

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 B₁₂, отмеченной позже Нобелевской премией. Авторы установили, что в нуклеотиде B₁₂ 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 азолами 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 монодентатными 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 Поля²⁸ объяснить своеобразные свойства комплексов тиазол-лигандов 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 -комплексы^{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) монодентатных 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 $\text{MX}_2 \cdot \text{L}$ до $\text{MX}_2 \cdot 6\text{L}$ 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.

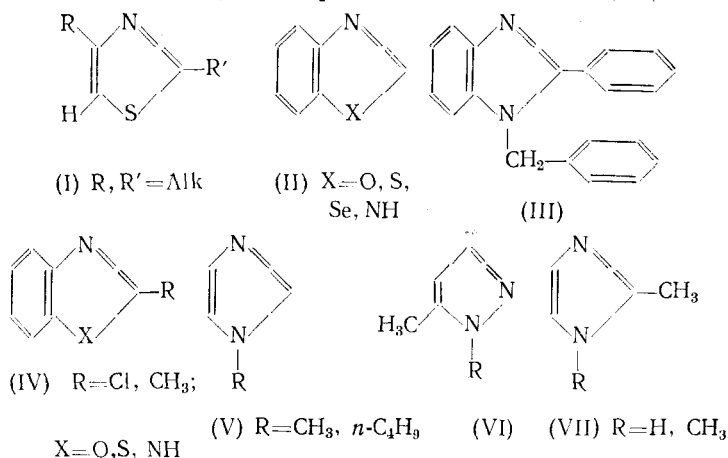
Практически не влияет на к. ч. металла величина основности (pK_a) азолов: КС с составом от $MX_2 \cdot L$ до $MX_2 \cdot 6L$ могут быть получены как для имидазола ($pK=7$)^{9,71}, так и тетразола ($pK_a \sim 0$)⁷². Аналогично в ряду С- и N-алкилзамещенных пиразола независимо от основности (величины pK_a 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 получают комплексы типа $MX_2 \cdot 4L$; в случае менее основного бензтиазола ($pK_a \sim 2,0$)⁹ КС указанного состава получают 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, характеризующих пространственную структуру лиганда.

Наибольшей координационной емкостью обладают металлы, связанные с ClO_4^- и BF_4^- — (состав комплексов $MX_2 \cdot 4L$) 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

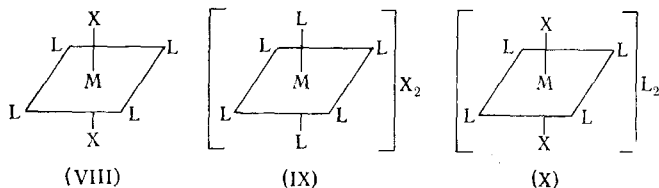
образуют комплексы^{44, 78} с составом $\text{MX}_2 \cdot 6\text{L}$, а 5-метилпиразол (VI)⁷⁹ еще и комплекс с семью молекулами лиганда*. В то же время для 2-метилимидазола (VII, $\text{R}=\text{H}$)⁷³ и 1,2-диметилимидазола (VII, $\text{R}=\text{CH}_3$)^{70, 80} описаны КС, содержащие не более четырех 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 $\text{MX}_2 \cdot 4\text{L}$ и $\text{MX}_2 \cdot 6\text{L}$ имеют октаэдрическую структуру с отдельными искажениями вдоль тетрагональных осей, вызванными специфическим влиянием лиганда и аниона.

Для КС типа $\text{MX}_2 \cdot 4\text{L}$ чаще всего, хотя и не обязательно, реализуется *транс*-октаэдрическая структура (VIII). Искажения в ней могут привести к удлинённой 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 $\text{MX}_2 \cdot 6\text{L}$ принципиальным является вопрос о типе реализуемого октаэдра: $[\text{ML}_6]_2\text{X}_2$ — IX или $[\text{MX}_2\text{L}_4]\text{L}_2$ 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 $\text{MX}_2 \cdot 2\text{L}$.

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 специфическому действию I , NCY , ($\text{Y}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$) и NO_3 . Для никелевых комплексов имидазола²⁰ его 5-бромпроизводного⁷³ и бензоксазола¹⁹ типа $\text{NiX}_2 \cdot 2\text{L}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) 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 $\text{MX}_2 \cdot 7\text{L}$ ($\text{L}=\text{VI}$) одна из молекул лиганда, видимо, связана сольватно⁷⁹.

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

Специфическое действие NO_3^- и NCU^- -групп связано с тем, что нитрат-анион часто выступает как бидентатный лиганд^{88–91}, 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 NCU^- -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 одинаковом 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 *цис*-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 имидазола^{106–114} и некоторых его производных^{115, 116}.

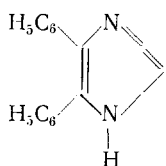
В работе Склеской и Карапетьянца¹¹⁴ на основании измерения температурной зависимости констант нестойкости в интервале $10–50^\circ$ определены изменения термодинамических функций ступенчатого комплексобразования ионов двухвалентных Cu , Ni и Co с имидазолом в водном

растворе. Авторами установлено, что константы нестойкости 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.

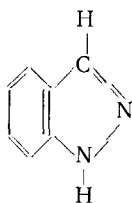
2. Комплексы азолов с галогенидами и триалкил-производными элементов III группы

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 апротонных 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 триметилпроизводные^{119, 122} образуют с азоломи 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 -гибридизованным 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}.

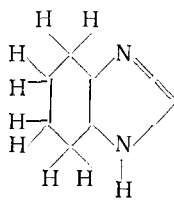
Как и в случае КС азолов двухвалентных металлов, состав комплексов азольных лигандов с MX_3 в большей степени зависит от объема, чем от основности лигандов. Так, если в случае имидазола (V), имеющего сравнительно малый объем и высокую основность галогениды металлов присоединяют до 4 (InCl_3)¹²³, 5 (AlBr_3)¹²⁰ 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.



(XI)



(XII)



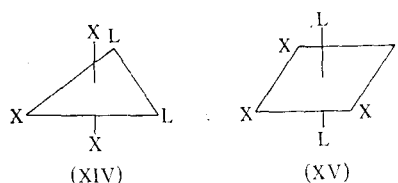
(XIII)

Вместе с тем, для некоторых структурно-аналогичных производных имидазола увеличение основности сопровождается ростом числа координированных молекул лиганда 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 трииодид 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 $GaCl_3 \cdot 2L$, 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} *цис*-тригонально-бипирамидальная конфигурация (XIV), а октаэдрическим КС типа $InX_3 \cdot 3L$ — *цис*-структура с C_{2V} -симметрией (XV):

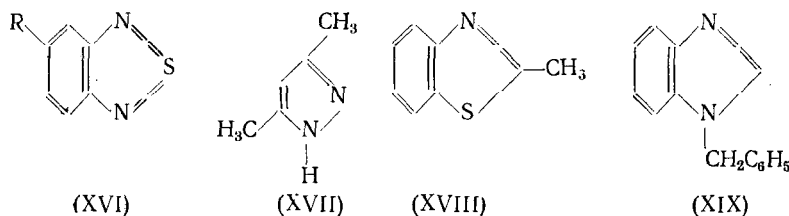


По величинам смещения частот валентных колебаний азольных колец ($\Delta\nu$) была проведена сравнительная оценка устойчивости комплексов. Оказалось, что величины ($\Delta\nu$) для комплексов MX_3 одинакового состава и строения удовлетворительно коррелируются основностью азольных лигандов ⁹.

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 холоду бензольных или хлороформенных

растворов лигандов с MX_4 , растворенным в бензоле ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Ge}$)^{9,130,132} или эфире ($\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Th}$)^{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 $\text{MX}_4 \cdot 2\text{L}$. Для тетрахлорида германия наиболее характерны комплексные соединения $\text{MX}_4 \cdot 3\text{L}$, хотя **XVII** образует комплекс $\text{GeCl}_4 \cdot \text{L}$, а имидазол — даже $\text{GeCl}_4 \cdot 5\text{L}$ ⁹. В случае тетрахлорида титана в зависимости от соотношения реагентов могут быть получены КС состава $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{L}$ и $\text{TiCl}_4 \cdot \text{L}$ ^{9,130,132}. С тетрахлоридом тория комплексы определенно-го состава удалось получить лишь с лигандами, содержащими объемистые заместители в азольных ядрах (например, **XIX** и подобными ему 1- α -фенетил-, 1- α -нафтилметил- и бензгидрилпроизводными)¹³¹. С имидазолом, бензимидазолом и их С, N-алкил(арил)производными ThCl_4 образует КС состава $\text{ThCl}_4 \cdot 2\text{L} \cdot n(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 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 комплексобразования в имидазольном цикле является пиридиновый N-атом азольного кольца¹³⁰. Основой для этого заключения послужило повышение частот валентных колебаний имидазольного кольца (область 1550—1570 см^{-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 ($\Delta\nu$) коррелируется основностью лиганда^{9,130-132}.

