($1550—1600\text{ см}^{-1}$). Кроме того, в области 1700 см^{-1} не проявляются частоты, характерные для комплексов MX_n с 3,4,4-тритиопиразолоном-5. Эти данные позволяют считать, что в комплексных соединениях пиразолонов стабилизирована антипириновая структура и комплексы имеют строение координационных полимеров (LXXV):

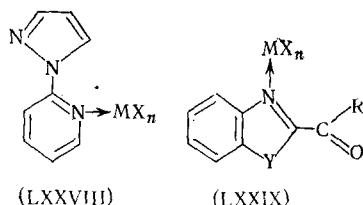


В комплексных соединениях 1-(α -пиридили)пиразолонов (LXII) наблюдается стабилизация пиразолоновой таутомерной формы (LXXVI): в ИК-спектрах комплекса (LXII) со SnCl_4 обнаружено поглощение свободной карбонильной группы ($1710—1715\text{ см}^{-1}$)²⁰⁴.

На основании изучения ИК-спектров комплексов MX_n с σ -оксианилами бензольного ряда высказано соображение⁹ о стабилизации комплексообразованием «некарбоновой» для σ -оксиазометинов хиноидной формы (LXXVII): при 1650 см^{-1} наблюдается полоса, которая может быть связана с координированной $\text{C}=\text{O}$ -группой:



Установлено, что не только тautомеры, но и конформеры соединений азольного ряда могут быть стабилизированы в результате комплексообразования⁹. При этом может сохраняться или изменяться конфигурация лиганда по сравнению с формой некоординированной азольной молекулы. В комплексах с MX_n 1-(α -пиридинил)пиразолы²⁰⁴ и 2-формилбензазолы²¹⁰ сохраняют характерные для свободных азольных молекул⁹ S-трансконфигурации (LXXVIII, LXXIX):

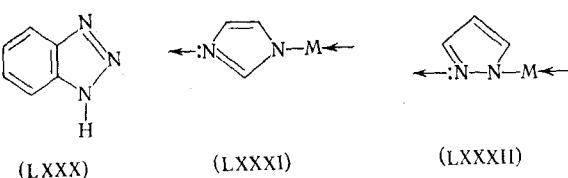


Лишь в случае комплексных соединений карбонилазолов с AlX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) образуются циклические структуры (LIII), в которых лиганды приобретают *S-цикло*-форму⁹. Такое же обращение *S-транс-транс*-формы в *S-цикло-транс*-конфигурацию (XLVIII) наблюдается при взаимодействии анилов 2-формилбензазолов (XLIII) с MX_n ^{9, 189}. Сделан вывод⁹, что стабилизацию одного из конформеров не обязательно связывать только со строением лигандной системы, как это обычно предполагается для целого ряда *бис*-гетероциклических систем (бипиридилил): весьма существенную роль в этом процессе играют свойства комплексообразователя (MX_n).

III. N-МЕТАЛЛ И N-ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АЗОЛОВ

Азолы с незамещенной NH-группой проявляют при взаимодействии с металлами свойства кислот. Наиболее кислый из азолов тетразол и его производные по величине константы кислотности ($pK_b=5$) близки к уксусной кислоте ($pK_b=4,76$), наиболее же слабокислый имидазол имеет $pK_b=14,52$. Несмотря на сравнительно низкие величины pK_b азолов, в настоящее время известны N-металлзамещенные имидазола^{13, 16, 49, 50, 122, 172, 256–263}, пиразола^{118, 264, 265}, триазолов^{261, 266–268}, тетразола^{269–277}, бензимидазола^{4, 57, 278} и бензотриазола (LXXX)^{261, 279–285}.

В отличие от ранее рассмотренных (глава II) молекулярных комплексов, N-металлзамещенные азоловы содержат σ -ковалентные M—N-связи и не включенные в координационное взаимодействие донорный (sp^2 -гибридизованный азот) и акцепторный (атом металла) центры (LXXXI, LXXXII):



В этой связи молекулы типов (LXXXI) и (LXXXII) склонны к самоассоциации и образованию полимерных структур^{9, 50, 125, 258–262, 270}. Металлсодержащие полимеры азольного ряда обладают магнитно-аномальными свойствами (величины $\mu_{\text{эфф}}$ занижены по сравнению со сплавовыми), которые связываются с металл-металлическим обменным взаимодействием, протекающим через π -электронную систему азольных циклов^{4, 9, 261, 262, 268} или связь металл — металл⁵⁰.

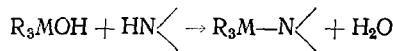
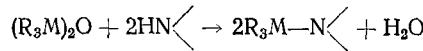
Исследование магнитных свойств^{4, 50, 57, 258, 259} и спектров отражения^{4, 50, 57} позволяет сделать вывод, что тип полиэдров, реализуемых в кристаллической фазе для N-металлзамещенных азолов, зависит, в основном, от природы металла. Медные комплексы имидазола⁵⁰ и бензимидазола⁵⁷ имеют искаженные тетраэдрические (почти плоские) — структуры, кобальтовые и цинковые КС — тетраэдрические независимо от типа лиганда^{4, 49, 50, 113}, никелевые — преимущественно плоские^{16, 50, 258, 259}.

В 60-х годах несколькими независимыми группами исследователей была обнаружена способность азолов с незамещенной NH-группой образовывать N-элементоорганические производные⁹. Биркофер разработал методику синтеза N-кремнийорганических производных азолов^{286, 287}, оказывающихся исключительно активными соединениями для получения многочисленных N-замещенных азольного ряда^{286–291}. Систематические исследования в области N-триалкилметаллпроизводных азолов содержащих систем проводят Ван-дер-Керк с сотр.^{292–305}.

Развитие бориразольной химии связано главным образом с работами Трофименко^{154, 155, 265, 302–306}. Известны и другие исследования, проводимые в этом направлении^{125, 307–311}.

Выбор условий синтеза N-элементоорганических производных определяется кислотностью NH-группы азолов, активностью металлизирующих агентов и гидролитической устойчивостью получаемых комплексов. Тетраазол вступает в реакцию с триметилсиланом в исключительно мягких условиях (бензол, 10°)²⁸⁷, но для получения N-триметилсилилзамещенных других азолов требуется многочасовое нагревание азольных систем с гексаметилдисилазаном²⁸⁶. Триметилпроизводные большинства элементов III группы реагируют даже с наименее кислым имидазолом в среде бензола или гексана на холода^{9, 122}, но BR_3 — в сравнительно жестких условиях^{9, 119, 302, 305}.

Большинство N-металлоорганических производных азольного ряда являются легко гидролизующимися соединениями, но олово-^{297, 299–301}, германий-²⁹⁶ и свинец-²⁹⁸ замещенные — сравнительно устойчивы. В этой связи N-триметилметаллпроизводные могут быть получены исходя из окисей²⁹⁷ и гидроокисей^{293, 298, 308} соответствующих элементов:

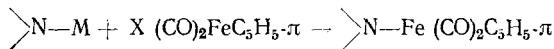


С помощью указанных реакций были синтезированы N-элементоорганические производные ряда азолов и бензазолов, а также пуринов³⁰⁸.

Таким же путем получаются N-фенилртутные производные имидазольных, бензимидазольных³¹² и пиразольных³¹³ систем.

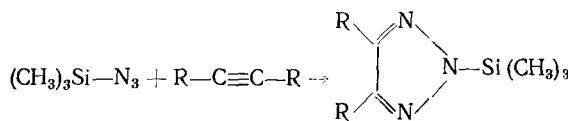
Для синтеза N-металлкарбонильных замещенных азольного ряда с успехом применяется метод, основанный на взаимодействии азольных солей щелочных металлов с галогенпроизводными металлкарбонилов¹⁵⁴.

или их π -цикlopентадиенильных производных^{34, 35, 45, 314, 315}.



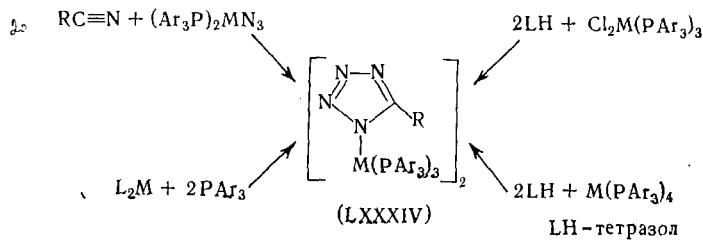
где $M = Na, K$; $X = Cl, Br, I$; ---^N — гетерильный радикал. Эту реакцию впервые широко использовал Зейл для получения ряда σ -комплексов азолов с π -цикlopентадиенилдикарбонилжелезом^{45, 314}. Впоследствии таким же образом были синтезированы аналогичные производные бензотриазола^{34, 35, 315} и родийдикарбонильные комплексы пиразольного ряда¹⁵⁴. Та же реакция является основой для получения π -связанных с олефинами родиевых и палладиевых комплексов пиразола и его производных^{154, 155}.

Не только непосредственно из гетероциклов, но и косвенным путем могут быть получены N-элементоорганические производные азолов. Так, Биркофер^{287, 289} использовал реакцию 1,3-циклогексадиена для получения N-триметилсиланпроизводных 1,2,3-триазольного ряда (LXXXIII):



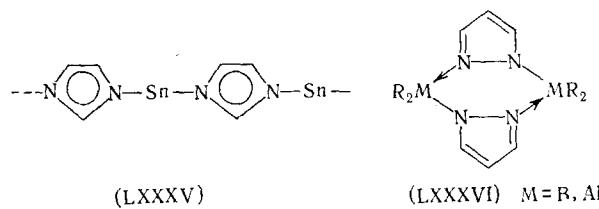
(LXXXIII)

На той же основе осуществлен синтез *бис*-тетразолазо-*бис*-трифенилфосфиновых комплексов меди, палладия, платины и рутения (LXXXIV)^{8, 90}, хотя разработаны и другие пути синтеза этого класса комплексных соединений из тетразола или его N-металлпроизводных^{277, 316}:



N-Элементоорганические соединения азольного ряда, как и рассмотренные выше N-металлзамещенные, являются в основном координационно-насыщенными олигомерами или полимерами^{296–301, 312, 317}. Из сравнительных вискозиметрических исследований вытекает, что оловоорганические полимеры содержат гораздо более высокомолекулярные ассоциаты, чем германиевые²⁹⁶.

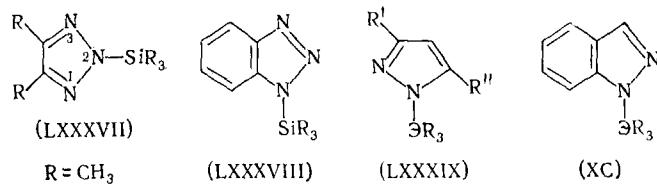
Структура N-элементоорганических производных азолов до сих пор исследована весьма слабо. Дляtrialкилоловопроизводных имидазольного ряда постулируется, хотя и без достаточных оснований, линейная координационно-насыщенная структура с пентакоординированным оловом и выравненными связями (LXXXV) ^{297, 317}:



Подобная же конфигурация из данных ЯКР-спектров вытекает для N-фенилрутутных производных 2-метил-4,5-дихлоримидазола³¹². Наиболее изученными из этого класса соединений являются N-диалкилметаллпроизводные азолов 9, 119, 122, 265, 308, 306, N-триметилсилиазолы^{287, 291} и N-фенилрутутные производные имидазола³¹² и пиразола³¹³.

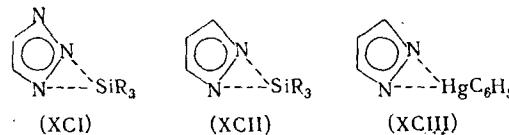
Криоскопические (эбулиоскопические) исследования, изучение ЯМР-спектров и определение дипольных моментов позволили установить ^{9, 119, 122}, что тип рассматриваемых олигомеров в случае алкилпроизводных элементов III группы зависит от природы лиганда (расположения N-атомов в гетерокольце) и свойств элементоорганического заместителя. N-Триалкилбор- ^{155, 285, 303} и алюминий ^{9, 122}-замещенные пиразола являются высокосимметричными димерами (LXXXVI), а комплексы имидазола, бензимидазола и тетрагидробензимидазола, с теми же заместителями, видимо, линейными полимерами ^{9, 119, 122}. N-Диметилгаллиевые и индиеевые производные образуют в растворе циклическую тетра- или гек-самерную структуру независимо от типа азола ^{9, 122}.

