

УДК 541.49

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ В ИТАЛИИ: РАБОТЫ РИМСКОЙ ШКОЛЫ

C. Фурлани

Рассмотрены в историческом аспекте основные направления развития координационной химии в Италии (Римская школа). В области теории строения комплексных соединений в Риме проводятся исследования по теории поля лигандов и расчетов по методам МО. Рассмотрены многочисленные работы по синтезу и установлению структуры большого числа новых комплексов. Обсуждены кинетика и механизм химических реакций координационных соединений, в основном реакций замещения. Большое внимание уделено изучению свойств комплексов с помощью различных физических методов — электронной и фотоэлектронной спектроскопии, колебательной спектроскопии, методом магнитного резонанса (ЭПР, ЯМР, ЯКР), а также электрохимических методов (в особенности полярографии). Рассмотрены также работы, связанные с созданием и изучением свойств каталитически активных комплексов.

Библиография — 247 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1756.
II. Основные направления исследований	1757
III. Теория координационного связывания	1757
IV. Синтезы	1759
V. Кинетика и механизм реакций	1762
VI. Электронная спектроскопия	1763
VII. Колебательная спектроскопия	1764
VIII. Электрохимия	1765
IX. Другие методы	1767
X. Прикладные исследования	1768

I. ВВЕДЕНИЕ

Координационная химия с давних пор пользуется большой популярностью в Италии. В то время, когда Вернер развивал интенсивные исследования в Цюрихе, Миолати в Падуе изучал структуру поликислот. В последующее десятилетие Камби, Натта и другие известные химики выполнили первые работы в области комплексных соединений металлов. Вскоре после Второй мировой войны итальянские ученые приняли участие в развитии всех направлений современной координационной химии, так что в настоящее время исследования координационных соединений ведутся почти в каждом университете Италии. Возникло несколько особенно активных научных центров, наиболее важным из которых являются Милан, Падуя, Флоренция и Рим. Настоящий обзор содержит краткое историческое описание развития Римского центра, а также итоги научных исследований, проведенных в последние несколько лет и развивающихся в настоящее время.

Наибольшее влияние на развитие координационной химии в Риме оказали работы профессора Винченцо Калиоти, заложившего основы Римской школы во время войны и в последующие годы. Эти исследования продолжает сейчас профессор Гвидо Сартори, а также многие его

сотрудники, работающие как в Римском университете, так и в других институтах страны. В связи с этим в обзоре будут обобщены результаты исследований химиков Римской школы, работающих в более или менее близких областях в следующих институтах: в Институте общей и неорганической химии при Римском университете; в лаборатории теории электронной структуры и спектрохимических свойств координационных соединений Национального исследовательского совета Италии в Риме; в Институте общей и неорганической химии при Университете Перуджия. Кроме того, будут упомянуты некоторые из работ, выполненных в Химическом институте Университета в Триесте.

II. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

В соответствии с традициями, работы Римской школы в области координационной химии, начавшиеся в 30-х годах с ранних полярографических исследований¹⁻⁴, охватывали широкий спектр направлений, включающий почти все аспекты химии соединений металлов — от фундаментальной теории до вопросов промышленного применения. Однако наиболее развиты были работы в области электронной структуры, стереохимии, спектроскопии и связанных с ними проблем; термодинамика и резонансная спектроскопия были менее развиты. Рассмотрение различных аспектов исследований можно разделить на восемь разделов:

- 1) теория координационной связи;
- 2) синтезы новых координационных соединений и установление их структуры методом рентгеноструктурного анализа;
- 3) кинетика реакций замещения в комплексах металлов;
- 4) электронная спектроскопия;
- 5) колебательная спектроскопия;
- 6) электрохимия;
- 7) различные методы исследований;
- 8) прикладные исследования.