Строение комплексов $\text{MX}_4 \cdot 2\text{L}$ 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. Комплексы 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 хлорокси¹⁴²⁻¹⁴⁴ 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 $\text{NbCl}_5 \cdot n\text{L}$ с $n = 1, 2, 3$. С понижением основности (3,5-диметилпиразол и бензтиазол) получают комплексные соединения $\text{NbCl}_5 \cdot \text{L}$ ^{140,141}. При замене бензола на ацетонитрил удается выделить комплекс $\text{NbCl}_5 \cdot \text{L} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ¹⁴¹.

В отличие от комплексов NbCl_5 , для КС NbOCl_3 наиболее характерным является состав $\text{NbOCl}_3 \cdot \text{L}$ 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 ниобия¹⁴²⁻¹⁴⁴.

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

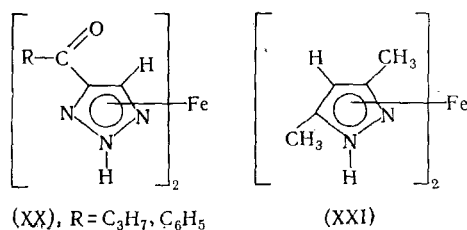
В работах ^{140, 141} показано, что при взаимодействии NbCl_5 с азолами не наблюдается восстановления ниобия до четырехвалентного состояния*: все синтезированные комплексы, кроме $\text{NbCl}_5 \cdot 2\text{L} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, являются диамагнитными. Слабый же парамагнетизм ($\mu_{\text{эф.}}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

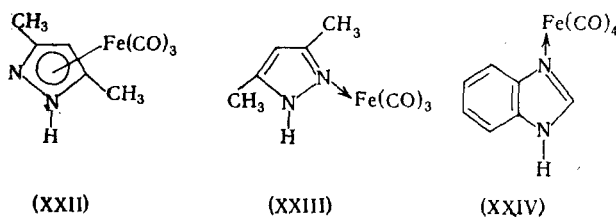
5. Металлокарбонилазольные комплексы элементов VI–VIII групп

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 нонакарбонилем 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):

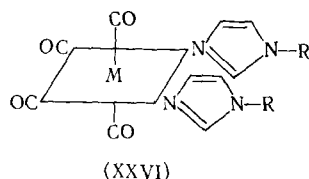
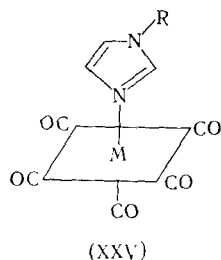


Позже такие же соображения были приведены относительно структуры (XXII) комплексов азолов с составом $\text{LFe}(\text{CO})_3$ ^{34–35}, но комплексным соединениям типа $\text{LFe}(\text{CO})_4$ на основании масс-, ИК- и ЯМР-спектроскопических исследований приписано строение σ -комплексов (XXIII–XXIV)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

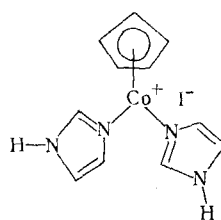
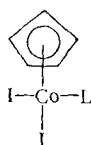
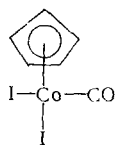


* Ранее указывалось, что при взаимодействии NbCl_5 с азотсодержащими органическими соединениями происходит образование парамагнитных KCs типа $\text{NbCl}_4 \cdot n\text{L}$ ^{145–147}.

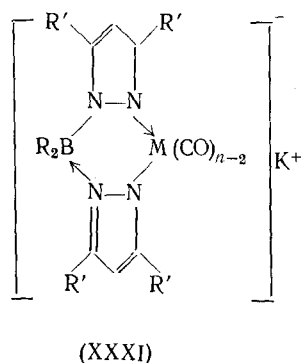
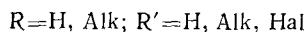
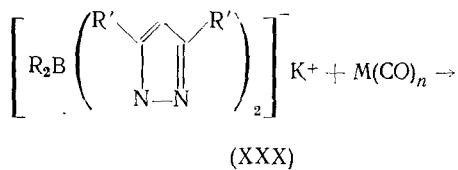
В работах ⁴¹ и независимо ^{46, 48} получены комплексные соединения большой группы азолов и их бензаналогов с гексакарбонилами хрома, молибдена и вольфрама. Всем этим комплексам на основании данных элементарного состава $LM(CO)_5$ или $L_2M(CO)_4$, ИК-спектров, величин дипольных моментов ^{46, 48} и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



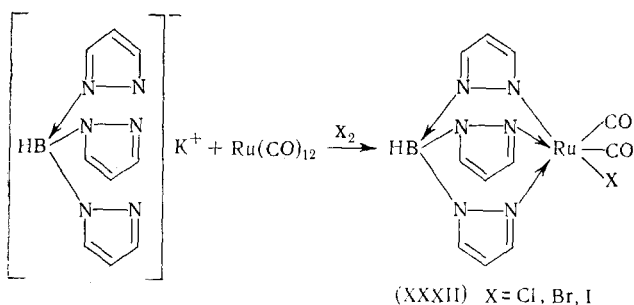
При реакции цикlopentadiенилдиiodида кобальта (XXVII) с имидазолом, бензимидазолом, индазолом и бензотриазолом синтезированы комплексы (XXVIII—XXIX) с σ -Co — N-связью ¹⁵³:



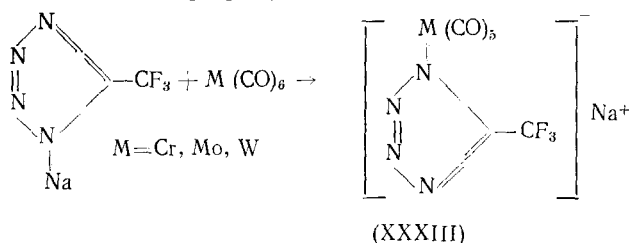
Щелочные полипиразолилбораты (XXX) при взаимодействии с гексакарбонилем молибдена ^{154, 155} и броммарганцепентакарбонилем или декакарбонилем димарганца ¹⁵⁶ образуют анионы с σ -связанным металлкарбонильным остатком (XXXI):



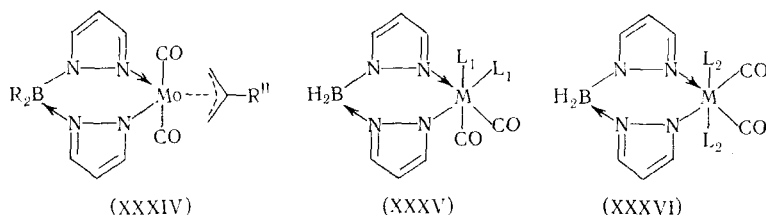
Реакция трипиразолилбората калия с $Ru_3(CO)_{12}$ в присутствии галогенов (Cl_2 , Br_2 , I_2) приводит к получению металлкарбонильного производного (XXXII), в котором реализуются σ -Ru — N-связи ¹⁵⁷:



Структуру с $\sigma\text{-M}-\text{N}$ -связью имеет также анион (XXXIII), образующийся при взаимодействии 5-трифторметилпиразолида натрия с $\text{M}(\text{CO})_5$ ¹⁵⁸:



При реакциях указанных анионов с неперелеченными соединениями ¹⁵⁴ или фосфинами (фосфитами) ¹⁵⁶ могут быть получены КС (XXXIV—XXXVI) соответственно. Причем в случае фосфиновых лигандов (L_1) занимают *цис*-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 $\text{LM}(\text{CO})_5$ показано, что устойчивость КС изменяется симбатно изменению основности сходных по природе лигандов ^{9, 46, 48}: имидазол > бензимидазол > пирозол > тетразол. Однако устойчивость комплексных соединений азолов, содержащих в гетерокольце O- или S-атомы (бензоксазол, бензтиазол), не укладывается в приведенный выше ряд ^{9, 46, 48}.

* Соображения о получении π -комплексов в ряду пиридина ¹⁶³ оказались ошибочными ¹⁶⁴.

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 $1800-2000\text{ см}^{-1}$).