N-Триметилсилил-(германий) замещенные триазола²⁸⁹, пиразола²⁹¹,
309 и индазола³⁰⁹ исследовались главным образом в связи с определением
положения элементоорганического заместителя в азольном ядре^{289,}
309 и элементотропной подвижностью ЭR₃-группы^{289, 291}. Измерение величин
дипольных моментов серии NSiR₃-замещенных 1,2,3-триазолов показало, что для этих комплексов реализуется структура (LXXXVII) с элементоорганическим заместителем в положении 2 триазольного кольца²⁸⁹. Однако аналогичное бензотриазольное производное содержит SiR₃-заместитель в положении 1 (LXXXVII)²⁸⁹:



На основании данных ЯМР-спектров Эльгуэро и сотр.³⁰⁹ определили место заместителя ER_3 ($\text{E} = \text{Si, Ge}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) в пиразолах (LXXXIX) и индазоле (XC).

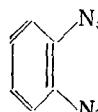
В 1966 г. Биркофер²⁸⁹ высказал предположение о легкой миграции SiR_3 -группы между атомами азота триазольного кольца (ХСI):



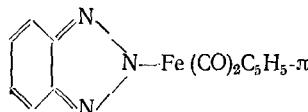
Впоследствии эта элементотропная подвижность N-заместителя была обнаружена для метилсилилпроизводных пиразола (ХСII)³⁰⁴ и почти без-

указанные доказана в ряду N-фенилртутных производных того же гетероцикла (ХСІІІ) ³¹³.

Иначе обстоит дело с координационно-насыщенным N-производным бензотриазола, содержащим малоподвижный заместитель — π -циклогептадиенилкарбонилжелезо ³¹⁵. В этом случае удается выделить два изомера, в которых указанный заместитель связан с различными атомами азота триазольного кольца (ХСІІІ и ХСІІІ) ³¹⁵:



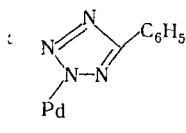
Fe (CO)₂C₆H₅- π
(ХСІІІ)



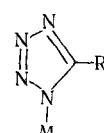
Fe (CO)₂C₆H₅- π
(ХСІІІ)

Таким образом, даже ограниченное число примеров показывает, что для N-элементоорганических производных азольного ряда удается не только обнаружить элементотропию, но и выделить устойчивые изомеры, связанные с различным положением заместителя относительно N-атомов гетероцикла. Как отмечают Несмейнов и сотр. ³¹⁵, видимо, образование подобных изомеров следует ожидать и для N-металлзамещенных бензотриазольных систем. По нашему мнению, при соответствующем подборе заместителей и температурных условий элементотропия или выделение устойчивых изомеров могут иметь место и для других N-элементоорганических и, возможно, N-металлзамещенных три- и тетразольных систем.

Небезынтересно отметить в этой связи, что рентгеноструктурные исследования привели к 2-пallадийзамещенным 5-фенилтетразолам (ХСІІІ) ²⁷⁷, хотя для других металлов постулируются 1-металлзамещенные структуры (ХСІІІ) ²⁶⁹⁻²⁷⁷:



(ХСІІІ)



(ХСІІІ)

В заключение отметим, что при реакции боргидридов щелочных металлов с пиразолом были получены полипиразолилбораты ^{154, 302, 303, 305}, оказавшиеся исключительно интересными лигандами для получения металл-хелатов ^{155, 265} и π -комплексов ^{154-157, 306}.

IV. ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АЗОЛЬНОГО РЯДА

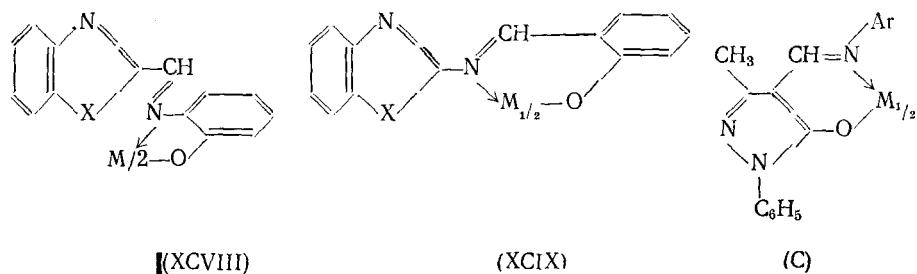
В настоящее время известны многочисленные внутрикомплексные соединения (ВКС), синтезированные на основе азольных лигандов *, содержащих важнейшие для координационной химии хелатообразующие группировки типов MO_2N_2 , MS_2N_2 , MSe_2N_2 и MN_4 . При рассмотрении мето-

* Азольсодержащим системам с хелатообразующими группировками отводится значительное место среди аналитических реагентов, металлохромных индикаторов и экстрагентов ^{6-9, 318-338}.

дов синтеза, физико-химических свойств и структуры этого класса комплексов целесообразно провести систематизацию по типам координационных узлов.

1. Металл-хелаты с координационным узлом MO_2N_2

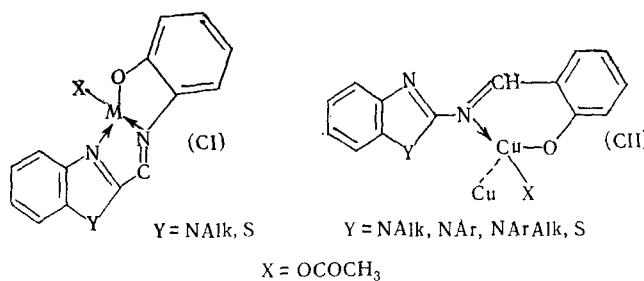
Окси-азометины (LX) ^{9, 339, 340}, (LXI) ^{9, 339} и 4-аминометиленовые производные пиразолонов ⁹ при взаимодействии с солями двухвалентных металлов образуют ВКС с пяти- (ХCVIII) ^{9, 340–344} и шести- (ХCIX, С) ^{9, 189, 344, 345}-членными металлоциклами:



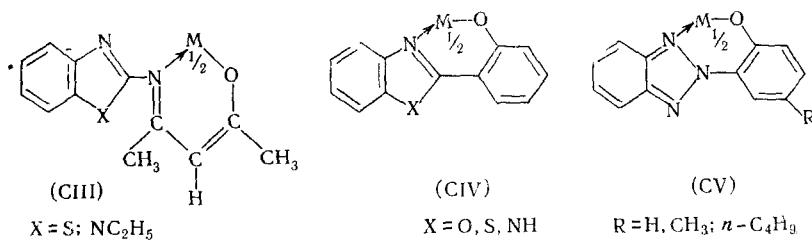
Наиболее характерный состав ВКС— ML_2 , где LH лиганды (ХCVIII—С) ^{9, 341–345}. Однако в случае анилов (ХCIX) с Cu^{II} , Mn^{II} , Cd^{II} , Pb^{II} , UO_2^{II} образуются комплексы $\text{ML}\cdot\text{COOCH}_3$ ^{341–344}. Комплексные соединения меди аналогичного типа получаются и для азометинов (ХCIX) ^{9, 189}. Комплексы же цинка и кадмия состава ML_2 могут быть синтезированы при кипячении в диоксане α -аминофенолятов указанных металлов и соответствующих 2-формилбензазолов ³⁴⁴.

Хелатная структура рассматриваемых комплексов установлена при сравнении ИК-спектров КС и лигандов: наблюдается замещение Н-атомов гидроксильной группы (исчезают полосы, ответственные за валентные колебания OH-группы, в области 3400 — 3450 cm^{-1} для LX ³³⁹, и 3000 — 4000 cm^{-1} для LXI ^{9, 189}) и понижаются частоты валентных колебаний азометиновой связи ^{342, 344}. Магнитные измерения показывают, что, как и в случае ВКС ароматических азометинов с пятичленным металлоциклом ^{104, 346–351}, комплексы α -оксианилов (LX) имеют в кристаллической фазе тетраэдрическую или полимерно-октаэдрическую конфигурации ^{343, 344}. В отличие от ВКС ароматических α -оксиазометинов с шести-членным металл-хелатным узлом ^{104, 352}, КС типов (ХCIX) и (С) имеют в твердой фазе полимерно-октаэдрическое строение, а в растворе—тетраэдрическое независимо от металла-комплексообразователя ^{9, 344, 345}. Указанные отличия были объяснены ^{9, 344} дополнительной координацией металла с пиридиновым N-атомом азольного цикла, приводящей к увеличению дентатности лиганда (октаэдр) или способствующей стабилизации тетраэдрической конфигурации в растворе.

Своебразные магнитные свойства имеют медные ВКС с ацетат-анионом: в то время как ВКС азометина (ХCVIII) имеют величины эффективных магнитных моментов ($\mu_{\text{эфф}}$), соответствующие одному неспаренному электрону ($1,8$ — $1,9\mu_{\text{B}}$), комплексы α -оксианилов (ХCIX и С) обладают аномальными величинами $\mu_{\text{эфф}}=1,47$ — $1,62\mu_{\text{B}}$ ^{9, 344}. Этот результат связывают ^{9, 344, 351} с реализацией в первом случае координационно-насыщенной структуры (CI) и металл-металлическим обменным взаимодействием,— во втором (CII), протекающим через $\text{Cu}—\text{Cu}$ -связь или ацетатный мостик ^{353, 354}.

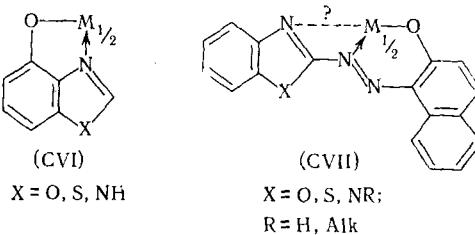


Шестичленный металл-хелатный узел MN_2O_2 реализуется также в ВКС β -аминовинилкетонов (СIII)⁹ и 2-*o*-оксифенилбензазолов (СIV, СV)^{9, 14, 191, 355-361}.



Синтез ВКС (CIII) был осуществлен при реакции ацетилацетонатов металлов с 2-аминобензазолами⁹, а (CIV) и (CV) — непосредственным взаимодействием солей металлов (лучше всего ацетатов^{358, 359}) с 2-*o*-оксифенилбензазолами. Все эти комплексы в кристаллической фазе, видимо, имеют полимерно-октаэдрическое строение^{9, 361}. Первоначальное предположение о тетраэдрической конфигурации металла-хелатов (CIV)³⁵⁹, как показали рентгеноструктурные исследования³⁶¹, оказалось ошибочным *: в медном и палладиевом комплексах металл расположен в плоскости координационного узла, но в результате межмолекулярной (аксиальной) координации Cu^{II} или Pd^{II} с кислородом соседнего металлоцикла возникает полимерно-октаэдрическая конфигурация³⁶¹.

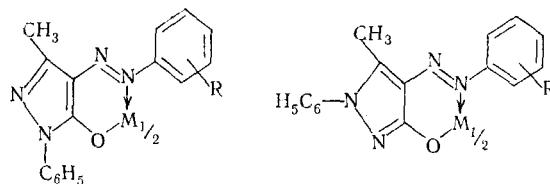
Комплексы 4-оксибензазолов (CVI) изучались³⁶³⁻³⁶⁶ лишь в связи с их устойчивостью по сравнению с ВКС важнейшего аналитического реагента 8-оксихинолина. Оказалось, что устойчивость ВКС, за исключением комплексов цинка, укладывается в ряд Ирвинга — Вильямса и уступает по величине устойчивости 8-оксихинолятам³⁶³⁻³⁶⁶.



На основе оксиазопроизводных бензазольного (CVII)^{9, 344, 367} и пиразолонового (CVIII, CIX)³⁶⁵⁻³⁷³ рядов получены ВКС с шестичленным металло-хелатным узлом Mo_2N_2 , имеющие в кристаллической фазе преимущество

* При построении модели металл-хелатного узла авторы³⁵⁹ исходили из обычных³⁶² для $M-O$ -связи расстояний 1,8–1,9 Å. Однако в ВКС типа (CIV) они превышают 2 Å.

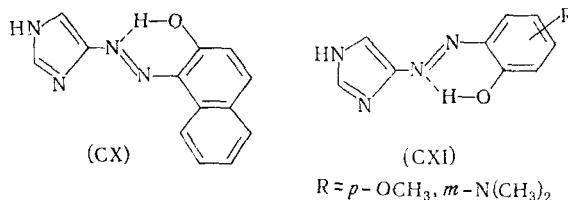
щественно октаэдрическое^{9, 370, 371, 373}, но в растворе — тетраэдрическое^{9, 373} — строение.



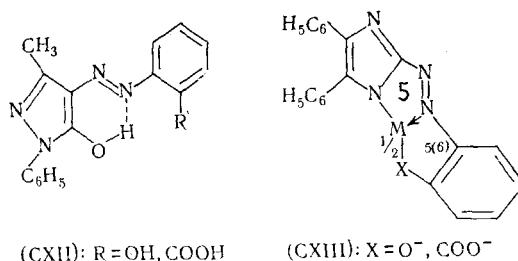
(CVIII) R = H; *o*, *m*, *p* - CH₃; OCH₃; SCH₃; Hal; NO₂ (CIX)

Тетраэдрическая конфигурация ВКС типа (CVII) отрицает внутримолекулярную координацию металла с N-атомом гетерокольца^{344, 367}, которая априори принята для комплексов пиридилизонафтола и родственных ему гетероциклических соединений³⁷⁴⁻³⁷⁷, в том числе и бензтиазолила-зонафтола^{375, 376}.