Такое деление, безусловно, весьма произвольно, некоторые из этих исследований выполнялись одновременно. Например, синтезы часто проводились с целью получения комплексов, которые могли бы подтвердить теоретические предсказания; электрохимические исследования в неводных растворителях давали возможность охарактеризовать и провести синтезы комплексов, нестабильных в водной среде; рентгеноструктурные исследования шли рука об руку со спектроскопией монокристаллов и т. д.

III. ТЕОРИЯ КООРДИНАЦИОННОГО СВЯЗЫВАНИЯ

Интерес Римской школы к исследованиям природы связей в комплексах возник в 50-х годах, когда работы Хартманна⁵ показали всю значимость для химии модели кристаллического поля, развитой Бете⁶, Ван Флеком⁷ и другими, и заложила основы современных представлений о координационной связи. Ранние контакты итальянских химиков с группой Хартмана⁸⁻¹⁰ обеспечили распространение в Италии теории поля лигандов. Это привело к появлению в 1957—1964 гг. большого числа публикаций, посвященных интерпретации (с точки зрения этой теории) структуры и спектров комплексов с определенной электронной конфигурацией, в частности, d^6 в высокоспиновых комплексах Fe(II)^{11, 12}, d^8 в системах с высокоспиновым и низкоспиновым состояниями, например в солях Лифшица^{13, 14}, дициклопентадиенидах металлов¹⁵ и ряда тетраэдрических галогенокомплексов переходных металлов I ряда. При этом за развитием теоретических положений следовали синтезы новых комплекс-

сов^{16–20}. С тех пор теория лигандов постоянно используется для предварительной интерпретации результатов синтетических и спектроскопических работ Римской школы. Кроме того, развиваются два других направления теоретических исследований: уточнение моделей теории поля лигандов и попытки полного описания координационных соединений с помощью метода МО.

Среди ранних работ было выполнено интересное исследование — детальный анализ магнитной восприимчивости d^2 -систем²¹. За этой работой последовал общий обзор применения теории поля лигандов для интерпретации структуры и спектров комплексов с координационным числом пять, опубликованный в 1968 г.²². Впоследствии был синтезирован ряд пятикоординационных соединений и исследованы спектры и структура их монокристаллов (см. ниже). Было проведено большое количество работ по электронным спектрам монокристаллов, в которых потенциальные возможности теории поля лигандов для интерпретации спектров были использованы более полно. Они будут рассмотрены детально в главе, посвященной электронной спектроскопии. В некоторых случаях была использована модель углового перекрывания, разработанная как развитие и переосмысливание модели поля лигандов. Эта модель оказалась пригодной для описания спектров поля лигандов квадратно-пирамидального комплекса $\text{Fe}(\text{dtc}_2\text{Cl}_2)$ ²³ и некоторых высокоспиновых продуктов плоского квадратного комплекса Ni(II) типа $\text{Ni}(\text{dtp}_2\text{py})_2$ ²⁴ (здесь и далее: dtc — дитиокарбамат, dtp — дитиофосфат, py — пиридин).

Расчеты координационных соединений по методу МО были предложены в начале 60-х годов как альтернатива модели поля лигандов (ограничения которой теперь видны более ясно, так же как установлены ее преимущества для целей приближенных оценок). Сразу же возникло большое число новых вариантов метода МО, более или менее сложных, и хотя ни один из них до сих пор нельзя применить без затруднений, они были весьма ценные.

В Римской школе был рано проявлен интерес к такого рода теоретическим исследованиям. Вопрос о них был поставлен в 1967 г. на симпозиуме по теоретической неорганической химии, организованной группой Перуджии²⁵. После этого в Римской школе были развиты и проверены на практике некоторые модели для полуэмпирических расчетов по методу МО, например метод «полного перекрывания»²⁶, «нулевого дифференциального перекрывания» и аналогичные методы²⁷. Особое внимание в ходе этих работ было уделено учету эффекта открытых оболочек (с использованием операторной техники Рутаана).