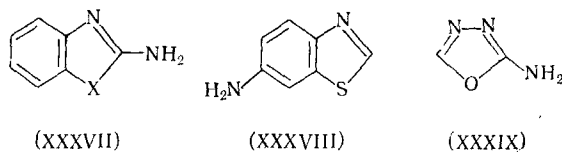
В заключение раздела по КС монодентатных азолов отметим, что здесь не обсуждены данные по координационным соединениям N-замещенных тетразолов, так как на эту тему имеется достаточно полный обзор⁷². Вместе с тем необходимо подчеркнуть, что, согласно последним рентгеноструктурным данным¹⁶⁵, тетразольное кольцо может быть координировано не только по N_4 ⁷², но и по N_3 -атому¹⁶⁶. Наряду с рассмотренными выше азольными комплексами изучались, хотя и менее подробно, КС 2-метилбензселеназола¹⁰⁰, изотиазола^{167, 168}, тиа- и селенодиазолов¹⁶⁹⁻¹⁷¹, 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

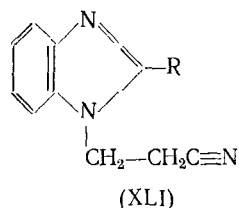
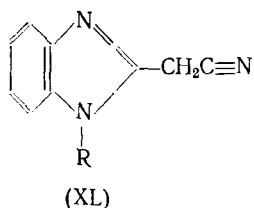
Аминопроизводные азолов (XXXVII—XXXIX), содержащие два различногибридизованных донорных N-атома, являются преимущественно монодентатными лигандами и образуют с солями переходных металлов^{86, 98, 176-180} и галогенидами элементов I¹⁸⁰, III^{9, 119}, IV^{9, 132, 181} и V¹⁴⁰⁻¹⁴⁴ групп комплексы, в которых координационная связь локализована в основном на циклическом атоме азота пиридинового типа:



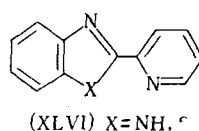
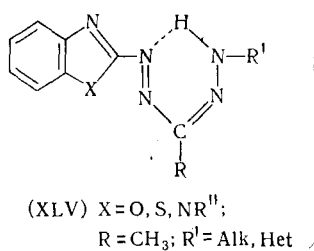
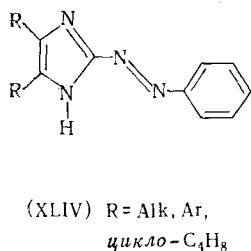
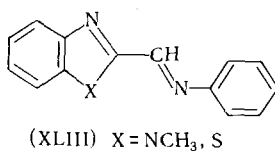
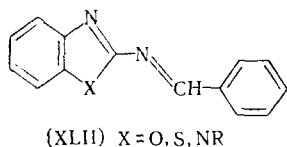
X = O, S, NR; R = H, Alk, Ar

Лишь в отдельных случаях высказываются соображения, что комплексобразование 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

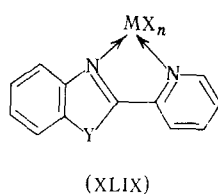
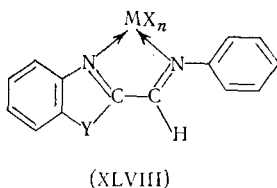
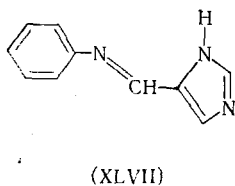
центре с наибольшим отрицательным потенциалом¹⁸³ и самым большим отрицательным π -электронным зарядом^{10, 184}. Аналогично на N-атоме гетерокольца локализована координационная связь и в случае цианпроизводных азольного ряда (XL и XLI)^{9, 185}:



Так же по атому азота, несущему наибольший отрицательный π -электронный заряд, протекает комплексообразование в ряду азолсодержащих систем с одинаково гибридованными 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):



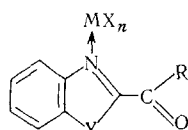
Состав и структура комплексных соединений амбидентных азотсодержащих систем зависит от тех же факторов, что и для комплексов монодентатных азолов. В случае 2-аминобензазолов (XXXVII) образуются в основном комплексы типа $MX_2 \cdot 2L$ ^{86, 176, 177}. Однако для 2-аминобензтриазола (XXXVII, X=S) удается 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-оксадиазол (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.

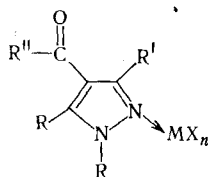
Для объемистых лигандов (XLII—XLVI) следует отметить тенденцию к уменьшению к. ч. металла и образование, главным образом, комплексов с составом $\text{MX}_m \cdot \text{L}$ ⁹, а в случае КС бис-азольных систем (XLVI) — реализацию плоских или полимерно-октаэдрических структур^{199, 202, 205}.

б. Кислород- и серусодержащие производные азолов

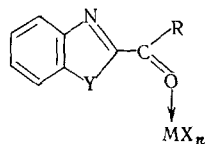
ИК-спектроскопические исследования достаточно четко показывают, что в комплексных соединениях С-карбонилпроизводных азольного ряда (L, LI) координационная связь локализуется преимущественно на N-атоме гетероциклического кольца^{9, 119, 210}.



(L) Y = NAlk, S;
R = H, Alk



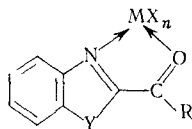
(LI) R = H, Alk



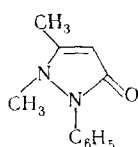
(LII)

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

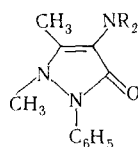
Антипирин (LIV) и его производные (LV, LVI) в зависимости от условий синтеза образуют два типа комплексов: в нейтральной или слабокислой среде — $\text{MX}_m \cdot n\text{L}$ ^{9, 132, 211–226}, в кислых растворах ионные ассоциаты с катионом антипириния^{212, 223, 226–230}.



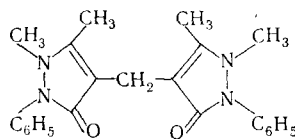
(LIII)



(LIV)

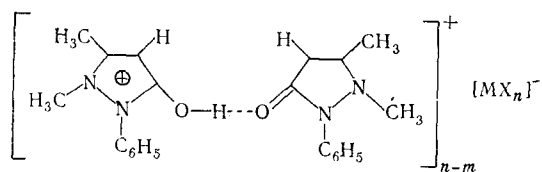


(LV) R = H, Alk



(LVI)

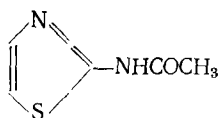
В комплексах типа $\text{MX}_m \cdot n\text{L}$, независимо от природы MX_m , комплексообразование протекает исключительно по экзоциклическому атому кислорода^{9, 132, 211–230}, что согласуется с локализацией на О-атоме большего отрицательного π -электронного заряда^{9, 132, 225, 231, 232}. По тому же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



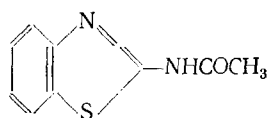
(LVII)

Комплексам 4-аминоантипирина (LV, R=H) и его N-диметиламинопроизводного (LV, R=CH₃) приписана циклическая структура с координацией металла по экзоциклическим атомам кислорода и азота^{233–235}. Комплексные соединения этого типа лигандов, независимо от металла и аниона, имеют октаэдрическое строение²³⁶.

2-Ацетамидотиазол (LVIII) и его бензанаalog (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.

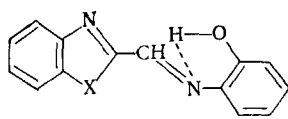


(LVIII)

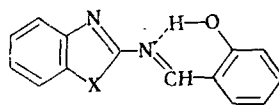


(LIX)

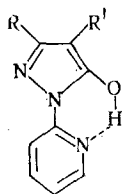
Своеобразными амбидентными азот- и кислородсодержащими лигандами являются о-оксанилилы азольного ряда (LX, LXI)^{9, 132, 189} и 5-оксипроизводные 1-пиридилпиразола (LXII—LXIV)^{185, 204}.



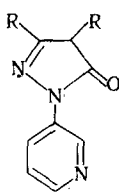
(LX)



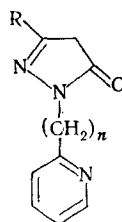
(LXI)



(LXII)



(LXIII)



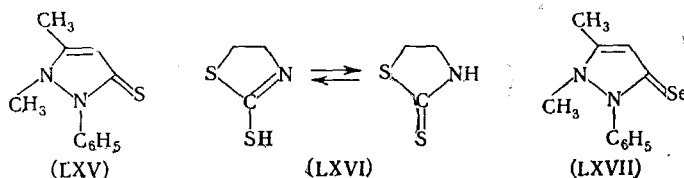
(LXIV)

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

Относительно характера полиэдрических 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

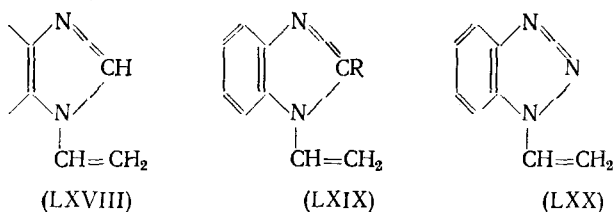
комплексные соединения меди с ацетатным или арилкарбоксилатным анионом имеют тетрагонально-искаженные октаэдрические структуры²²⁴. Для антипириновых комплексов типа $M(ClO_4)_2 \cdot 6L$ характерной является октаэдрическая конфигурация²³⁹.