Снейвли с сотр. выполнили систематические исследования по определению констант устойчивости ВКС типов (CVIII, CIX)^{369, 370, 372, 378}. Такие же цели преследовали Ямагучи и сотр.³⁷⁹ при изучении свойств комплексов *o*-4-оксиарилазоимидазола (CX, CXI) *. Однако, во всех этих исследованиях отсутствуют термодинамические данные и поэтому к выводам из них следует подходить с известной осторожностью.



Исследования Щетти по изучению структуры хромовых ВКС триденатных азопиразолоновых систем типа (CXII) не требуют специального рассмотрения, так как обобщены самим автором³⁸⁰:



(CXII): R = OH, COOH

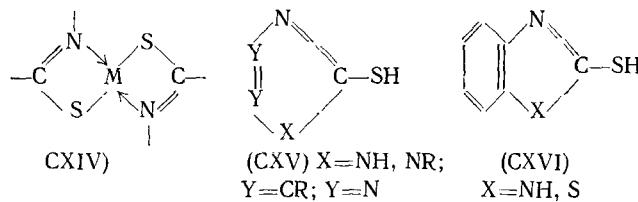
(CXIII): X = O⁻, COO⁻

Отметим лишь, что после указанного обзора появился ряд работ того же автора, в которых описаны стереоизомерные хромовые ВКС с производными азопиразолона (CXII, R = COOH)³⁸¹, а также комплексы 2-*o*-фенилзамещенных 4,5-дифенилимида-зала с 5/5- или 5/6-металлоциклями³⁸².

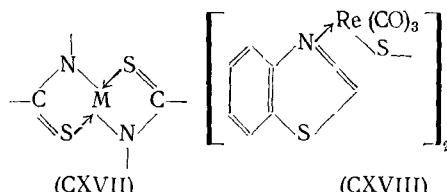
* В работе³⁷⁹ описан металл-хелат (CXI-LH) состава LCuBr, в котором, согласно данным ИК-спектров, на металл замещен атом водорода OH, а не NH-группы.

2. ВКС типа MS_2N_2 и MSe_2N_2

Комплексы с четырехчленным металлоциклом типа MN_2S_2 (CXIV) изучались в ряду 2-меркаптопроизводных азолов (CXV)³⁸³⁻³⁸⁵ и бензазолов (CXVI)³⁸⁶⁻³⁹³. Большинство исследований связывалось с аналитическим применением соединений (CXV) и (CXVI) для количественного

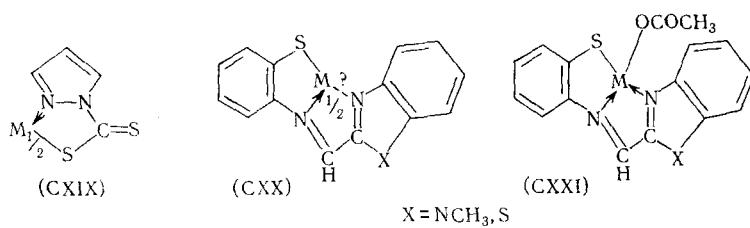


определения металлов платиновой группы 338, 384–386, 389, 394, 395. Однако имеются работы, проливающие свет на строение ВКС, синтезированных на основе меркаптоазолов 387, 392, 393, 396. В комплексах этой группы, как считают в 392, скорее всего реализуется *бис(аза-тио)хелатный узел* (CXIV), а не тионная конфигурация (CXVII).



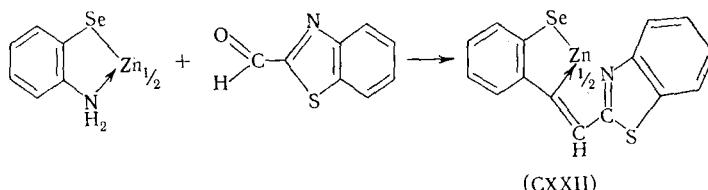
ВКС 2-меркаптоП производных 1-фенилзамещенного тетразола (CXV, $X=NH$, $Y=N$) типа RuL_3 и RuL_3 — октаэдры, PtL_2 и $(RhL_2)_2$ — плоские³⁹⁰. Эти же производные тетразола с $Rh(PAg_3)_3Cl$ образуют смешанные трифенилфосфиновые комплексы родия, в которых обнаружена $Rh-S$ -связь (300 cm^{-1}) и плоско-квадратная конфигурация металла-хелатного узла³⁹⁶. Безусловный интерес представляет димерный октаэдрический комплекс 2-меркаптобензтиазола с трикарбонилом рения (CXVIII)³⁹⁷.

Пятичленный металло-хелатный узел обсуждаемого типа реализуется в 1-пиразолилдитиокарбоксилатах (CXIX)³⁹⁸ и ВКС *o*-меркаптоанилов 2-формиленазолов (CXX, CXXI)^{9, 343, 344, 399}.



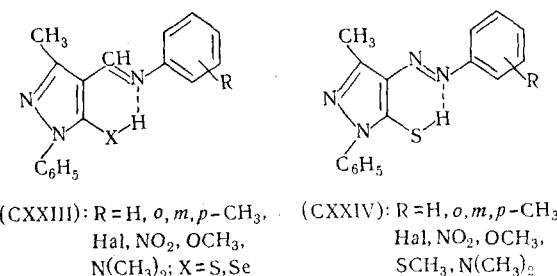
Металл-хелатный тип комплексов (СХХ) и (СХХІ) установлен при изучении их ИК-спектров^{9, 343, 399}. Магнетохимические исследования позволяют приписать ВКС (СХХ) полимерно-октаэдрическую или тетраэдрическую конфигурацию в кристаллической фазе^{9, 343, 399}. Для комплексов (СХХІ), имеющих нормальный магнитный момент, весьма вероятной кажется внутримолекулярная координация металла с атомом азота гетерокольца³⁹⁹.

Недавно удалось синтезировать азометиновый комплекс азольного ряда, содержащий пятивалентный металло-хелатный узел с атомами азота и селена (СХХII)^{9, 400}:



Цинковый комплекс (СХХII), как и следовало ожидать¹⁰⁴, оказался в растворе тетраэдрическим⁴⁰⁰. Пути же синтеза ВКС этого типа с переходными металлами пока не ясны*.

4-Фениламинометиленовые производные тио- и селенопиразолона-5 (СХХIII)⁴⁰² позволяют получить ВКС с редко встречающимся труднодоступным в ароматическом ряду⁴⁰³⁻⁴⁰⁶ шестичленным координационным узлом MN_2S_2 ^{9, 345, 407} и MN_2Se_2 ⁹:



Никелевые комплексы лигандов (CXXIII) обладают необычными магнитными свойствами в кристаллической фазе: в отличие от преимущественно диамагнитных (плоских) металл-хелатов, содержащих в координационном узле атомы азота и серы^{362, 408, 409}, эти ВКС имеют промежуточные величины эффективных магнитных моментов, колеблющиеся от 1,3—1,8 μ в^{9, 345, 407}. Этот результат связывают с образованием в твердой фазе смеси квадрат-планарной (диамагнитной) и полимерно-октаэдрической (парамагнитной) форм^{345, 407}. В растворе же никелевые, кобальтовые и цинковые ВКС лигандов (CXXIII), как можно судить по величинам дипольных (Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}) и магнитных (Ni^{2+} , Co^{2+}) моментов, являются тетраэдрическими^{9, 345, 407}. Такую же конфигурацию, видимо, имеют кобальтовые и цинковые ВКС в кристаллической фазе^{9, 345}. Впервые синтезированные Снейвли никелевые ** металл-хелаты тиоазопиразолонов (CXXIV)^{368, 389, 410, 411} обладают в твердой фазе теми же свойствами^{373, 410}, что и их азометиновые аналоги (CXXIII). Однако в растворе ВКС (CXXIV) приобретают диамагнитную и полярную ($\mu=3D$) тетрагонально-пирамидальную конфигурацию с атомом металла, вынесенным над плоскостью металлоцикла^{373, 412}.

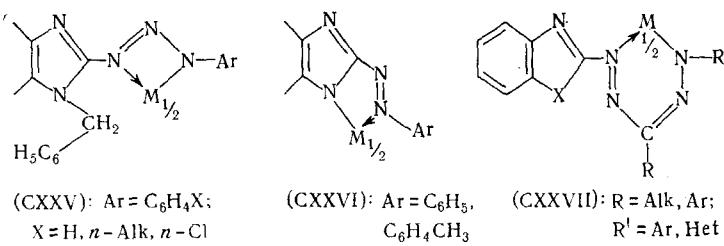
* Селеносодержащие азометины неустойчивы. Реакция же, подобная вышеуказанной, протекает лишь с селено- и тиофенолятами непереходных металлов ^{400, 401}.

** Описаны ВКС тиазопиразолонов и для других металлов и определена их устойчивость^{410, 411}.

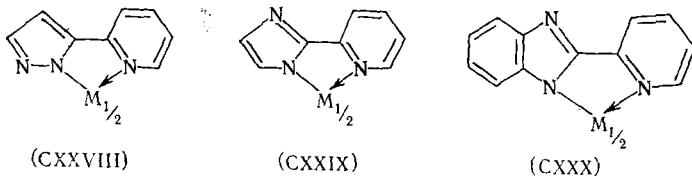
3. ВКС с металл-хелатным узлом MN_4

Хенниг в обзоре²⁰⁷ достаточно полно осветил работы по ВКС, полученные на основе лигандов с кислой NH-группой, в том числе и по металло-хелатам азольного ряда с координационным узлом типа MN_4 . В этой связи мы остановимся лишь на некоторых принципиальных особенностях, вносимых азольным фрагментом в конфигурацию комплексов, в которых металл связан с атомами азота.

В отличие от обычно плоских ВКС ароматического ряда с координационным узлом MN_4 ^{362, 408, 409}, аналогичные металл-хелаты азольсодержащих систем имеют в кристаллической фазе преимущественно полимерно-октаэдрическое, а в растворе — тетраэдрическое строение. Это отличие в конфигурации металл-хелатного узла было обнаружено при изучении магнитных и полярных свойств ВКС азольного ряда с четырех (триазены^{9, 413} — СXXV), пяти-(азосоединения^{9, 186, 414-416} — СXXVI) и шести-(формазаны^{9, 28, 132, 416-429} — СXXVII) членными металлоциклами.



Не вызывает сомнения, что реализация полимерно-октаэдрических структур в кристаллической фазе объясняется координацией металла с N-атомом азольного кольца соседней молекулы (мономерные звенья таких ВКС координационно ненасыщены) ^{9, 418, 422, 424, 425}. Единственная работа, в которой предполагается внутримолекулярная координация металла с S-атомом тиазольного кольца в никелевом и кобальтовом комплексах N-тиазолилформазана ²⁸, не выдерживает критики, так как указанный гетероатом практически лишен донорных свойств (см. выше). Вместе с тем среди ВКС азольного ряда с металл-хелатным узлом MN_4 встречаются плоские полиэдры ²⁰⁷. К числу последних относятся никелевые комплексы пиридин-пиразольного ряда (СХVII), плоское строение которых доказано не только магнетохимическими ⁴³⁰, но и рентгеноструктурными ⁴³¹ исследованиями:



Возможно, что указанная аномалия связана со сравнительно низкой основностью пиразола. Однако окончательные выводы можно будет сделать после подробных физико-химических и рентгеноструктурных исследований ВКС 2-пиридилимидазола (CXXIX) и его бензаналога (CXXX).^{207, 432}

ДОПОЛНЕНИЕ

За время пребывания рукописи в редакции опубликованы новые данные по синтезу и строению молекулярных комплексов азолов с переходными металлами⁴³³⁻⁴⁵⁹ и комплексных соединений полипиразолилборатных лигандов⁴⁶⁰⁻⁴⁶²*. Рассмотрена конкурентная координация в амбидентных азольных системах: бензтиазоле⁴⁴⁶, бензаселеназоле⁴⁵⁷, N-винилимидазоле^{439, 440}, 2-амиnobензазолах⁴⁶³, пиридиналь-2-аминоцентиазоле⁴⁶⁴, олигогетероциклах⁴⁶⁵⁻⁴⁷⁰ и биядерных медных комплексах альдооксимов 2-формилбензимидазола⁴⁷¹. Изучена структура и магнитные свойства комплексов антипирино-вого ряда⁴⁷²⁻⁴⁸³ и ацетамидотиазола⁴⁸⁴.