Несмотря на это, некоторые расчеты модельных молекул, таких как $[\text{TiF}_6]^{3-}$, показали, что подобные полуэмпирические методы обладают серьезными недостатками. Они связаны с затруднениями при параметризации эмпирических величин. В настоящее время можно полагать, что наиболее перспективным направлением являются неэмпирические (*ab initio*) методы расчета, а также простые полуэмпирические методы, которые, хотя и довольно приближенны, но просты в употреблении. В качестве примера можно привести усовершенствование модели Вольфсберга — Гельмгольца, основанной на широком использовании приближения Малликена для оценки вклада каждого из молекулярных интегралов. Эта модель была с успехом применена для ряда серусодержащих комплексов, например $\text{Ni}(\text{dtp}_2)$ и $\text{Ni}(\text{dtc}_2)$ ²⁸. В плане расширения попыток усовершенствования этого метода можно рассматривать и метод, развитый Фенчке, в котором вместо простого самосогласования или самосогласования атомных зарядов вводится требование ССП Хартри — Фока и (или) используются, как основа для расчетов МО, атомные ор-

битали, полученные путем самосогласования при условии возмущения поля лигандов в изучаемом комплексе, а не атомные орбитали свободных атомов или ионов²⁹.

IV. СИНТЕЗЫ

В настоящем разделе освещаются работы последнего десятилетия, которые посвящены главным образом комплексам, содержащим халькогенидные лиганды. Интерес к комплексам, в которых донорами служат сера или селен, вызван большим разнообразием их электронных структур и стереохимических перегруппировок и возможностью их сравнения с лигандами-донорами, содержащими кислород. Так, в случае серы мы имеем целый набор лигандов: лиганд слабого поля, сильный π -донор S^{2-} , хелатообразующие анионы типа $dtc^- R_2NCS_2$, $dtp^- R_2PS_2$ или дитиокарбоксилаты $R-CS_2^-$ (π -донорные и спектрохимические свойства которых весьма различны и в большой степени зависят от природы R); простые нейтральные тиоэфиры R_2S ; сопряженные нейтральные лиганды, такие как тиомочевина $R'R''N-CS-NR'''R'''$ или тиокарбаминовые эфиры $R'OCS-NR''R'''$ и, наконец, высокосопряженные дитиолаты.

Для первой группы халькогенидных лигандов оказалось возможным провести спектрохимическое сравнение S^{2-} , Se^{2-} и Te^{2-} посредством рассмотрения спектров тетраэдрически координированного $Co(II)$, введенного в решетку соединений вида ZnY или CdY (Y=S, Se, Te)³⁰. В случае хелатообразующих дитиоанионов основные исследования выполнены для дитиофосфатных комплексов. В частности, изучены спектры и проведен рентгеноструктурный анализ дитиофосфатов двухвалентного никеля ($R=C_6H_5$, C_2H_5O) и их высокоспиновых псевдооктаэдрических аддуктов с азотсодержащими основаниями³¹⁻³⁴.

Присоединение первичных алифатических аминов к $Nidtp_2$ протекает в две стадии, проходя через образование пятикоординационного высокоспинового промежуточного соединения, спектры и равновесие реакции образования которого подробно изучены^{35, 36}. Другие пятикоординационные аддукты $Nidtp_2$ были исследованы методом поляризованных спектров монокристаллов³⁷. Тот же метод был использован для сравнения свойств ряда соединений Р(III) — дитиофосфатов $Mdtp_3$ (или $Mept_3$), растворенных в матрицах $Indtp_3$, с соответствующими дитиокарбаматами (In, M) dtc_3 ³⁸. Особый интерес представляет впервые синтезированное соединение трехвалентного ванадия $Vdtp_3$ ^{39, 40}. Изучены реакции дитиофосфатных комплексов с бидентатными основаниями Р и As^{41, 42}. Что касается дитиокарбаматов и родственных им соединений, то кроме нескольких ранних работ по рентгеноструктурному анализу⁴³⁻⁴⁵ проведены систематические исследования аналогичных им диселенокарбаматов $Mdsec_2$, где $dsec=(C_2H_5)_2N-CSe_2^-$. Эти соединения в основном сходны с дитиокарбаматами, однако при оценке спектрохимических параметров можно провести интересные количественные сопоставления их свойств.