К серу- и азотсодержащим амбидентным системам следует отнести тиопирин (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). Комплексы 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.

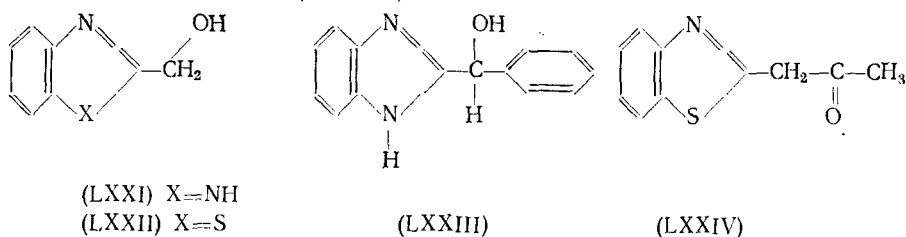
Кроме указанных выше амбидентных систем, в реакцию комплексообразования с солями металлов были введены N-винилпроизводные азолов (LXVIII—LXX)^{137, 138, 241, 242}:



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-оксibenзилбензимидазола (LXXIII)²⁴⁹, а также 2-ацетонилбензтиазола (LXXIV)²⁶:



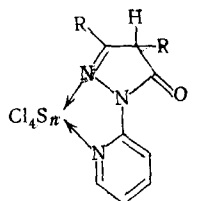
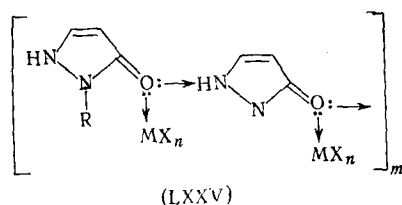
Лиганды (LXXI—LXXIV) являются бидентатными: комплексообразование протекает по пиридиновому N-атому азольного кольца и гидроксильному кислороду и приводит к образованию металл-хелатов с октаэдрической конфигурацией. Видимо, и LXXIV занимает в КС два координационных места²⁶. Однако для окончательного вывода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

7. Стабилизация таутомеров и конформеров азолсодержащих соединений в результате комплексообразования

Существует мнение²⁵⁰, что в молекулах внутрикомплексных соединений (ВКС) в результате комплексообразования стабилизируются определенные таутомерные формы лигандной молекулы (например, енольные или тиольные в металл-хелатах ацетилацетона²⁵¹ и его тиааналогов^{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-триметилпиразолоном-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 -пиридил) 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 *o*-оксианилами бензазольного ряда высказано соображение⁹ о стабилизации комплексообразованием «нехарактерной» для *o*-оксиазометинов хиноидной формы (LXXVII): при 1650 см^{-1} наблюдается полоса, которая может быть связана с координированной $\text{C}=\text{O}$ -группой:

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 спиновыми), которые связываются с металл-металлическим обменным взаимодействием, протекающим через π -электронную систему азольных циклов^{4, 9, 261, 262, 268} или связь металл — металл⁵⁰.

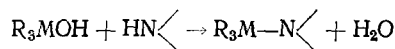
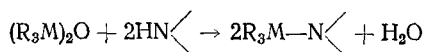
Исследование магнитных свойств^{4, 50, 57, 258, 259} и спектров отражения^{4, 50, 57} позволяет сделать вывод, что тип полиэдров, реализуемых в кристаллической фазе для N-металлзамещенных азолов, зависит, в основном, от природы металла. Медные комплексы имидазола⁵⁰ и бензимидазола⁵⁷ имеют искаженные 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 азолосодержащих систем проводят Ван-дер-Керк с сотр.^{292–305}.

Развитие борпиразольной 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 металлирующих агентов и гидролитической устойчивостью получаемых комплексов. Тетразол 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 холоду^{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-²⁹³ замещенные — сравнительно устойчивы. В этой связи N-триметилметаллпроизводные могут быть получены исходя из окисей²⁹⁷ и гидроокисей^{293, 298, 308} соответствующих элементов:



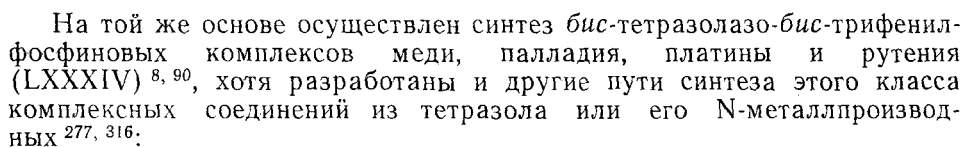
С помощью указанных реакций были синтезированы N-элементоорганические производные ряда азолов и бензазолов, а также пуринов³⁰⁸.

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

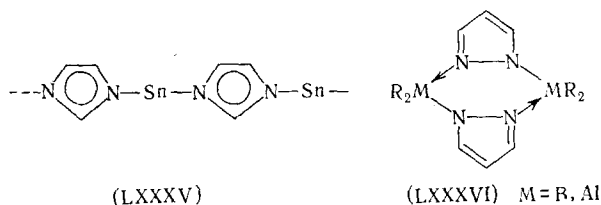
Для синтеза N-металлкарбонильных замещенных азольного ряда с успехом применяется метод, основанный на взаимодействии азольных солей щелочных металлов с галогенпроизводными металлкарбонилов¹⁵⁴

$$\text{>N-M} + \text{X} (\text{CO})_2\text{FeC}_5\text{H}_5 \cdot \pi \rightarrow \text{>N-Fe} (\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5 \cdot \pi$$

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



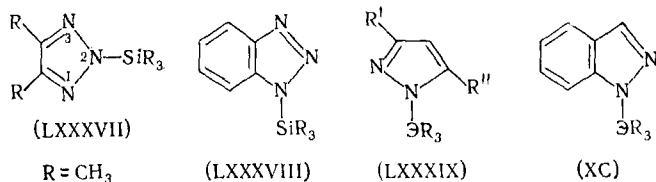
Структура N-элементоорганических производных азолов до сих пор исследована весьма слабо. Для триалкиловопроизводных имидазольного ряда постулируется, хотя и без достаточных оснований, линейная координационно-насыщенная структура с пентакоординированным оловом и выравненными связями (LXXXV)^{297, 317}:



Подобная же конфигурация из данных ЯКР-спектров вытекает для N-фенилртутных производных 2-метил-4,5-дихлоримидазола³¹². Наиболее изученными из этого класса соединений являются N-диалкилметаллпроизводные азолов^{9, 119, 122, 265, 303, 306}, N-триметилсилилазолы^{287, 291} и N-фенилртутные производные имидазола³¹² и пиразола³¹³.

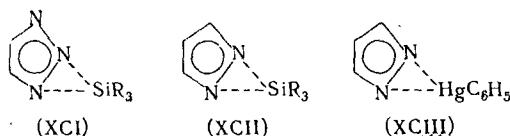
Криоскопические (эбулиоскопические) исследования, изучение ЯМР-спектров и определение дипольных моментов позволили установить^{9, 119, 122}, что тип рассматриваемых олигомеров в случае алкилпроизводных элементов III группы зависит от природы лиганда (расположения N-атомов в гетерокольце) и свойств элементорганического заместителя. N-Триалкилбор-^{155, 265, 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 индиевые производные образуют в растворе циклическую тетра- или гексамерную структуру независимо от типа азолов^{9, 122}.

N-Триметилсил- (германий) замещенные триазола²⁸⁹, пиразола^{291, 309} и индазола³⁰⁹ исследовались главным образом в связи с определением положения элементорганического заместителя в азольном ядре^{289, 309} и элементотропной подвижностью ER_3 -группы^{289, 291}. Измерение величин дипольных моментов серии NSiR_3 -замещенных 1,2,3-триазолов показало, что для этих комплексов реализуется структура (LXXXVII) с элементорганическим заместителем в положении 2 триазольного кольца²⁸⁹. Однако аналогичное бензотриазольное производное содержит SiR_3 -заместитель в положении 1 (LXXXVIII)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).