Исследованы физико-химические свойства N-металлзамещенных 5-хлор- и 5-метоксифенилтетразолов⁴⁸⁵, 1-борилимидазола⁴⁸⁶, синтетические возможности серебряных и хлоррутутных солей бензотиазола⁴⁸⁷.

Получены новые металл-хелаты *o*-оксизазо-⁴⁸⁸ и *o*-оксизаметиновых⁴⁸⁹ производных изоксазольного ряда. Разработан⁴⁹⁰ электрохимический метод получения внутрикомплексных соединений типа (ХХVIII, XCIX, CIV и CV). Синтезированы хелаты одновалентной меди с 2-меркаптобензтиазолом⁴⁹¹ и лантанидов с тетразолил-5-тионом⁴⁹².

Сравнение свойств ВКС, полученных^{489, 493} на основе пиразольных (СХХIII)⁴⁰² и пиррольных⁴⁹⁴ меркаптоальдиминов, позволило заключить, что гетероциклический фрагмент способствует тетраэдризации комплексов с координационным узлом MS_2N_2 не только в растворе^{9, 345, 407}, но и в кристаллической фазе^{489, 493}.

Исследованы спектры ЭПР медного комплекса пиридинилизазола (СХХVIII)⁴⁹⁵. Усилился интерес к С-металл- и С-элементоорганическим производным азолов⁴⁹⁶⁻⁵⁰⁸. С-металлзамещенные азольного ряда имеют полимерно-октаэдрическое строение⁴⁹⁶.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. C. Hodgkin, J. Camper, J. Lindsey, M. Mackay, J. Rickworth, J. H. Robertson, C. B. Shoemaker, J. G. White, R. J. Prosen, K. N. Trueblood, Proc. Roy. Soc., A, **242**, 228 (1958); D. Crowfoot-Hodgkin, Angew. Chem., **77**, 954 (1965).
2. Л. Смит, Витамин В₁₂, ИЛ, М., 1962, стр. 42, 57.
3. В. М. Березовский, Усп. химии, **27**, 551 (1958).
4. M. Goedgamm, F. A. Cottrell, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1543 (1962).
5. Г. Эйхгорн, В. кн. Химия координационных соединений, ред. Дж. Бейлар и Д. Буш, ИЛ, М., 1960, стр. 587.
6. Гетероциклические соединения, ред. Эльдерфилд, ИЛ, М., 1961, т. 5.
7. То же, ИЛ, М., 1965, т. 7.
8. То же, «Мир», М., 1969, т. 8.
9. А. Д. Гарновский, Докт. диссерт. Гос. университет, Ростов-на-Дону, 1972.
10. А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, С. Б. Булгаревич, Усп. химии, **41**, 648 (1972).
11. N. C. Li, J. M. White, F. Doody, J. Am. Chem. Soc., **76**, 6219 (1954).
12. I. Weitzel, A. M. Fretzdorf, Hoppe Seyler's Ztschr. Physiol. Chem., **305**, 1, (1956).
13. I. Weitzel, A. M. Fretzdorf, Там же, **307**, 14 (1957).
14. T. J. Lane, J. Nakagawa, J. L. Walter, A. J. Kandatiel, Inorg. Chem., **1**, 267 (1962).
15. А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, В. Т. Панюшкин, А. Ф. Пожарский, ЖХХ, **36**, 1063 (1966).
16. W. J. Eilbeck, F. Holmes, A. E. Underhill, J. Chem. Soc., (A), **1967**, 757.
17. R. Driver, W. R. Walker, Austr. J. Chem., **21**, 672 (1968).
18. G. A. Nelson, R. Nuttal, J. Molec. Struct., **1**, 405 (1968).
19. E. Duff, M. N. Hughes, J. Chem. Soc., (A), **1968**, 2144.
20. C. E. Taylor, A. E. Underhill, Там же, **1969**, 368.
21. C. Perchard, A. Novak, J. Chim. Phys. et phys.-chim. Biol., **65**, 1964 (1968).
22. J. Reedijk, Rec. trav. chim., **88**, 1451 (1969).
23. J. Reedijk, J. C. A. Windhorst, N. R. M. Van Ham, W. L. Groeneveld, Там же, **90**, 234 (1971).
24. C. W. Reitapp, J. Phys. Chem., **74**, 561 (1970).
25. М. В. Артеменко, Е. А. Чистякова, К. Ф. Слюсаренко, Ж. неорг. химии, **14**, 1847 (1969).
26. М. В. Артеменко, Е. А. Чистякова, П. А. Супруненко, Г. И. Кальная, Там же, **16**, 2448 (1971).
27. W. J. Davis, J. Smith, J. Chem. Soc., (A), **1971**, 317.

* См. также примечания редактора в¹⁵⁵.

28. Th. Pyl, P. Meyer, *Ztschr. Chem.*, **6**, 264 (1966).
29. E. J. Duff, M. N. Hughes, *J. Chem. Soc., (A)*, **1969**, 447.
30. E. J. Duff, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 3103 (1970).
31. P. Ghosh, L. K. Mishra, *J. Ind. Chem. Soc.*, **47**, 1153 (1970).
33. А. Н. Несмеянов, М. М. Рыбинская, Н. С. Кочеткова, В. Н. Бабин, Г. Б. Шульпин, *ДАН*, **181**, 1397 (1968).
34. В. Н. Бабин, Л. А. Федоров, Н. С. Кочеткова, Ю. А. Белоусов, Тезисы докладов V Междунар. Конгресса по металлоорганической химии, М., 1971, т. 2, стр. 429.
35. В. Н. Бабин, Кандид. диссерт. ИНЭОС АН СССР, Москва, 1971.
36. C. W. Reimann, A. D. Mighell, F. A. Mauer, *Acta Cryst.*, **B23**, 135 (1967).
37. F. Akhtar, D. M. L. Goodgame, M. Goodgame, J. W. Rayner-Canham, A. C. Scapski, *Chem. Commun.*, **1968**, 1389.
38. C. W. Reimann, A. Santoro, *Acta Cryst.*, **B25**, 595 (1969).
39. A. Santoro, A. D. Mighell, M. Zocchi, C. W. Reimann, Там же, **B25**, 842 (1969).
40. A. Cadet, *C. r.*, **272C**, 1299 (1971).
41. W. Beck, J. Chr. Weiss, J. Wieczorek, *J. Organomet. Chem.*, **30**, 89 (1971); *Ber.*, **105**, 3202 (1972).
42. J. Reedijk, *Inorgan. chim. acta*, **3**, 517 (1969).
43. J. Reedijk, *Rec. trav. chim.*, **90**, 117 (1971).
44. J. Reedijk, Там же, **90**, 1249 (1971).
45. F. Seel, V. Sperber, *J. Organomet. Chem.*, **14**, 405 (1969).
46. А. Д. Гарновский, Н. Е. Колобова, И. Б. Злотина, Г. К. Митина, К. Н. Анисимов, О. А. Осипов, Тезисы докладов V Междунар. Конгресса по металлоорганической химии, М., 1971, т. I, 108; Изв. АН СССР, сер. хим., **1972**, 629.
47. А. Н. Несмеянов, В. Н. Бабин, Н. С. Кочеткова, Ю. С. Некрасов, *ДАН*, **200**, 601 (1971).
48. А. Д. Гарновский, Н. Е. Колобова, О. А. Осипов, К. Н. Анисимов, И. Б. Злотина, Г. К. Митина, Ю. В. Колодяжный, *ЖХХ*, **42**, 929 (1972).
49. D. M. L. Goodgame, M. Goodgame, P. J. Hayward, C. W. Rayner-Canham, *Inorg. Chem.*, **7**, 2447 (1968).
50. W. J. Eilbeck, F. Holmes, C. E. Taylor, A. E. Underhill, *J. Chem. Soc., (A)*, **1968**, 128.
51. C. D. Burbidge, D. M. L. Goodgame, *Inorg. chim. acta*, **4**, 231 (1970).
52. N. A. Daugherty, J. H. Swister, *Inorg. Chem.*, **7**, 165 (1968).
53. D. Nichols, B. A. Warburton, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 3871 (1970).
54. M. J. Badley, D. Nichols, B. A. Warburton, *J. Chem. Soc., (A)*, **1970**, 2694.
55. M. N. Hughes, R. J. Rutt, Там же, **1970**, 3015.
56. J. Weaver, P. Hambricht, P. T. Talbert, A. N. Thorpe, *Inorg. Chem.*, **9**, 268 (1970).
57. M. Goodgame, L. J. B. Heines, *J. Chem. Soc., (A)*, **1966**, 174.
58. K. Bose, B. Sharma, C. C. Patel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 1742 (1970).
59. D. M. L. Goodgame, M. Goodgame, J. M. Weeks, *J. Chem. Soc., (A)*, **1967**, 1125.
60. D. M. L. Goodgame, M. Goodgame, *Inorg. Chem.*, **4**, 139 (1965).
61. D. M. L. Goodgame, M. Goodgame, J. M. Weeks, *J. Chem. Soc., (A)*, **1964**, 5194.
62. D. M. L. Goodgame, M. Goodgame, J. M. Weeks, Там же, *(A)*, **1967**, 1676.
63. E. J. Duff, M. N. Hughes, K. J. Rutt, Там же *(A)*, **1968**, 2354.
64. R. A. Ford, G. Halkyard, A. E. Underhill, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **7**, 507 (1968).
65. E. Duff, M. N. Hughes, K. J. Rutt, *J. Chem. Soc., (A)*, **1969**, 2126.
66. M. M. J. Chan, M. Goodgame, J. M. Weeks, Там же *(A)*, **1968**, 2499.
67. М. В. Артеменко, К. Ф. Слюсаренко, *Укр. хим. журн.*, **32**, 136 (1966).
68. М. В. Артеменко, Е. А. Чистякова, *Ж. неорг. химии*, **15**, 2423 (1970).
69. Е. А. Чистякова, Кандид. диссерт. Госуниверситет, Киев, 1972.
70. D. M. L. Goodgame, M. Goodgame, C. W. Rayner-Canham, *J. Chem. Soc., (A)*, **1971**, 1923.
71. В. И. Минкин, В. А. Брень, А. Д. Гарновский, Р. И. Никитина, *ХГС*, **1972**, 552.
72. A. I. Povrov, *Coord. Chem. Rev.*, **4**, 463 (1969).
73. W. J. Eilbeck, F. Holmes, C. E. Taylor, A. E. Underhill, *J. Chem. Soc., (A)*, **1968**, 1189.
74. P. T. Talbert, J. A. Weaver, P. Hambricht, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 2147 (1970).
75. K. S. Bose, C. C. Patel, Там же, **33**, 755 (1971).
76. M. Goodgame, J. M. Weeks, *J. Chem. Soc., (A)*, **1966**, 1156.
77. E. Duff, M. N. Hughes, K. J. Rutt, Там же, *(A)*, **1969**, 2101.