Параллельно с синтезами и спектроскопическим изучением^{46, 47} выполнены рентгеноструктурные исследования комплексов $Cu(II)$ ⁴⁸, $Ni(II)$ ^{48, 49} и $Zn(II)$ ⁴⁸. Аналогичное сравнительное изучение соединений S и Se проведено для ксантов: синтезировано и спектроскопически изучено несколько новых металл-диселеноксантатов $(RO-CSe_2)_nM$ ⁵⁰, однако они оказались менее стабильными и в меньшей степени пригодными для изучения, чем диселенокарбаматы и диселенофосфаты.

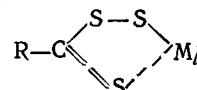
Дитиокарбазаты $R_1R_2N-NR_3-CS_2^- = dtcz$ с точки зрения структуры подобны дитиокарбаматам, однако проявляют большее разнообразие в

плане координационной стереохимии, так как могут являться бидентатными S,S-или S,N-лигандами. Это зависит от нескольких факторов, таких как природа иона металла, природа заместителей, влияющих на основность атомов азота, стерические условия. Так, например, соединения $\text{Ni}(\text{dtcz})_2$ являются низкоспиновыми квадратными комплексами, обычно образующими N,S-хелаты в случае алифатических заместителей или без заместителей, и S,S-хелаты в случае ароматических заместителей^{51, 52}. Аналогичные свойства проявляют комплексы двухвалентных палладия и меди, тогда как цинк более склонен образовывать псевдо-тетраэдрические S,S-хелаты⁵³. Псевдооктаэдрические комплексы $\text{Cr}(\text{III})$ и $\text{Co}(\text{II})$ могут образовывать либо S,S-, либо S,N-хелаты⁵⁴.

Наиболее тщательно изучены комплексы $\text{Ni}(\text{II})$: рентгеноструктурные^{55, 56} и ЯМР-исследования^{57, 58} дали возможность выяснить их координационную стереохимию и конформацию присоединенных лигандов. Эти комплексы обладают исключительно высокой реакционной способностью. Они очень легко подвергаются депротонированию⁵⁹, алкилированию⁶⁰, образуют лабильные аддукты с кислородом⁶¹, дают необычное расщепление N—N-связи с образованием соответствующих дитиокарбаматов⁶².

Эфиры дитиокарбазатов $\text{R}_1\text{R}_2\text{N}-\text{NR}_3-\text{CSSCH}_3$ также являются хорошими лигандами, образуя в депротонированной форме квадратные внутренние комплексы, а также псевдооктаэдрические комплексы 1 : 3 с $\text{Ni}(\text{II})$ ⁶³. Изучен ряд органических реакций этих эфиров⁶³. В настоящее время проводятся систематические исследования соответствующих тиокарбазатов $\text{R}_1\text{R}_2\text{N}-\text{NR}_3-\text{COS}^-$ ⁶⁴, результаты которых дают возможность провести многочисленные сравнения с другими соединениями, в том числе с уже известными из литературы гидразинкарбоксилат-комплексами $(\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{COO})_n\text{M}$ ⁶⁵⁻⁶⁷.