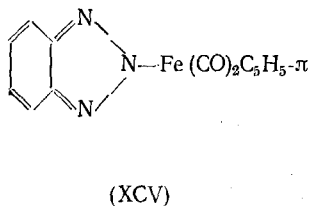
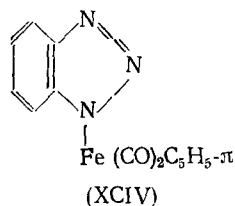
В 1966 г. Биркофер²⁸⁹ высказал предположение о легкой миграции SiR_3 -группы между атомами азота триазольного кольца (XCI):



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

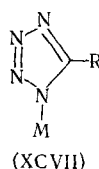
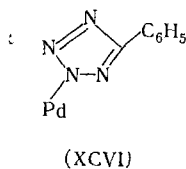
укоризненно доказана в ряду N-фенилртутных производных того же гетероцикла (XCIII) ³¹³.

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



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 гетерокольца. Как отмечают Несмеянов 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-палладийзамещенным 5-фенилтетразолам (XCVI) ²⁷⁷, хотя для других металлов постулируются 1-металлзамещенные структуры (XCVII) ^{269–277}:



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

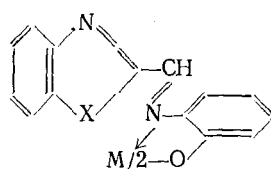
В настоящее время известны многочисленные внутрикомплексные соединения (ВКС), синтезированные на основе азольных лигандов *, содержащих важнейшие для координационной химии хелатообразующие группировки типов MO_2N_2 , MS_2N_2 , MSe_2N_2 и MN_4 . При рассмотрении мето-

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

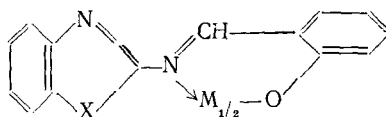
дов синтеза, физико-химических свойств и структуры этого класса комплексов целесообразно провести систематизацию по типам координационных узлов.

1. Металл-хелаты с координационным узлом MO_2N_2

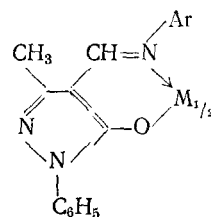
Окси-азометины (LX)^{9, 339, 340}, (LXI)^{9, 339} и 4-аминометиленовые производные пиразолонов⁹ при взаимодействии с солями двухвалентных металлов образуют ВКС с пяти- (XCVIII)^{9, 340–344} и шести- (XCIX, C)^{9, 189, 344, 345}-членными металлоциклами:



(XCVIII)



(XCIX)

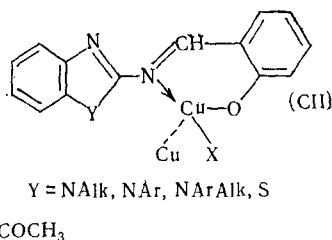
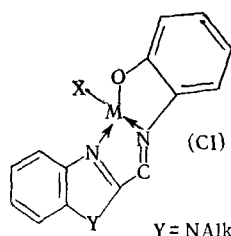


(C)

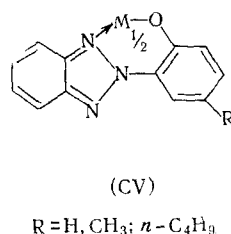
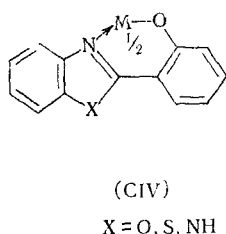
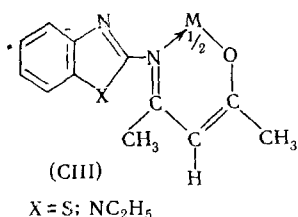
Наиболее характерный состав ВКС— ML_2 , где LH лиганды (XCVIII—C)^{9, 341–345}. Однако в случае анилов (XCIX) с Cu^{II} , Mn^{II} , Cd^{II} , Pb^{II} , UO_2^{II} образуются комплексы $ML \cdot COOCH_3$ ^{341–344}. Комплексные соединения меди аналогичного типа получают и для азометинов (XCIX)^{9, 189}. Комплексы же цинка и кадмия состава ML_2 могут быть синтезированы при кипячении в диоксане *o*-аминофенолятов указанных металлов и соответствующих 2-формилбензазолов³⁴⁴.

Хелатная структура рассматриваемых комплексов установлена при сравнении ИК-спектров КС и лигандов: наблюдается замещение Н-атомов гидроксильной группы (исчезают полосы, ответственные за валентные колебания ОН-группы, в области $3400–3450\text{ см}^{-1}$ для LX³³⁹, и $3000–4000\text{ см}^{-1}$ 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 *o*-оксианилов (LX) имеют в кристаллической фазе тетраэдрическую или полимерно-октаэдрическую конфигурацию^{343, 344}. В отличие от ВКС ароматических *o*-оксиазометинов с шести-членным металл-хелатным узлом^{104, 352}, КС типов (XCIX) и (C) имеют в твердой фазе полимерно-октаэдрическое строение, а в растворе — тетраэдрическое независимо от металла-комплексобразователя^{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.

Своеобразные магнитные свойства имеют медные ВКС с ацетат-анионом: в то время как ВКС азометина (XCVIII) имеют величины эффективных магнитных моментов ($\mu_{\text{эфф}}$), соответствующие одному неспаренному электрону ($1,8–1,9\mu_B$), комплексы *o*-оксианилов (XCIX и C) обладают аномальными величинами $\mu_{\text{эфф}} = 1,47–1,62\mu_B$ ^{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 Cu—Cu-связь или ацетатный мостик^{353, 354}.

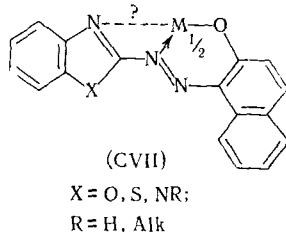
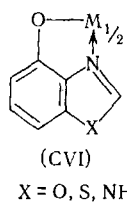


Шестичленный металл-хелатный узел MN_2O_2 реализуется также в ВКС β -аминовинилкетонов (CIII)⁹ и 2-о-оксифенилбензазолов (CIV, CV)^{9, 14, 191, 355-361}.



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-о-оксифенилбензазолами. Все эти комплексы в кристаллической фазе, видимо, имеют полимерно-октаэдрическое строение^{9, 361}. Первоначальное предположение о тетраэдрической конфигурации металл-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.

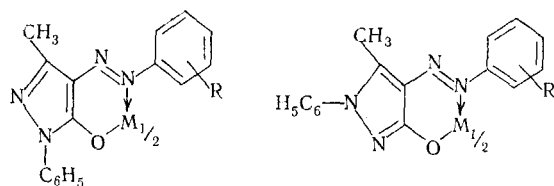
Комплексы 4-оксibenзазолов (CVI) изучались³⁶³⁻³⁶⁶ лишь в связи с их устойчивостью по сравнению с ВКС важнейшего аналитического реагента 8-оксихинолина. Оказалось, что устойчивость ВКС, за исключением комплексов цинка, укладывается в ряд Ирвинга — Вильямса и уступает по величине устойчивости 8-оксихинолятам³⁶³⁻³⁶⁶:



На основе оксиазопроизводных бензазольного (CVII)^{9, 344, 367} и пиразолонового (CVIII, CIX)³⁶⁵⁻³⁷³ рядов получены ВКС с шестичленным металл-хелатным узлом MO_2N_2 , имеющие в кристаллической фазе преиму-

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

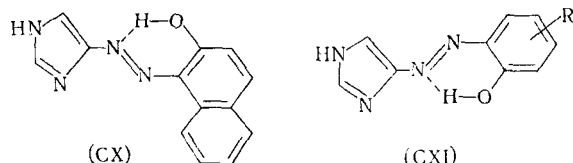
щественно октаэдрическое^{9, 370, 371, 373}, но в растворе — тетраэдрическое^{9, 373} — строение.



(CVIII) $R = H; o, m, p\text{-CH}_3; OCH_3; SCH_3; Hal; NO_2$ (CIX)

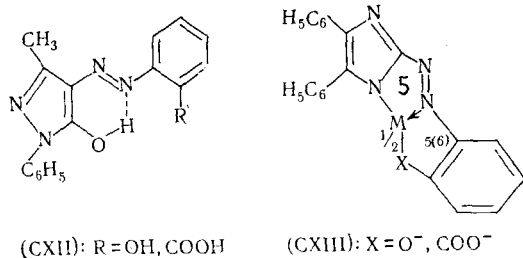
Тетраэдрическая конфигурация ВКС типа (CVII) отрицает внутримолекулярную координацию металла с N-атомом гетерокольца^{344, 367}, которая априори принята для комплексов пиридилазолафта и родственных ему гетероциклических соединений^{374–377}, в том числе и бензтиазолилазолафта^{375, 376}.