78. J. Reedijk, J. Inorg. Nucl. Chem., **33**, 179 (1971).
79. J. Reedijk, Rec. trav. chim., **90**, 605 (1970).
80. D. M. L. Goodgame, M. Goodgame, C. W. Rauperg - Canham, Inorgan. chim. acta, **3**, 399, 406 (1968).
81. М. В. Артеменко, К. Ф. Слюсаренко, Ж. неорг. химии, **12**, 974 (1967).
82. М. В. Артеменко, К. Ф. Слюсаренко, Там же, **16**, 2163 (1971).
83. F. Heins, M. Zimmermann, Naturwiss., **43**, 468 (1956).
84. C. Sandmark, C. J. Bränden, Acta chim. Scand., **21**, 993 (1967).
85. S. Hataeyama, C. Sato, Sci. Repts. Hirosaki Univ., **17**, 7 (1970).
86. M. J. M. Campbell, D. W. Gard, R. Czeskowiak, Inorgan. Nucl. Chem. Letters, **5**, 39 (1969).
87. R. King, N. Koros, G. Nelson, J. Chem. Soc., (A), **1963**, 5549.
88. C. C. Addison, N. Logan, in Adv. Inorgan. Chem. Radiochem., **6**, 71 (1964).
89. B. O. Field, C. J. Hardy, Quart. Rev., **18**, 361 (1964).
90. C. C. Addison, D. Sutton, Progr. Inorg. Chem., **8**, 195 (1967).
91. C. C. Addison, N. Logan, S. C. Wallwork, Quart. Rev., **25**, 289 (1971).
92. М. А. Порай-Кошиц, Г. В. Цинцадзе, в сб. «Кристаллохимия. Итоги науки», ВИНИТИ, АН СССР, М., 1967, стр. 196.
93. А. Н. Ногигу, А. J. P. Sinha, Quart. Rev., **24**, 69 (1970).
94. Колебательные спектры в неорганической химии, М., 1971, стр. 139.
95. А. Н. Ногигу, J. Chem. Soc., (A), **1971**, 1089.
96. М. В. Артеменко, К. Ф. Слюсаренко, Ж. неорг. химии, **15**, 106 (1970).
97. N. S. Elder, Y. A. Nelson, D. R. Busch, Inorg. Chem., **5**, 1309 (1966).
98. М. В. Артеменко, Е. А. Чистякова, П. А. Супруненко, Г. И. Кальная, Ж. неорг. химии, **16**, 1082 (1971).
99. М. В. Артеменко, Е. А. Чистякова, П. А. Супруненко, Г. И. Кальная, Там же, **16**, 1932 (1971).
100. М. В. Артеменко, Е. А. Чистякова, П. А. Супруненко, Г. И. Кальная, Там же, **17**, 713 (1972).
101. К. Накамото, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, «Мир», М., 1966.
102. А. Д. Гарновский, В. В. Скопенко, Т. Д. Артюхович, О. А. Осипов, М. И. Княжанский, П. В. Гиляновский, ЖОХ, **42**, 2068 (1972).
103. F. Hug, A. C. Scapski, J. Chem. Soc., (A), **1971**, 1923.
104. О. А. Осипов, А. Д. Гарновский, В. И. Минкин, Ж. структ. химии, **8**, 913 (1967).
105. А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, В. И. Минкин, Усп. химии, **37**, 1782 (1968).
106. J. T. Edsall, G. Felsenfeld, D. S. Goodman, F. N. R. Gurd, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3054 (1954).
107. R. L. Mickel, A. C. Andrews, Там же, **77**, 5291 (1955).
108. M. R. Bruce, J. T. Edsall, Там же, **80**, 5033 (1958).
109. R. Mathur, Lab Hira, J. Phys. Chem., **63**, 439 (1959).
110. A. Taurins, W. G. Schneider, Canad. J. Chem., **38**, 1237 (1960).
111. F. Schneider, W. Schlag, Hope-Zeyler's Ztschr. Physiol. Chem., **327**, 74 (1962).
112. A. C. Andrews, R. J. Kirk, Trans. Kansas Acad. Sci., **67**, 630 (1964).
113. J. E. Baumann, J. C. Wang, Inorg. Chem., **3**, 368 (1964).
114. Э. В. Скленская, М. Х. Карапетянц, Ж. неорг. химии, **11**, 2061 (1966).
115. N. Yasuhiko, F. N. R. Gurd, R. F. Chen, J. T. Edsall, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2123 (1957).
116. Th. Kaden, A. Zuberbiller, Helv. chim. acta, **49**, 2189 (1966).
117. Современная химия координационных соединений, под ред. Д. Льюиса и Р. Уилкинса, ИЛ, М., 1963, стр. 51.
118. К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев, Константы нестойкости комплексных соединений, Изд. АН СССР, М., 1959.
119. К. М. Юнусов, Кандид. диссерт., Гос. университет, Ростов-на-Дону 1971.
120. К. М. Юнусов, А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Н. Д. Виткевич, Ж. неорг. химии, **15**, 1802 (1970).
121. К. М. Юнусов, Н. Л. Фирсова, А. Д. Гарновский, Ю. В. Колодяжный, О. А. Осипов, ЖОХ, **41**, 1128 (1971).
122. А. Д. Гарновский, О. Ю. Охлобыстин, О. А. Осипов, К. М. Юнусов, Ю. В. Колодяжный, Л. М. Голубинская, В. И. Свергун, см.³⁴, стр. 376; ЖОХ, **42**, 920 (1972).
123. К. М. Юнусов, А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Ю. В. Колодяжный, ЖОХ, **41**, 1320 (1971).
124. F. A. Cotton, J. F. Gibson, J. Chem. Soc., (A), **1971**, 1696.
125. A. G. Lee, Там же, (A), **1971**, 880.
126. A. Fratiello, Inorg. Chem., **7**, 1581 (1968).
127. Е. Н. Гурьянова, Усп. химии, **37**, 1981 (1968).

128. А. J. S a g t u, Coord. Chem. Rev., **4**, 29 (1969).
129. Е. Н. Гурыянова, И. Г. Гольдштейн, И. П. Ромм, Донорно-акцепторная связь, «Химия», М., 1973.
130. А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, В. Т. Панюшкин, А. Ф. Пожарский, ЖХХ, **36**, 1063 (1966).
131. В. Т. Панюшкин, А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, А. Л. Синявин, А. Ф. Пожарский, Там же, **37**, 312 (1967).
132. В. Т. Панюшкин, Кандид. диссерт., Гос. университет, Ростов-на-Дону, 1967.
133. В. Г. Песин, Е. К. Дьяченко, ХГС, **1967**, 1048.
134. В. Г. Песин, Усп. химии, **39**, 1972 (1970).
135. О. А. Осипов, Полярные свойства координационных соединений и растворов, Изд. РГУ, Ростов-на-Дону, 1963.
136. М. В. Артеменко, К. Ф. Слюсаренко, Ж. неорг. химии, **15**, 3103 (1970).
137. Е. С. Домнина, Ю. Н. Ивлев, Н. И. Шергина, Н. Н. Чапанина, Л. В. Белоусова, Ю. Л. Фролов, Г. Г. Скворцова, ЖХХ, **41**, 1102 (1971).
138. Г. Г. Скворцова, Е. С. Домнина, Ю. Н. Ивлев, Н. Н. Чапанина, В. И. Скоробогатова, Ю. А. Мячин, ЖХХ, **42**, 596, 2199 (1972).
139. D. M. A d a m s, Metal-Ligand and Related Vibration, London, 1967.
140. Л. В. Сурпина, Кандид. диссерт., Гос. университет, Ростов-на-Дону, 1971.
141. Л. В. Сурпина, А. Д. Гарновский, Ю. В. Колодяжный, О. А. Осипов, ЖХХ, **41**, 2279 (1971).
142. А. В. Лещенко, В. Т. Панюшкин, А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Ж. неорг. химии, **11**, 2156 (1966).
143. А. В. Лещенко, В. Т. Панюшкин, А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, ЖХХ, **37**, 1069 (1967).
144. Л. В. Лещенко, Кандид. диссерт., Госуниверситет, Ростов-на-Дону, 1967.
145. M. A llbut, K. F e e n a p, Y. W. A. F o w l e s s, J. Less-Common Metals, **6**, 299 (1964).
146. R. E. M c C a r l e y, B. A. T o g r, Inorg. Chem., **2**, 540 (1963).
147. G. W. A. F o w l e s s, D. J. T i d m a t h, R. A. W a l t o n, J. Chem. Soc., (A), **1969**, 1546.
148. D. L. K e p e r t, L. N. N y h o l m, Там же, (A), **1965**, 2871.
149. K. K. J o i s h i, P. L. P a u s o n, Proc. Chem. Soc., **1962**, 326.
150. K. K. J o i s h i, P. L. P a u s o n, A. B. Q a s i, W. H. S t o b b s, J. Organomet. Chem., **1**, 47 (1964).
151. P. L. P a u l s o n, A. R. Q a s i, Там же, **7**, 321 (1967).
152. R. B. K i n g, M. B. B i s n e t t e, Inorg. Chem., **3**, 796 (1964).
153. D. J. O ' S u l l i v a n, E. J. L a b o r g, J. Organomet. Chem., **25**, 180 (1970).
154. S. T r o f i m e n k o, Inorg. Chem., **10**, 1372 (1971).
155. S. T r o f i m e n k o, Accounts Chem. Research, **4**, 17 (1971); Русск. пер., Усп. химии, **41**, 1660 (1972).
156. A. B o n d, M. G r e e n, J. Chem. Soc., (A), **1971**, 682.
157. M. J. B r u c e, D. N. S h a r r o c k s, F. G. A. S t o n e, J. Organomet. Chem., **31**, 269 (1971).
158. W. B e c k, K. B ü r g e r, E. S c h i e r, Proc. XIII Intern. Conf. Coord. Chem., Poland, 1970, vol. I, p. 270.
159. B. L. K i n g, A. E f r a d y, J. Organomet. Chem., **20**, 264 (1969).
160. K. Ö f e l e, E. D o t z a u e r, Там же, **30**, 215 (1971).
161. K. Ö f e l e, Ber., **99**, 1732 (1966); J. Organomet. Chem., **42**, с 87 (1972).
162. H. L u m b r o s o, B. R o q u e s, сm. ³⁴, стр. 260.
163. E. O. F i s c h e r, K. Ö f e l e, Naturforsch., **14b**, 736 (1959); **93**, 1156 (1960).
164. E. O. F i s c h e r, K. Ö f e l e, J. Organomet. Chem., **8**, 5 (1967).
165. N. C. B a e n z i g e r, R. L. S c h a t z, Inorg. Chem., **10**, 661 (1971).
166. D. M. B e w e r s, R. H. E r l i c h, S. P o l i c e c, A. I. P o r o p o v, J. Inorg. Nucl. Chem., **33**, 81 (1971).
167. M. E. R e a c h, K. K. R a m a s w a m y, Inorgan. chim. acta, **5**, 445 (1971).
168. R. R i v e s t, A. W e i s s, Canad. J. Chem., **49**, 1750 (1971).
169. R. H. H a n s o n, C. E. M e l o a n, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **7**, 461 (1971).
170. R. H. H a n s o n, C. E. M e l o a n, Там же, **7**, 467 (1971).
171. Ю. Н. Кукушкин, С. А. Симанова, В. К. Крылов, С. А. Дьяченко, В. П. Алкашевич, ЖХХ, **42**, 592 (1972).
172. E. B a r a n i a k, H. C. F r e e m a n, J. M. J a m e s, C. E. N i c k o l s, J. Chem. Soc., (A), **1970**, 2558.
173. E. K r a l i k, J. V r e s t a l, Coll. Czechosl. Chem. Commun., **26**, 1293, 1298 (1961).
174. E. K r a l i k, J. V r e s t a l, Там же, **27**, 1651 (1962).
175. D. G. T i s l e y, R. A. W a l t o n, Inorgan. Nucl. Chem. Letters, **6**, 479 (1970).
176. M. J. M. C a m p b e l l, D. W. G a r d, M. G o l d s t e i n, R. C r z e s k o w i a k, J. Chem. Soc., (A), **1970**, 672.

177. M. J. M. Campbell, G. W. Gard, M. Goldstein, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 3843 (1970).
178. H. Gehlen, H. Waeschke, *J. Prakt. Chem.*, **312**, 408 (1970).
179. W. C. Malik, P. K. Srivastava, S. C. Mehra, *J. Indian. Chem. Soc.*, **46**, 486 (1969).
180. М. В. Артеменко, Е. А. Чистякова, К. Ф. Слюсаренко, О. Б. Притула, Укр. хим. журн., **38**, 137 (1972).
181. А. Д. Гарновский, В. Т. Панюшкин, Л. И. Кузнецова, О. А. Осипов, В. И. Минкин, В. И. Мартынов, *ЖХХ*, **38**, 1858 (1968).
182. Л. Паулинг, *Природа химической связи*, Госхимиздат, М., 1947; L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., N. Y., 1960.
183. J. O. Edwards, R. J. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 16 (1962).
184. А. Д. Гарновский, В. И. Минкин, О. А. Осипов, В. Т. Панюшкин, Л. К. Исаева, М. И. Княжанский, *Ж. неорг. химии*, **12**, 2443 (1967).
185. С. А. Алиева, Автореф. канд. диссерт., Ростов-на-Дону, 1970.
186. А. Д. Гарновский, Л. И. Кузнецова, Ю. П. Андрейчиков, О. А. Осипов, Ю. В. Колодяжный, В. И. Минкин, В. А. Бреин, А. М. Симонов, Н. И. Авдонина, *ЖХХ*, **41**, 1899 (1971).
187. В. Т. Панюшкин, А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Н. П. Беднягина, Р. И. Никитина, *ЖХХ*, **38**, 1161 (1968).
188. Р. И. Оглоблина, Н. П. Беднягина, А. Д. Гарновский, *ЖХХ*, **40**, 367 (1970).
189. Л. И. Кузнецова, А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Ю. В. Колодяжный, Н. Н. Вирановская, *ЖХХ*, **42**, 566 (1972).
190. J. L. Walter, H. Freiser, *Anal. Chem.*, **26**, 217 (1954).
191. T. R. Harkins, J. L. Walter, O. E. Harris, H. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 260 (1956).
192. T. R. Harkins, H. Freiser, Там же, **78**, 1143 (1956).
193. F. Holmes, K. M. Jones, E. G. Torrable, *J. Chem. Soc.*, (A), **1961**, 4790.
194. G. J. Hanania, D. H. Irving, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 2750.
195. B. Chiswell, F. Lions, H. S. Morris, *Inorg. Chem.*, **3**, 110 (1964).
196. H. A. Goodwin, *Austr. J. Chem.*, **17**, 1366 (1964).
197. J. Wang, J. E. Baumann, *Inorg. Chem.*, **4**, 1613 (1965).
198. H. A. Goodwin, R. N. Sylva, *Austr. J. Chem.*, **21**, 2881 (1968).
199. P. S. K. Chia, S. E. Livingstone, *Inorgan. chim. acta*, **2**, 427 (1968).
200. W. J. Eilbeck, F. Holmes, T. W. Thomas, G. Williams, *J. Chem. Soc.*, (A), **1968**, 2348.
201. R. J. Dosser, W. J. Eilbeck, A. E. Underhill, P. R. Edwards, C. E. Johnson, Там же, **1968**, 810.
202. A. D. Mighel, C. W. Reimann, F. A. Mairg, *Acta Cryst.*, **25B**, 60 (1969).
203. P. W. Ball, A. B. Blake, *J. Chem. Soc.*, (A), **1969**, 1415.
204. А. Д. Гарновский, Ю. В. Колодяжный, С. А. Алиева, Н. Ф. Крохина, И. И. Грандберг, О. А. Осипова, Т. М. Преснякова, *ЖХХ*, **40**, 1114 (1970).
205. R. J. Dosser, A. E. Underhill, *J. Chem. Soc.*, (A), **1970**, 88.
206. E. D. MacKenzie, *Coord. Chem. Rev.*, **6**, 212 (1971).
207. H. Hennig, *Ztschr. Chem.*, **11**, 81 (1971).
208. H. Hennig, M. Benedix, R. Benedix, Там же, **11**, 188 (1971).
209. O. Yamayichi, H. Tanaka, T. Uno, *Chem. Pharm. Bull.*, **15**, 1453 (1967).
210. 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, *ЖХХ*, **41**, 352 (1971).
211. M. Vijayap. M. R. Viswamitra, *Acta cryst.*, **21**, 522 (1966).
212. В. К. Акимов, А. И. Бусев, Б. Е. Зайцев, В. П. Живописцев, *ЖХХ*, **37**, 658 (1967).
213. D. N. Sathyanaargiana, C. C. Patel, *J. Indian Chem.*, **5**, 260 (1967).
214. D. N. Sathyanaargiana, C. C. Patel, Там же, **5**, 364 (1967).
215. D. Gopalakrishnan, A. Ravi, C. C. Patel, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 791 (1967).
216. M. Blazekova, H. L. Schlafer, *Ztschr. Anorg. allgem. Chem.*, **360**, 169 (1968).
217. В. Т. Панюшкин, А. Д. Гарновский, И. И. Грандберг, О. А. Осипов, В. И. Минкин, В. С. Троицкая, В. Г. Винокуров, *ЖХХ*, **38**, 1154 (1968).
218. А. К. Бабко, Н. П. Евтушенко, М. М. Тананайко, Укр. хим. журн., **34**, 1156 (1968).
219. Г. В. Цинцадзе, Автореф. докт. диссерт., Гос. университет, Тбилиси, 1970.
220. В. В. Скопенко, Укр. хим. ж., **38**, 1196 (1972).
221. Ю. Г. Еремин, В. С. Каточкин, *Ж. неорг. химии*, **15**, 972 (1970).
222. D. Gracinescu, A. I. Grima, G. Chirvi, *Inorg. chim. acta*, **4**, 305 (1970).
223. А. И. Бусев, В. К. Акимов, С. А. Сабер, *Ж. аналит. химии*, **25**, 918 (1970).

224. J. Krätsmar-Smogrovic, J. Kohout, K. Staiger, *Ztschr. Chemie*, **11**, 26 (1971).
225. Б. Е. Зайцев, Б. Н. Иванов-Эмин, Р. К. Гридасов, Г. Валькарсель, *Ж. теор. и эксп. химии*, **7**, 266 (1971).
226. А. И. Бусев, В. К. Акимов, Б. Е. Зайцев, И. А. Емельянова, Материалы III Всес. конф. Органические реагенты в аналитической химии, АН СССР, М., 1971, стр. 8.
227. А. И. Бусев, Б. Е. Зайцев, В. К. Акимов, *ЖХ*, **35**, 1548 (1965).
228. В. К. Акимов, Б. Е. Зайцев, А. И. Бусев, И. А. Емельянова, *ЖХ*, **38**, 2759 (1968).
229. В. К. Акимов, А. И. Бусев, И. А. Емельянова, *Ж. аналит. химии*, **25**, 918 (1970).
230. В. К. Акимов, Б. Е. Зайцев, А. И. Бусев, И. А. Емельянова, *ЖХ*, **40**, 2711 (1970).
231. А. Д. Гарновский, В. И. Минкин, И. И. Грандберг, Т. А. Иванова, *Химия гетероциклических соединений*, сб. 1, **1967**, 74.
232. Б. Е. Зайцев, Б. Н. Иванов-Эмин, Р. К. Гридасов, Тезисы докладов X Всес. совещ. по химии комплексных соединений, «Наукова думка», Киев, 1969, стр. 17.
233. J. Dick, R. Bagaloglu, A. Maileg, *Rev. Roumainia. Chim.*, **12**, 607, 617, 629 (1967).
234. J. Dick, A. Maileg, Там же, **14**, 1603 (1969).
235. J. Dick, Там же, **15**, 103, 917 (1970).
236. R. A. Bailey, T. R. Peterson, *Canad. J. Chem.*, **47**, 1681 (1969).
237. M. Hughes, K. J. Rutt, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **7**, 1049 (1971).
238. Ю. В. Колодяжный, А. Д. Гарновский, С. А. Алиева, О. А. Осипов, *ХГС*, **1970**, 1556.
239. A. Ravi, J. Gopalakrishnan, C. C. Patel, *Indian J. Chem.*, **5**, 356 (1967).
240. D. De Filippo, C. Preti, *J. Chem. Soc., (A)*, **1970**, 1904.
241. Г. Г. Скворцова, Докт. диссерт. Гос. университет, Иркутск, 1970.
242. С. В. Королева, Автореф. канд. дисс., Гос. университет, Воронеж, 1971.
243. М. В. Артеменко, К. Ф. Слюсаренко, Укр. хим. журн., **32**, 560 (1966).
244. М. В. Артеменко, К. Ф. Слюсаренко, *Ж. неорг. химии*, **12**, 2449 (1967).
245. М. В. Артеменко, К. Ф. Слюсаренко, Укр. хим. журн., **37**, 753 (1971).
246. М. В. Артеменко, К. Ф. Слюсаренко, Там же, **37**, 859 (1971).
247. М. В. Артеменко, К. Ф. Слюсаренко, Д. А. Стаков, Укр. хим. журн., **38**, 227 (1971).
248. М. В. Артеменко, К. Ф. Слюсаренко, Д. А. Стаков, *Ж. неорг. химии*, **9**, 2547 (1964).
249. M. Goodgate, B. Pigott, *J. Chem. Soc., (A)*, **1971**, 826.
250. Дж. Кендлин, К. Тейлор, Д. Томпсон, Реакции координационных соединений переходных металлов, «Мир», М., 1970, стр. 6.
251. I. L. Viermeister, *Coord. Chem. Rev.*, **3**, 471 (1968).
252. R. Uhlemann, H. Müller, P. Thomas, *Ztschr. Chem.*, **11**, 401 (1971).
253. M. Cox, I. Darken, *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 29 (1971).
254. S. Livingstone, Там же, **7**, 59 (1971).
255. В. А. Коптиюк, Т. А. Андреева, В. И. Маматюк, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 2845.
256. S. Hatem-Champry, С. г., **253**, 2791 (1961).
257. Ph. Brooks, D. N. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2118 (1960).
258. J. A. J. Jarvis, A. F. Wells, *Acta cryst.*, **13**, 1027 (1960).
259. J. Brigandé, D. Colaitis, С. г., **256**, 5574 (1963).
260. G. P. Brown, S. Aftergut, *J. Polymer Sci., (A)*, **2**, 1839 (1964).
261. M. Inoue, M. Kishita, M. Kubo, *Inorg. Chem.*, **4**, 626 (1965).
262. M. Inoue, M. Kishita, M. Kubo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 1352 (1966).
263. F. Seel, J. Rodian, *J. Organomet. Chem.*, **16**, 479 (1969).
264. L. Harzel, F. R. Benson, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 667 (1954).
265. S. Trofimenko, *Chem. Rev.*, **72**, 497 (1972).
266. А. Н. Несмеянов, Ю. Н. Шейнкер, Н. С. Кочеткова, М. И. Рыбинская, Л. Б. Синявина, Р. Б. Материкова, *ЖОрХ*, **3**, 403 (1967).
267. См. 7, стр. 347, 349.
268. M. Inoue, M. Kubo, *Inorg. Chem.*, **5**, 70 (1966).
269. См. 8, стр. 12, 13.
270. N. A. Daugherty, C. H. Brubaker, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3779 (1961).
271. L. L. Garber, L. B. Sims, C. H. Brubaker, Там же, **90**, 2518 (1963).
272. H. B. Jonassen, J. D. Terry, A. D. Harris, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 1239 (1963).
273. C. L. Gilbert, C. H. Brubaker, *Inorg. Chem.*, **2**, 1216 (1963).
274. A. D. Harris, H. B. Jonassen, R. D. Archer, Там же, **4**, 147 (1965).

275. L. M. Vallarino, W. E. Hill, J. V. Quagliano, Там же, **4**, 1598 (1965).
 276. B. D. Holm, P. L. Donelly, J. Inorg. Nucl. Chem., **28**, 1887 (1966).
 277. W. Beek, W. P. Fehlhammer, H. Bock, M. Bauder, Ber., **102**, 3637 (1969).
 278. S. P. Ghosh, J. Indian. Chem. Soc., **28**, 710 (1951).
 279. Н. И. Тарасевич, Вестник МГУ, **3**, № 10, 161 (1948).
 280. L. Canonica, R. De Leone, C. Bersano, Rend. Ist. Lombardo sci. e. lettere, cl. sci. mat. e natur., **87**, 376 (1954).
 281. K. L. Cheng, Anal. Chem., **26**, 1038 (1954).
 282. A. Cambi, L. Canonica, L. Sironi, Atti Acad. nazl. Lincei, Rend. cl. sci. fis., mat. e. natur., **18**, 583 (1955).
 283. R. F. Wilson, L. E. Wilson, J. Am. Chem. Soc., **77**, 6204 (1955).
 284. Л. Н. Ломакина, И. П. Алимарин, Ж. неорг. химии, **12**, 409 (1967).
 285. E. Müller, H. Meier, Ann., **716**, 11 (1968).
 286. L. Birkofe, P. Richter, A. Ritter, Ber., **93**, 2804 (1960).
 287. L. Birkofe, P. Richter, A. Ritter, Ber., **96**, 2750 (1963).
 288. L. Birkofe, W. Gilden, A. Ritter, Angew. Chem., **73**, 143 (1961).
 289. L. Birkofe, P. Werneg, Ber., **99**, 2512 (1966).
 290. См. ⁸, стр. 45.
 291. D. H. O'Brien Chang Po-Hrung, J. Organomet. Chem., **27**, 185 (1971).
 292. G. J. M. Van der Kerk, J. G. A. Luijten, M. J. Yanssen, Chimia, **16**, 10 (1962).
 293. J. G. A. Luijten, M. J. Yanssen, G. J. M. Van der Kerk, Rec. trav. Chim., **81**, 2021 (1962).
 294. J. G. A. Luijten, G. J. M. Van der Kerk, Там же, **82**, 1181 (1963).
 295. J. G. A. Luijten, G. J. M. Van der Kerk, Там же, **83**, 295 (1964).
 296. F. Rijkens, G. J. M. Van der Kerk, Investigations of Organogermanium Chemistry, Utrecht, 1964, стр. 45, 51.
 297. J. G. A. Luijten, F. Rijkens, G. J. M. Van der Kerk, Adv. in Organomet. Chem., Ed. F. Stone, **3**, 1965.
 298. L. C. Willemsen, G. J. M. Van der Kerk, Investigations of Organolead Chemistry, Utrecht, 1965, стр. 69.
 299. W. P. Neuman, Die organische Chemie, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1967, стр. 155.
 300. W. P. Neuman, Adv. in Organomet. Chem., **7**, 1968.
 301. P. C. Poller, The Chemistry of Organotin Compounds, Logos Press Limited, London, 1970, стр. 94.
 302. S. Trofimenko, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1842 (1966).
 303. S. Trofimenko, Там же, **89**, 3165 (1967).
 304. S. Trofimenko, Там же, **89**, 4948 (1967).
 305. S. Trofimenko, Inorg. Chem., **8**, 1714 (1969).
 306. I. P. Jesson, S. Trofimenko, D. R. Eaton, J. Am. Chem. Soc., **89**, 3148 (1967).
 307. P. Dunn, D. Oldfield, Austr. J. Chem., **24**, 645 (1971).
 308. H. Corth, M. C. Henry, J. Organomet. Chem., **9**, 117 (1967).
 309. M. J. Elguero, M. Riviere-Baudet, M. J. Satge, C. r., **266C**, 41 (1968).
 310. E. J. Kupchik, E. F. Yucrney, J. Organomet. Chem., **11**, 291 (1968).
 311. A. Finch, J. B. Leach, Y. H. Morris, Organomet. Chem. Rev., **4**, 1 (1969).
 312. А. Н. Несмеянов, Д. Н. Кравцов, А. П. Жуков, П. М. Кочергин, Г. К. Семин, ДАН, **179**, 102 (1968).
 313. Д. Н. Кравцов, Л. А. Федоров, А. С. Перегудов, А. Н. Несмеянов, Там же, **196**, 110 (1971).
 314. F. Seel, V. Sperber, Angew. Chem., **80**, 38 (1968).
 315. А. Н. Несмеянов, В. Н. Бабин, Н. С. Кочеткова, Е. И. Мысов, Ю. А. Белоусов, Л. А. Федоров, ДАН, **200**, 1112 (1971).
 316. J. H. Nelson, D. L. Schmitt, R. A. Henry, D. W. Moore, H. B. Jansson, Inorg. Chem., **9**, 2678 (1970).
 317. M. Y. Yansen, G. J. A. Luijten, G. J. M. Van der Kerk, J. Organomet. Chem., **1**, 286 (1964).
 318. Г. Цоллингер, Химия азокрасителей, «Химия», Л., 1960.
 319. Д. Перрин, Органические аналитические реагенты, «Мир», М., 1967.
 320. Азометины. Изд. Ростовск. госунив., Ростов-на-Дону, 1967, стр. 6, 273.
 321. L. Sommer, V. M. Ivanov, Talanta, **14**, 171, 329 (1967).
 322. А. И. Бусев, В. М. Иванов, Л. С. Крысица, Вестн. МГУ, «Химия», 1968, № 1, 80; 1969, № 1, 103.
 323. L. Sommer, T. Sepele, V. M. Ivanov, Talanta, **15**, 949 (1968).
 324. А. И. Бусев, В. М. Иванов, В. Г. Гресть, Ж. аналит. химии, **23**, 1580 (1968).
 325. А. И. Бусев, В. М. Иванов, Л. И. Богданович, Там же, **24**, 1273 (1969).
 326. В. М. Иванов, А. И. Бусев, Ж. И. Немцева, Л. И. Смирнова, Зав. лаб., **35**, 1042 (1969).