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.



$R = p\text{-OCH}_3, m\text{-N(CH}_3)_2$

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



(CXII): $R = OH, COOH$

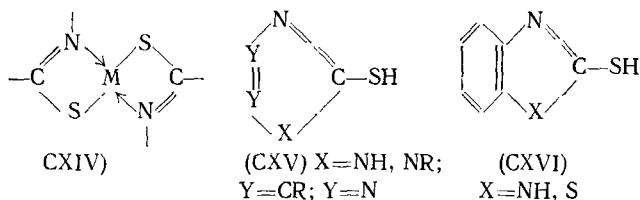
(CXIII): $X = O^-, COO^-$

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-дифенилимидазола с 5/5- или 5/6-металлоциклами³⁸².

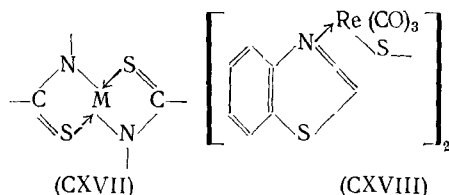
* В работе³⁷⁹ описан металл-хелат (CXI—LH) состава $LCuBr$, в котором, согласно данным ИК-спектров, на металл замещен атом водорода OH, а не NH-группы.

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

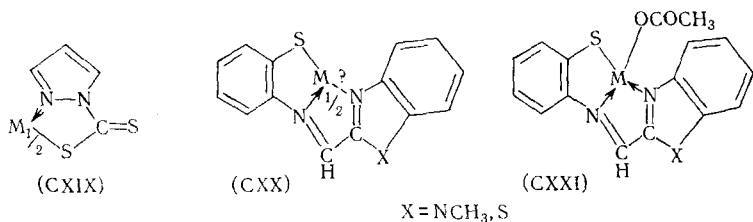


определения металлов платиновой группы ^{338, 384–386, 389, 394, 395}. Однако имеются работы, проливающие свет на строение ВКС, синтезированных на основе меркаптоазолов ^{387, 392, 393, 396}. В комплексах этой группы, как считают в ³⁹², скорее всего реализуется бис(аза-тио)хелатный узел (CXIV), а не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



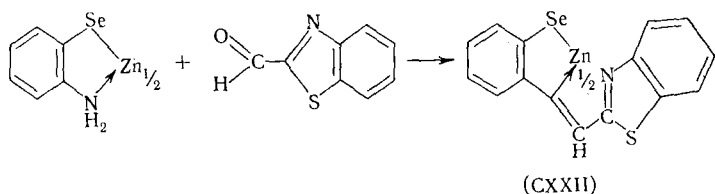
ВКС 2-меркаптопроизводных 1-фенилзамещенного тетразола (CXV, $X=NH, Y=N$) типа RuL_3 и RuL_3 — октаэдры, PtL_2 и $(RhL_2)_2$ — плоские ³⁹⁰. Эти же производные тетразола с $Rh(PAr_3)_3Cl$ образуют смешанные трифенилфосфиновые комплексы родия, в которых обнаружена $Rh-S$ связь (300 см^{-1}) и плоско-квадратная конфигурация металл-хелатного узла ³⁹⁶. Безусловный интерес представляет димерный октаэдрический комплекс 2-меркаптобензтриазола с трикарбонилем рения (CXVIII) ³⁹⁷.

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



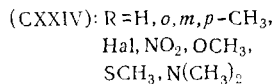
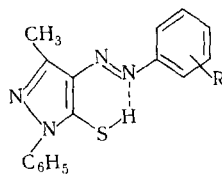
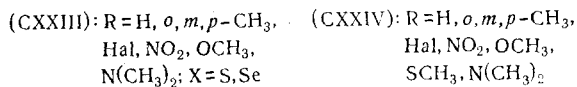
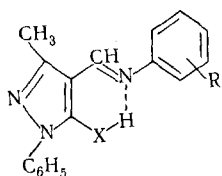
Металл-хелатный тип комплексов (CXX) и (CXXI) установлен при изучении их ИК-спектров ^{9, 343, 399}. Магнетохимические исследования позволяют приписать ВКС (CXX) полимерно-октаэдрическую или тетраэдрическую конфигурацию в кристаллической фазе ^{9, 343, 399}. Для комплексов (CXXI), имеющих нормальный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

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



Цинковый комплекс (СХХII), как и следовало ожидать ¹⁰⁴, оказался в растворе тетраэдрическим ⁴⁰⁰. Пути же синтеза ВКС этого типа с переходными металлами пока не ясны *.

4-Фениламинометиленовые производные тиио- и селенопирозолона-5 (СХХIII) ⁴⁰² позволяют получить ВКС с редко встречающимися труднодоступным в ароматическом ряду ⁴⁰³⁻⁴⁰⁶ шестичленным координационным узлом MN_2S_2 ^{9, 345, 407} и MN_2Se_2 ⁹:



Никелевые комплексы лигандов (СХХIII) 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_B ^{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 (СХХIII), 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 тиазопирозолонов (СХХIV) ^{368, 369, 410, 411} обладают в твердой фазе теми же свойствами ^{373, 410}, что и их азометиновые аналоги (СХХIII). Однако в растворе ВКС (СХХIV) приобретают диамагнитную и полярную ($\mu = 3D$) тетрагонально-пирамидальную конфигурацию с атомом металла, вынесенным над плоскостью металлоцикла ^{373, 412}.

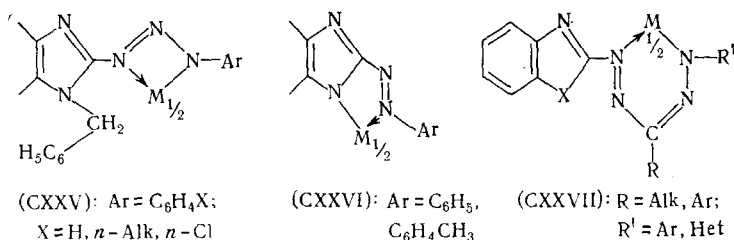
* Селеносодержащие азометины неустойчивы. Реакция же, подобная вышеуказанной, протекает лишь с селено- и тиофенолями с переходными металлами ^{400, 401}.

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

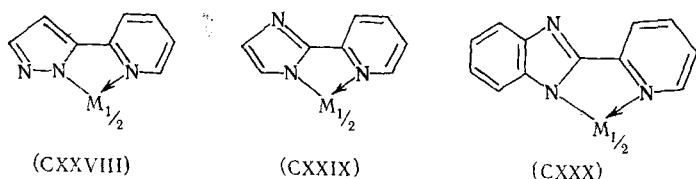
3. ВКС с металл-хелатным узлом MN_4

Хенниг в обзоре²⁰⁷ достаточно полно осветил работы по ВКС, полученные на основе лигандов с кислой NH -группой, в том числе и по металл-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 азолсодержащих 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} — СХХV), пяти- (азосоединения^{9, 186, 414–416} — СХХVI) и шести- (формазаы^{9, 28, 132, 416–429} — СХХVII) 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 -тиазолилформаза²⁸, 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 полиэдры²⁰⁷. К числу последних относятся никелевые комплексы пиридил-пиразольного ряда (СХХVII), плоское строение которых доказано не только магнетохимическими⁴³⁰, но и рентгеноструктурными⁴³¹ 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 (СХХIX) и его бензаналога (СХХХ)^{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: бензтиазоле⁴⁴⁵, бензселеназоле⁴⁵⁷, N-винилимидазоле^{439, 440}, 2-аминобензазолах⁴⁶³, пиридилаль-2-аминобензтиазоле⁴⁶⁴, олигогетероциклах⁴⁶⁵⁻⁴⁷⁰ и биядерных медных комплексах альдоксимов 2-формилбензимидазола⁴⁷¹. Изучена структура и магнитные свойства комплексов антипиринового ряда⁴⁷²⁻⁴⁸³ и ацетамидотиазола⁴⁸⁴.

Исследованы физико-химические свойства N-металлзамещенных 5-хлор- и 5-метоксифенилтетразолов⁴⁸⁵, 1-борлимидазола⁴⁸⁶, синтетические возможности серебряных и хлорртутных солей бензотриазола⁴⁸⁷.