327. В. М. Иванов, А. И. Бусев, Л. В. Попова, Л. И. Богданович, Ж. аналит. химии, **24**, 1064 (1969).
328. А. И. Бусев, В. М. Иванов, Ж. И. Немцева, Там же, **24**, 414 (1969).
329. В. Г. Гресть, Кандид. диссерт. МГУ, М., 1968.
330. Л. С. Крысина, Кандид. диссерт., МГУ, М., 1968.
331. Ж. И. Немцова, Кандид. диссерт. МГУ, М., 1969.
332. Л. И. Богданович, Кандид. диссерт. МГУ, М., 1969.
333. Эль Дбик Усама Халед, Кандид. диссерт. МГУ, М., 1969.
334. В. М. Иванов, А. И. Бусев, Усама Эль-Дбик, Вестн. МГУ, «Химия» 1970, № 1, 88.
335. Г. Шварценбах, Г. Флашака, Комплексометрическое титрование, «Химия», М., 1970.
336. О. Navagatil, R. W. Frei, Canad. J. Chem., **49**, 173 (1971).
337. Органические реагенты в аналитической химии. Третья Всесоюзная конф., Москва, 1971.
338. F. I. Welch, Organic Analytical Reagents, vol. IV, Van Norsstrand, 1965.
339. В. И. Минкин, Ю. А. Жданов, А. Д. Гарновский, И. Д. Садеков, ЖФХ, **40**, 675 (1966).
340. А. Д. Гарновский, Б. А. Тертов, В. И. Минкин, М. А. Казанбиева, Ф. Т. Пожарский, О. А. Раевский, ЖХХ, **36**, 328 (1966).
341. M. Seyhan, Belg., **85**, 436 (1952); **86**, 889 (1953).
342. А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Д. Д. Далгатов, А. М. Симонов, В. И. Минкин, ЖХХ, **34**, 3407 (1964).
343. А. Д. Гарновский, В. А. Коган, О. А. Осипов, С. Г. Кочин, Л. И. Кузнецова, Г. К. Митина, Там же, **41**, 1370 (1971).
344. А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, В. А. Коган, М. В. Горелик, Л. И. Кузнецова, С. Г. Кочин, Т. Х. Гладышева, Г. К. Митина, ДАН, **198**, 341 (1971).
345. А. Д. Гарновский, В. П. Курбатов, Б. А. Порай-Кошиц, О. А. Осипов, И. Я. Квитко, Л. С. Минкина, Э. М. Софьина, А. Ф. Солошко-Дорошенко, ЖХХ, **40**, 2338 (1970).
346. А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Л. В. Орлова, В. И. Минкин, Ж. неорг. химии, **10**, 2821 (1965).
347. А. Д. Гарновский, Л. В. Орлова, О. А. Осипов, О. А. Раевский, ЖХХ, **37**, 308 (1967).
348. Л. В. Орлова, А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, В. И. Минкин, Там же, **37**, 1783 (1967).
349. Л. В. Орлова, А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, В. И. Минкин, Там же, **38**, 1167 (1968).
350. Л. В. Орлова, А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, В. И. Минкин, И. И. Кукушкина, Там же, **38**, 1845 (1968).
351. А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, В. И. Минкин, Л. В. Орлова, Л. И. Кузнецова, ДАН, **178**, 598 (1968).
352. R. H. Holm, G. W. Everett, A. Chakravorty, Progr. in Inorg. Chem., **7**, 1, New-York — London, 1966.
353. M. Kato, H. B. Jonassen, J. G. Farring, Chem. Rev., **64**, 99 (1964).
354. А. С. Кудрявцев, И. А. Савич, Викт. И. Спицын, ДАН **165**, 864 (1965).
355. H. Freiser, Analyst, London, **77**, 830 (1952).
356. L. Müsli, W. Roth, H. Egglestone, Helv. Chim. Acta, **36**, 886 (1953).
357. R. G. Charles, H. Freiser, Analyst, chim. acta, **11**, 1 (1954).
358. T. E. Mc Dermott, Austr. J. Chem., **19**, 2181 (1966).
359. Д. Ш. Верховедова, Н. Р. Кальницкий, В. И. Минкин, А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Ж. неорг. химии, **12**, 3385 (1967).
360. K. S. Muggau, B. O. West, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **4**, 439 (1968).
361. R. Stenson, Acta Chem. Scand., **23**, 1514 (1969).
362. А. Е. Шугам, Л. М. Школьникова, в кн. Кристаллохимия, 1965, «Итоги науки», ВИНИТИ, изд. АН СССР, 1967, стр. 62.
363. P. K. Feng, Q. Fernando, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2115 (1960).
364. T. J. Lane, A. Sam, Там же, **82**, 4462 (1960).
365. P. K. Feng, Q. Fernando, Inorg. Chem., **1**, 426 (1962).
366. P. K. Feng, Q. Fernando, Analyt. chim. acta, **24**, 548 (1961).
367. Т. А. Жученко, Л. И. Кузнецова, В. А. Коган, А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, М. В. Горелик, Т. Х. Гладышева, В. А. Алексеенко, Т. А. Заякина, Ж. неорг. химии, **16**, 2169 (1971).
368. F. A. Snavely, F. H. Suydam, J. Org. Chem., **24**, 2039 (1959).
369. F. A. Snavely, Inorg. Chem., **2**, 708 (1963).
370. F. A. Snavely, Там же, **6**, 1222 (1967).
371. F. A. Snavely, D. A. Sweigert, J. Naу. J. Fargel, Там же, **10**, 1180 (1971).
372. F. A. Snavely, N. M. Rosenblum, P. S. Danielson, R. R. Rill, J. Inorg. Nucl. Chem., **33**, 455 (1971).

373. А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Н. Ф. Крохина, Т. А. Заякина, Л. И. Кузнецова, Тезисы докладов IV Всес. совещ. по применению новейших методов к исследованию координационных соединений, Изд. «ЦТИИИЦА», Кышинев, 1971, стр. 27.
374. А. И. Бусев, В. М. Иванов, Ж. аналит. химии, **19**, 1250 (1964).
375. R. Anderson, G. Nickless, *Analyst. chim. acta*, **39**, 413 (1967).
376. R. Anderson, G. Nickless, *Analyst (London)*, **92**, 207 (1967).
377. А. Т. Пилипенко, Л. И. Савранский, ДАН, **195**, 614 (1970).
378. F. A. Snavely, D. A. Sweigart, *Inorg. Chem.*, **8**, 1659 (1969).
379. O. Yamayichi, H. Takanaka, T. Uno, *Talanta*, **15**, 177 (1968).
380. G. Schetty, *Chimia*, **18**, 244 (1964).
381. G. Schetty, *Helv. chim. acta*, **50**, 15 (1967); **51**, 77 (1968).
382. G. Schetty, Там же, **51**, 505, 509 (1968).
383. U. Agarwala, V. A. Nagayap, S. K. Dikshit, *Canad. J. Chem.*, **12**, 1061 (1967).
384. М. И. Михайленко, К. В. Церкасевич, П. О. Книжко, Укр. хим. ж., **36**, 326 (1970).
385. М. И. Михайленко, К. В. Церкасевич, П. О. Книжко, Ж. неорг. химии, **14**, 3039 (1969).
386. В. С. Вега, M. N. Chakravorty, *Talanta*, **13**, 1086 (1966).
387. R. F. Wilson, R. Megschant, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 1993 (1967).
388. Л. Н. Ломакина, И. П. Алимарин, Ж. неорг. химии, **12**, 409 (1967).
389. Л. Н. Ломакина, Е. К. Яновская, Ж. аналит. химии, **24**, 1176 (1969).
390. U. Agarwala, B. Singh, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 2515 (1969).
391. И. П. Алимарин, Л. Н. Ломакина, Г. В. Андреева, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 1459.
392. А. П. Терентьев, И. Г. Ильина, Е. Г. Рухадзе, И. Г. Воронцова, ЖХХ, **40**, 1616 (1970).
393. В. М. Шульман, Т. В. Загорская, Ж. неорг. химии, **16**, 1361 (1971).
394. O. Navratil, J. Ziska, *Coll. Czechosl. Chem. Commun.*, **33**, 987 (1968).
395. C. S. Johar, U. Agarwala, *Talanta*, **17**, 355 (1970).
396. U. Agarwala, B. Singh, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 598 (1971).
397. W. Lieber, W. Rohm, *Ber.*, **102**, 2787 (1969).
398. S. Trofimenko, *J. Org. Chem.*, **33**, 890 (1968).
399. А. Д. Гарновский, В. А. Коган, О. А. Осипов, С. Г. Кочин, Л. И. Кузнецова, Г. К. Митина, Ж. неорг. химии, **15**, 2010 (1970).
400. А. Д. Гарновский, Л. С. Минкина, Л. В. Сахащик, В. П. Курбатов, О. А. Осипов, ЖХХ, **41**, 1884 (1971).
401. С. Г. Коchin, А. Д. Гарновский, В. А. Коган, О. А. Осипов, Т. Г. Сушкин, Ж. неорг. химии, **14**, 1428 (1969).
402. И. Я. Квитко, Б. А. Порай-Кошиц, ЖХРХ, **5**, 1685 (1969).
403. E. Höyeg, *B. Lorentz, Ztschr. Chem.*, **6**, 28 (1968).
404. Л. П. Олехнович, В. П. Курбатов, О. А. Осипов, Л. С. Минкина, В. И. Минкин, ЖХХ, **308**, 2593 (1968).
405. Л. С. Минкина, В. П. Курбатов, О. А. Осипов, В. И. Минкин, Л. Е. Ниворожкин, Ж. неорг. химии, **16**, 1075 (1971).
406. Л. Е. Ниворожкин, В. П. Курбатов, Л. С. Минкина, М. С. Коробов, Л. П. Олехнович, О. А. Осипов, В. И. Минкин, ЖХХ, **41**, 2726 (1971).
407. О. А. Осипов, Л. С. Минкина, А. Д. Гарновский, В. П. Курбатов, И. Я. Квитко, Э. М. Софьина, ЖХХ, **42**, 926 (1972).
408. М. А. Порай-Кошиц, Э. А. Гилинская, в кн. Кристаллохимия. Итоги науки изд. ВИНИТИ АН СССР, М., 1966, стр. 182.
409. А. Б. Нейдинг, в кн. Магнетохимия, Итоги науки изд. ВИНИТИ АН СССР, М., 1970.
410. F. Snavely, W. S. Trahanowsky, T. H. Suwyam, *J. Org. Chem.*, **27**, 994 (1962).
411. E. Snavely, W. S. Trahanowsky, T. H. Suwyam, *Inorg. Chem.*, **3**, 123 (1964).
412. А. Д. Гарновский, Н. Ф. Крохина, Т. А. Заякина, Ж. неорг. химии, **17**, 2302 (1972).
413. А. Д. Гарновский, Б. А. Тертов, О. А. Осипов, В. В. Бурыкин, Л. С. Костромина, Ж. структ. химии, **10**, 339 (1969).
414. А. Д. Гарновский, Л. И. Кузнецова, Ю. П. Андрейчиков, О. А. Осипов, А. М. Симонов, В. И. Звонарева, В. П. Курбатов, Н. И. Авдюнина, ЖХХ, **40**, 710 (1970).
415. Л. И. Кузнецова, Кандид. диссерт., Гос. университет, Ростов-на-Дону, 1970.
416. Ю. С. Варшавский, Т. Г. Черкасова, О. А. Осипов, Н. П. Беднягина, А. Д. Гарновский, Р. Н. Оглоблина, Г. К. Митина, Г. Н. Липунова, Ж. неорг. химии, **17**, 1401 (1972).
417. Н. П. Белягина, Ю. А. Рыбакова, ХГС, **1965**, 425.

418. А. Д. Гарновский, В. Т. Панюшкин, Н. П. Беднягина, О. А. Осипов, *Ж. структ. химии*, **8**, 247 (1967).
419. Э. Н. Юрченко, В. И. Авдеев, И. И. Калиниченко, *Теор. и эксп. химия*, **1967**, 552.
420. Г. Н. Ляпунова, К. В. Аглицкая, Н. П. Беднягина, *Изв. Сиб. отд. АН СССР*, 1967, вып. 4, 50.
421. А. П. Новикова, Н. П. Беднягина, И. Я. Постовский, *ХГС*, **1967**, сб. 1, 196.
422. Н. П. Беднягина, *Докт. диссерт.*, Уральский политехнический институт, Свердловск, 1968.
423. Н. П. Беднягина, Г. М. Петрова, К. В. Аглицкая, *ЖХХ*, **38**, 529 (1968).
424. А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Н. П. Беднягина, Л. И. Кузнецова, А. С. Костромина, В. П. Курбатов, В. Т. Панюшкин, Р. И. Оглоблина, Н. В. Серебрякова, *ДАН*, **184**, 1132 (1969).
425. А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Н. П. Беднягина, Л. И. Кузнецова, А. С. Костромина, В. П. Курбатов, В. Т. Панюшкин, Р. И. Оглоблина, Н. В. Серебрякова, *ЖХХ*, **39**, 1622 (1969).
426. Г. Н. Ляпунова, Е. И. Крылов, Н. П. Беднягина, В. П. Шаров, *ЖХХ*, **39**, 1293 (1969).
427. М. Сейхан, *Вег.*, **88**, 646 (1955).
428. М. Сейхан, *Там же*, **99**, 2072 (1966).
429. Л. П. Сидорова, Е. П. Дариненко, Л. П. Давыденкова, Н. П. Беднягина, *ЖХХ*, **42**, 571, 2547 (1972).
430. Н. Неппинг, *J. prakt. Chem.*, **34**, 64 (1966).
431. J. Sieler, H. Hennig, *Ztr. anorg. allgem. Chem.*, **381**, 219 (1971).
432. И. А. Растрепина, *Автореф. кандид. диссерт.* Гос. университет, Харьков, 1972.
433. J. Reedijk, B. A. Stolk-Blaisse, G. V. Verschoor, *Inorg. Chem.*, **10**, 2594 (1971).
434. C. W. Reiman, M. Zocchi, *Acta Cryst.*, **B27**, 682 (1971).
435. A. D. Mighel, A. Santoro, *Там же*, **B27**, 2089 (1971).
436. R. Strauberg, B. K. S. Lundberg, *Acta chem. Scand.*, **25**, 1767 (1971).
437. F. Akhtar, F. Hug, A. C. Skapski, *J. Chem. Soc. (Dalt. trans.)*, **1972**, 1353.
438. J. W. Carmichael, N. Chan, A. W. Cordes, C. K. Fair, D. A. Jonson, *Inorg. Chem.*, **11**, 1117 (1972).
439. Б. К. Воронов, Ю. Н. Ивлев, Е. С. Домнина, Г. Г. Скворцова, *ХГС*, **1971**, 1416.
440. Б. К. Воронов, Ю. Н. Ивлев, Е. С. Домнина, Г. Г. Скворцова, *Там же*, **1972**, 994.
441. M. Tsutsui, D. Ostfeld, L. M. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1820 (1971).
442. A. Fratiello, R. H. Schuster, M. Geisel, *Inorg. Chem.*, **11**, 11 (1972).
443. М. В. Артеменко, К. Ф. Слюсаренко, П. А. Супруненко, Г. И. Кальная, А. Г. Мазуренко, *Ж. неорг. химии*, **17**, 1638 (1972).
444. М. В. Артеменко, Е. А. Чистякова, *Укр. хим. ж.*, **37**, 975 (1972).
445. В. М. Шульман, Т. В. Загорская, И. М. Черемисина, Г. К. Парыгина, Э. А. Кравцова, *Ж. неорг. химии*, **17**, 2498 (1972).
446. A. K. Das, V. Rao, R. Amala, *Indian J. Chem.*, **7**, 480 (1971).
447. М. В. Артеменко, К. Ф. Слюсаренко, Д. А. Страхов, *Ж. неорг. химии*, **17**, 164 (1972).
448. J. Reedijk, *Rec. trav. chim.*, **90**, 1285 (1971).
449. J. Reedijk, *Там же*, **91**, 507 (1972).
450. J. Reedijk, B. Nieuwenhuijse, *Там же*, **91**, 533 (1972).
451. P. S. Gonip, A. E. Underhill, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 1879 (1972).
452. D. Nicholls, B. A. Warburton, *Там же*, **33**, 1041 (1971).
453. R. D. Dowsing, B. A. Nieuwenhuijse, J. Reedijk, *Inorgan. chim. Acta*, **5**, 301 (1971).
454. J. Reedijk, J. A. Smit, *Rec. trav. chim.*, **90**, 1135 (1971).
455. J. Reedijk, D. W. Engelfriet, *Там же*, **91**, 883 (1972).
456. R. M. Biefield, B. L. Gilbert, *J. Inorgan. Nucl. Chem.*, **33**, 3947 (1971).
457. М. В. Артеменко, Т. И. Кальная, С. М. Карельник, А. В. Коваль, П. А. Супруненко, *Ж. неорг. химии*, **17**, 1006 (1972).
458. S. P. Crosh, A. Mishra, *J. Inorgan. Nucl. Chem.*, **33**, 4199 (1971).
459. A. W. Addison, K. Dawson, R. D. Gillard, B. T. Heaton, H. Shaw, *J. Chem. Soc. (Dalt. trans.)*, **1972**, 589.
460. A. J. Carty, *Organomet. Chem. Rev.*, **A7**, 191 (1972).
461. J. L. Calderon, F. A. Cotton, A. Shaver, *J. Organomet. Chem.*, **38**, 105 (1972).
462. J. L. Calderon, F. A. Cotton, A. Shaver, *Там же*, **37**, 127; **42**, 419 (1972).

463. M. J. M. Campbell, D. W. Card, R. Crzeskowiak, M. Goldstein, *J. Chem. Soc. (Dalt. trans.)*, **1972**, 1687.
464. A. Montenegro, C. Pellizzi, *Inorgan. chim. acta*, **6**, 88 (1972).
465. H. Hennig, R. Kirmse, J. Tauchnitz, *Ztschr. Chem.*, **11**, 115 (1971).
466. M. L. Goodgame, *Bull. soc. chim. France*, **1972**, 3.
467. M. L. Goodgame, A. A. S. C. Machado, *Inorgan. chim. acta*, **6**, 317 (1972).
468. R. J. Drosser, A. E. Underhill, *J. Chem. Soc. (Dalt. trans.)*, **1972**, 611.
469. S. E. Livingstone, J. D. Nolan, *Там же*, **1972**, 218.
470. H. A. Goodwin, D. W. Mathews, *Austr. J. Chem.*, **25**, 715 (1972).
471. В. А. Коган, О. А. Осипов, Н. К. Чуб, А. Д. Гарновский, А. С. Бурлов, Е. Б. Цупак, А. А. Полунин, *ЖХХ*, **42**, 581 (1972).
472. M. B. Cinci, C. Guastini, A. Musatti, M. Nardalli, *Acta cryst.*, **28B**, 667 (1972).
473. Е. П. Клименко, С. Я. Шнайдерман, *Ж. неорг. химии*, **17**, 2442 (1972).
474. В. В. Зеленцов, Н. А. Субботина, В. И. Спицын, И. А. Емельянова, А. И. Бусев, В. К. Акимов, *ДАН*, **205**, 1124 (1972).
475. M. Gerloch, D. J. Mackey, *J. Chem. Soc., A*, **1970**, 3030.
476. M. Gerloch, D. J. Mackey, *Там же, A*, **1970**, 3040.
477. M. Gerloch, D. J. Mackey, *Там же, A*, **1971**, 2605.
478. M. Gerloch, D. J. Mackey, *Там же, A*, **1971**, 2612.
479. M. Gerloch, D. J. Mackey, *Там же, A*, **1971**, 3372.
480. M. Gerloch, D. J. Mackey, *J. Chem. Soc. (Dalt. trans.)*, **1972**, 37.
481. M. Gerloch, D. J. Mackey, *Там же*, **1972**, 42.
482. M. Gerloch, D. J. Mackey, *Там же*, **1972**, 410.
483. M. Gerloch, D. J. Mackey, *Там же*, **1972**, 415.
484. M. N. Hughes, K. J. Rutt, *Там же*, **1972**, 1311.
485. P. Labine, C. H. Brubaker, *J. Inorgan. Nucl. Chem.*, **33**, 3383 (1971).
486. S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3903 (1967).
487. В. П. Чернецкий, Э. Е. Ренгевич, Л. С. Усенко, И. Ф. Франчук, *ХГС*, **1971**, 1429.
488. F. A. Snavely, C. H. Yoder, *J. Inorgan. Nucl. Chem.*, **33**, 2699 (1971).
489. Л. С. Минкина, А. Д. Гарновский, И. Я. Квитко, В. П. Курбатов, О. А. Осипов, *ЖХХ* (в печати).
490. Н. Н. Богдашев, А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, В. П. Григорьев, *ЖХХ* (в печати).
491. M. M. Khan, A. U. Malik, *J. Inorgan. Nucl. Chem.*, **34**, 1847 (1972).
492. L. Agarwala, U. Agarwala, *Там же*, **34**, 2255 (1972).
493. Л. С. Минкина, Кандид. диссерт., Госуниверситет, Ростов-на-Дону, 1972.
494. И. Я. Квитко, Н. Б. Соколова, *ХГС*, **1972**, 791.
495. H. Hennig, R. Kirmsme, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.*, **388**, 238 (1972).
496. L. L. Garber, C. H. Brubaker, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4266 (1966); **90**, 309 (1968).
497. F. H. Pinkerton, S. F. Thamess, *J. Heterocycl. Chem.*, **8**, 257 (1971).
498. F. H. Pinkerton, S. F. Thamess, *Там же*, **9**, 67 (1972).
499. P. Jutzi, H. J. Hofmann, *J. Organomet. Chem.*, **40**, C61 (1972).
500. L. Birkofeg, M. Granz, *Ber.*, **100**, 2681 (1967); **104**, 3062 (1971).
501. А. Н. Несмиянов, И. Б. Злотина, Н. Е. Колобова, К. Н. Анисимов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 2127.
502. Н. С. Наметкин, Г. А. Швехгеймер, В. Д. Тюрии, А. И. Тутубалина, Т. Н. Кошелева, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1970**, 1567.
503. В. Д. Тюрии, Н. С. Наметкин, Г. А. Швехгеймер, Х. М. Хасан. *Там же*, **1970**, 2645.
504. D. Seyfert, T. C. Flood, *J. Organomet. Chem.*, **29**, C25 (1971).
505. Н. С. Наметкин, Г. А. Швехгеймер, В. Д. Тюрии, Х. М. Хасан, В. И. Иванов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1972**, 478.
506. W. Beck, K. Burger, W. P. Fehlhammer, *Ber.*, **104**, 1861 (1971).
507. В. С. Завгородний, А. И. Малеева, А. А. Петров, *ЖХХ*, **41**, 2230 (1971).
508. W. P. Fehlhammer, D. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3370 (1972).

Гос. университет, Ростов-на-Дону