Получены новые металл-хелаты о-оксиазо-⁴⁸⁸ и о-оксиазометиновых⁴⁸⁹ производных изоксазольного ряда. Разработан⁴⁹⁰ электрохимический метод получения внутрикомплексных соединений типа (XCVIII, 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 (CXXIII)⁴⁹² и пиррольных⁴⁹⁴ меркаптоальдиминов, позволило заключить, что гетероциклический фрагмент способствует тетраэдричности 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 пиридилпиразола (CXXVIII)⁴⁹⁵. Усилился интерес к C-металл- и C-элементоорганическим производным азолов⁴⁹⁶⁻⁵⁰⁸. C-металлзамещенные азольного ряда имеют полимерно-октаэдрическое строение⁴⁹⁶.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. C. Hodgkin, J. Kamper, 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. Goodgame, F. A. Cotton, *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, *ЖОХ*, **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. С. Е. 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. Reimann, *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. Wiecezirek, *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. 1, 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, *ЖОХ*, **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. Popov, *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. Rayner-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. Hiroaki Univ.*, **17**, 7 (1970).
86. M. J. M. Cambell, D. W. Gard, R. Crzeskowiak, *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. Loran, 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», ВИНТИ, АН СССР, М., 1967, стр. 196.
93. A. H. Norbury, A. J. P. Sinha, *Quart. Rev.*, **24**, 69 (1970).
94. Колебательные спектры в неорганической химии, М., 1971, стр. 139.
95. A. H. Norbury, *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. Scarski, *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. Скленикая, М. Х. Карапетьянц, *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. Zuberbilliger, *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. A. J. Carty, *Coord. Chem. Rev.*, **4**, 29 (1969).
129. Е. Н. Гурьянова, 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, *ЖОХ*, **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. Ивлеву, Н. И. Шергина, Н. Н. Чипанина, Л. В. Белоусова, Ю. Л. Фролов, Г. Г. Скворцова, *ЖОХ*, **41**, 1102 (1971).
138. Г. Г. Скворцова, Е. С. Домнина, Ю. Н. Иевлев, Н. Н. Чапанина, В. И. Скоробогатова, Ю. А. Мячин, *ЖОХ*, **42**, 596, 2199 (1972).
139. D. M. Adams, *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, *ЖОХ*, **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, *ЖОХ*, **37**, 1069 (1967).
144. Л. В. Лещенко, Кандид. диссерт., Госуниверситет, Ростов-на-Дону, 1967.
145. M. Allbut, K. Feenan, Y. W. A. Fowless, *J. Less-Common Metals*, **6**, 299 (1964).
146. R. E. McCarley, B. A. Torp, *Inorg. Chem.*, **2**, 540 (1963).
147. G. W. A. Fowless, D. J. Tidmarsh, R. A. Walton, *J. Chem. Soc.*, (A), **1969**, 1546.
148. D. L. Kepert, L. N. Nyholm, Там же, (A), **1965**, 2871.
149. K. K. Joishi, P. L. Pauson, *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 326.
150. K. K. Joishi, P. L. Pauson, A. B. Qasi, W. H. Stobbs, *J. Organomet. Chem.*, **1**, 47 (1964).
151. P. L. Paulson, A. R. Qasi, Там же, **7**, 321 (1967).
152. R. B. King, M. B. Bisnette, *Inorg. Chem.*, **3**, 796 (1964).
153. D. J. O'Sullivan, E. J. Labor, *J. Organomet. Chem.*, **25**, 180 (1970).
154. S. Trofimenko, *Inorg. Chem.*, **10**, 1372 (1971).
155. S. Trofimenko, *Accounts Chem. Research*, **4**, 17 (1971); *Русск. пер., Усп. химии*, **41**, 1660 (1972).
156. A. Bond, M. Green, *J. Chem. Soc.*, (A), **1971**, 682.
157. M. J. Bruce, D. N. Sharrocks, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.*, **31**, 269 (1971).
158. W. Beck, K. Bürger, E. Schier, *Proc. XIII Intern. Conf. Coord. Chem.*, Poland, 1970, vol. I, p. 270.
159. B. L. King, A. Efrady, *J. Organomet. Chem.*, **20**, 264 (1969).
160. K. Öfele, E. Dotzauer, Там же, **30**, 215 (1971).
161. K. Öfele, *Ber.*, **99**, 1732 (1966); *J. Organomet. Chem.*, **42**, с 87 (1972).
162. H. Lumbroso, B. Roques, см. ³⁴, стр. 260.
163. E. O. Fischer, K. Öfele, *Naturforsch.*, **14b**, 736 (1959); **93**, 1156 (1960).
164. E. O. Fisher, K. Öfele, *J. Organomet. Chem.*, **8**, 5 (1967).
165. N. C. Baenziger, R. L. Schatz, *Inorg. Chem.*, **10**, 661 (1971).
166. D. M. Bewers, R. H. Erlich, S. Polícces, A. I. Попов, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 81 (1971).
167. M. E. Reach, K. K. Ramaswamy, *Inorgan. chim. acta*, **5**, 445 (1971).
168. R. Rivest, A. Weiss, *Canad. J. Chem.*, **49**, 1750 (1971).
169. R. H. Hanson, C. E. Meloan, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **7**, 461 (1971).
170. R. H. Hanson, C. E. Meloan, Там же, **7**, 467 (1971).
171. Ю. Н. Кукушкин, С. А. Симанова, В. К. Крылов, С. А. Дьяченко, В. П. Алкашевич, *ЖОХ*, **42**, 592 (1972).
172. E. Baraniak, H. C. Freeman, J. M. James, C. E. Nickols, *J. Chem. Soc.*, (A), **1970**, 2558.
173. E. Kralik, J. Vrestal, *Coll. Czechosl. Chem. Commun.*, **26**, 1293, 1298 (1961).
174. E. Kralik, J. Vrestal, Там же, **27**, 1651 (1962).
175. D. G. Tisley, R. A. Walton, *Inorgan. Nucl. Chem. Letters*, **6**, 479 (1970).
176. M. J. M. Campbell, D. W. Gard, M. Goldstein, R. Crzeskowiak, *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. Пригула, *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, *ЖОХ*, **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., Госуниверситет, 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. Брень, А. М. Симонов, Н. И. Авдонина, *ЖОХ*, **41**, 1899 (1971).
187. В. Т. Панюшкин, А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Н. П. Беднягина, Р. И. Никитина, *ЖОХ*, **38**, 1161 (1968).
188. Р. И. Оглобина, Н. П. Беднягина, А. Д. Гарновский, *ЖОХ*, **40**, 367 (1970).
189. Л. И. Кузнецова, А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Ю. В. Колодяжный, Н. Н. Вирановская, *ЖОХ*, **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. Torrible, *J. Chem. Soc.*, (A), **1961**, 4790.
194. G. J. Nanania, 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. Bauman, *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. Mauer, *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, *ЖОХ*, **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, *ЖОХ*, **41**, 352 (1971).
211. M. Vijayan, M. R. Viswamitra, *Acta cryst.*, **21**, 522 (1966).
212. В. К. Акимов, А. И. Бусев, Б. Е. Зайцев, В. П. Живописцев, *ЖОХ*, **37**, 658 (1967).
213. D. N. Sathyanargiana, C. C. Patel, *J. Indian Chem.*, **5**, 260 (1967).
214. D. N. Sathyanargiana, 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. allem. 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, *ЖОХ*, **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. Скопченко, *Укр. хим. ж.*, **38**, 1196 (1972).
221. Ю. Г. Еремин, В. С. Каточкин, *Ж. неорг. химии*, **15**, 972 (1970).
222. D. Gracinescu, A. I. Fruma, 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-Эмиц, 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, *ЖОХ*, **35**, 1548 (1965).
228. В. К. Акимов, Б. Е. Зайцев, А. И. Бусев, И. А. Емельянова, *ЖОХ*, **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, *ЖОХ*, **40**, 2711 (1970).
231. А. Д. Гарновский, В. И. Минкин, И. И. Грандберг, Т. А. Иванова, *Химия гетероцикл. соед.*, сб. 1, **1967**, 74.
232. Б. Е. Зайцев, Б. Н. Иванов-Эмиц, Р. К. Гридасов, *Тезисы докладов X Всес. совещ. по химии комплексных соединений, «Наукова думка», Киев*, 1969, стр. 17.
233. J. Dick, R. Bagaloglu, A. Maurer, *Rev. Roumania. Chim.*, **12**, 607, 617, 629 (1967).
234. J. Dick, A. Maurer, 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. Алнева, 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. Стахов, *Укр. хим. журн.*, **38**, 227 (1971).
248. М. В. Артеменко, К. Ф. Слюсаренко, Д. А. Стахов, *Ж. неорг. химии*, **9**, 2547 (1964).
249. M. Goodgame, 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. Burmeister, *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. Коптюг, Т. А. Андреева, В. И. Маматюк, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 2845.
256. S. Hatem-Champy, *C. r.*, **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. Brigande, D. Colaitis, *C. r.*, **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. Сиявина, 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. Donnelly, 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. Birkofer, P. Richter, A. Ritter, Ber., **93**, 2804 (1960).
287. L. Birkofer, P. Richter, A. Ritter, Ber., **96**, 2750 (1963).
288. L. Birkofer, W. Gilden, A. Ritter, Angew. Chem., **73**, 143 (1961).
289. L. Birkofer, P. Werner, 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. 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. Yucney, 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. Семян, 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. Jonassen, Inorg. Chem., **9**, 2678 (1970).
317. M. Y. Yanssen, 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. Азотинины. 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. Крысина, Вестн. МГУ, «Химия», 1968, № 1, 80; 1969, № 1, 103.
323. L. Sommer, T. Sepel, V. M. Ivanov, Talanta, **15**, 949 (1968).
324. А. И. Бусев, В. М. Иванов, В. Г. Гресль, 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. анализ. химии, **24**, 1064 (1969).
328. А. И. Бусев, В. М. Иванов, Ж. И. Немцева, Там же, **24**, 414 (1969).
329. В. Г. Гресль, 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. Флашка, Комплексометрическое титрование, «Химия», М., 1970.
336. O. Navratil, R. W. Frei, Canad. J. Chem., **49**, 173 (1971).
337. Органические реагенты в аналитической химии. Третья Всесоюзная конф., Москва, 1971.
338. F. I. Welcher, Organic Analytical Reagents, vol. IV, Van Norstrand, 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, ЖОХ, **36**, 328 (1966).
341. M. Seyhan, Ber., **85**, 436 (1952); **86**, 889 (1953).
342. А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Д. Д. Далгатова, А. М. Симонов, В. И. Минкин, ЖОХ, **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. Софьяна, А. Ф. Солошко-Дорошенко, ЖОХ, **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, ЖОХ, **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. Слипын, ДАН **165**, 864 (1965).
355. H. Freiser, Analyst, London, **77**, 830 (1952).
356. L. Müslin, W. Roth, H. Erlenmeyer, Helv. Chim. Acta, **36**, 886 (1953).
357. R. G. Charles, H. Freiser, Analyt. chim. acta, **11**, 1 (1954).
358. T. E. McDermott, 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. Murray, B. O. West, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **4**, 439 (1968).
361. P. Stenson, Acta Chem. Scand., **23**, 1514 (1969).
362. А. Е. Шугам, Л. М. Школьников, в кн. Кристаллохимия, 1965, «Итоги науки», ВИНТИ, 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. Snavelly, F. H. Suvgam, J. Org. Chem., **24**, 2039 (1959).
369. F. A. Snavelly, Inorg. Chem., **2**, 708 (1963).
370. F. A. Snavelly, Там же, **6**, 1222 (1967).
371. F. A. Snavelly, D. A. Sweigert, J. Hay, J. Farrel, Там же, **10**, 1180 (1971).
372. F. A. Snavelly, 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. «ШТИИИЦА», Кч-шинец, 1971, стр. 27.
374. А. И. Бусев, В. М. Иванов, Ж. аналит. химии, **19**, 1250 (1964).
375. R. Anderson, G. Nickless, *Analyt. 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. Tanaka, 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. Narayan, S. K. Dikshit, *Canad. J. Chem.*, **12**, 1061 (1967).
384. М. И. Михайленко, К. В. Церкасевиц, П. О. Книжко, *Укр. хим. ж.*, **36**, 326 (1970).
385. М. И. Михайленко, К. В. Церкасевиц, П. О. Книжко, *Ж. неорг. химии*, **14**, 3039 (1969).
386. B. C. Bera, M. N. Chakravorty, *Talanta*, **13**, 1086 (1966).
387. R. F. Wilson, P. Merchant, 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, *ЖОХ*, **40**, 1516 (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. Сахашник, В. П. Курбатов, О. А. Осипов, *ЖОХ*, **41**, 1884 (1971).
401. С. Г. Кочин, А. Д. Гарновский, В. А. Коган, О. А. Осипов, Т. Г. Сушко, *Ж. неорг. химии*, **14**, 1428 (1969).
402. И. Я. Квитко, Б. А. Порай-Кошиц, *ЖОХ*, **5**, 1685 (1969).
403. E. Höyer, B. Lorent, *Ztschr. Chem.*, **6**, 28 (1968).
404. Л. П. Олехневич, В. П. Курбатов, О. А. Осипов, Л. С. Минкина, В. И. Минкин, *ЖОХ*, **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. Олехневич, О. А. Осипов, В. И. Минкин, *ЖОХ*, **41**, 2726 (1971).
407. О. А. Осипов, Л. С. Минкина, А. Д. Гарновский, В. П. Курбатов, И. Я. Квитко, Э. М. Софьина, *ЖОХ*, **42**, 926 (1972).
408. М. А. Порай-Кошиц, Э. А. Гилянская, в кн. Кристаллохимия. Итоги науки изд. ВИНТИ АН СССР, М., 1966, стр. 182.
409. А. Б. Нейдинг, в кн. Магнетохимия, Итоги науки изд. ВИНТИ АН СССР, М., 1970.
410. F. Snavely, W. S. Trahanowsky, T. H. Suygam, *J. Org. Chem.*, **27**, 994 (1962).
411. E. Snavely, W. S. Trahanowsky, T. H. Suygam, *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. Бурькин, Л. С. Костроминна, *Ж. структ. химии*, **10**, 339 (1969).
414. А. Д. Гарновский, Л. И. Кузнецова, Ю. П. Андрейчиков, О. А. Осипов, А. М. Симонов, В. И. Эвонарева, В. П. Курбатов, Н. И. Авдюнина, *ЖОХ*, **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. Белвягина, 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. Калининченко, 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 политех. ин-т, Свердловск, 1968.
423. Н. П. Беднягина, Г. М. Петрова, К. В. Аглицкая, ЖОХ, **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, ЖОХ, **39**, 1622 (1969).
426. Г. Н. Ляпунова, Е. И. Крылов, Н. П. Беднягина, В. П. Шаров, ЖОХ, **39**, 1293 (1969).
427. M. Seyhan, Ber., **88**, 646 (1955).
428. M. Seyhan, Там же, **99**, 2072 (1966).
429. Л. П. Сидорова, Е. П. Дариенко, Л. П. Давыденкова, Н. П. Беднягина, ЖОХ, **42**, 571, 2547 (1972).
430. H. Henning, 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. Stork-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. В. К. Воронов, Ю. Н. Ивлев, Е. С. Домнина, Г. Г. Скворцова, ХГС., **1971**, 1416.
440. В. 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, Ramana, 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. Goun, 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. Biefied, 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. Misha, 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. Cambell, D. W. Card, R. Crzeskowiak, M. Goldstein, J. Chem. Soc. (Dalt. trans.), **1972**, 1687.
464. A. Montenero, 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. Mather, 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, ЖОХ, **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. Maskey, J. Chem. Soc., A, **1970**, 3030.
476. M. Gerloch, D. J. Maskey, Там же, A, **1970**, 3040.
477. M. Gerloch, D. J. Maskey, Там же, A, **1971**, 2605.
478. M. Gerloch, D. J. Maskey, Там же, A, **1971**, 2612.
479. M. Gerloch, D. J. Maskey, Там же, A, **1971**, 3372.
480. M. Gerloch, D. J. Maskey, J. Chem. Soc. (Dalt. trans.), **1972**, 37.
481. M. Gerloch, D. J. Maskey, Там же, **1972**, 42.
482. M. Gerloch, D. J. Maskey, Там же, **1972**, 410.
483. M. Gerloch, D. J. Maskey, Там же, **1972**, 415.
484. M. N. Hughes, K. J. Ruff, 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. Snavelly, 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, ЖОХ (в печати).
490. Н. Н. Богдашев, А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, В. П. Григорьев, ЖОХ (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. Henning, R. Kirsme, 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. Thames, J. Heterocycl. Chem., **8**, 257 (1971).
498. F. H. Pinkerton, S. F. Thames, Там же, **9**, 67 (1972).
499. P. Jutzi, H. J. Hoffmann, J. Organomet. Chem., **40**, C61 (1972).
500. L. Birkofer, M. Franz, Ber., **100**, 2681 (1967); **104**, 3062 (1971).
501. А. Н. Несмеянов, 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. Тюрин, А. И. Тутубалина, Т. Н. Кошелева, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 1567.
503. В. Д. Тюрин, 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. Тюрин, 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, ЖОХ, **41**, 2230 (1971).
508. W. P. Fehlhammer, D. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc., **94**, 3370 (1972).

Гос. университет, Ростов-на-Дону