Наиболее активно проводились работы в области комплексов простых дитиокарбоновых кислот R—CSSH или LH (R-алкил, арил), которые дают простейшие возможные дитиоанионы, но вплоть до 1968 г. практически не использовались в качестве лигандов. Систематические исследования, начатые в Перуджиа, показали, что эти лиганда ведут себя довольно странно. Так, хотя они образуют внутренние комплексы обычной стереохимии (псевдооктаэдрические $\text{M}^{\text{III}}\text{L}_3$, квадратные $\text{M}^{\text{II}}\text{L}_2$), для их электронной структуры характерно более сильное смещение орбиталей лигандов и металла (возможно, связанное с низкой электроположительностью R по сравнению с R_2N^- , RO^- и т. д. в других дитиоанионах). Это отчетливо видно, например, из электронных спектров, которые часто сильно отличаются от обычных спектров, соответствующих моделям теории поля лигандов⁶⁸. Обнаружено, что низкоспиновые комплексы $\text{Ni}(\text{II})$ ^{68, 69} не являются мономерами, но образуют слабосвязанные тримеры Ni_3dtb_6 ^{*}^{70, 71}, мостиковые димеры типа Ni_2dtfa_4 ^{31, 72} или аксиальные димеры $\text{Ni}_2\text{dtfpv}_4$ ^{69, 73}, или даже более сложные трехъядерные структуры, как это найдено для дитиоацетата⁷⁴. Структуры типа мостиковых димеров обнаружены также в случае комплексов монотиобензоатов $\text{Ni}_2\text{mtb}_4 \cdot \text{EtOH}$ (псевдооктаэдрическая координация атомов металла)⁷⁵ и Co_2mtb (тетраэдрическая координация металла)⁷⁶, тогда как хром дает мономер Crmtb_3 ⁷⁷. Комpleксы дитиокарбоксилатов замечательны также тем, что они легко трансформируются в комплексы пер-

тиокарбоксилатов  которые также интенсивно изу-

* Здесь и далее dtb — дитиобензоат, dtfa — дитиофенилацетат.

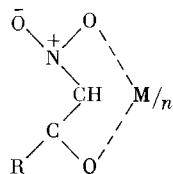
чались с использованием спектроскопии⁷⁸ и рентгеноструктурного анализа⁷⁹. Особенno подробно исследованы комплексы тиомочевины с N,N'-замещенными лигандами RHN—CS—NHR' и в случае, когда имеет место какая-либо наиболее предпочтительная стереохимия (например, октаэдрическая — с Cr(III)⁸⁰, или псевдотетраэдрическая — с Co(II) и Zn^{81–83}), и в случаях, когда существует большое число координационных форм, что, возможно, зависит от природы заместителей R и R'. Так, с Pd(II) и Pt(II) тиомочевина образует комплексы 1 : 4 не простой квадратной структуры, но пятикоординационные соединения [ML₄X]⁺ (M = Pd, Pt; L — замещенные тиомочевины; X — галоген или ClO₄) благодаря π-акцепторному характеру лигандов⁸⁴. С другой стороны, при молярном недостатке L или избытке X⁻ образуются комплексы ML₂X₂^{84–86}, возникновение которых возможно в случае сложного равновесия.

N,N'-дизамещенные сelenомочевины RHN—CSe—NHR' ведут себя по отношению к Pd(II) и Pt(II) так же, как их серусодержащие аналоги, давая комплексы с такой же структурой и стабильностью, не говоря уже о значениях смещений в спектрах^{84, 87}.

Изучались также эфиры тиокарбаматов, хотя они проявляют весьма слабое сродство к ионам d⁸-металлов. Координационное число для них обычно не превышает двух, и связывание происходит, когда это возможно, не с группой C=S, а с другими донорными группами, например с аллилом в PdL_aCl₂ (L_a=CH₂=CH—CH₂—NH—CS—OCH₃) или депротонированным азотом в PdL₂["] (L["]=C₆H₅N—CS—OCH₃)^{88–90}.

Комплексообразующие свойства тиомочевины по отношению к Ni(II), хотя и известные ранее, детально рассмотрены в наших работах. Изучены комплексы Ni(II) с N,N'-замещенными тио- и сelenомочевинами, в результате чего получены доказательства существования различных координационных форм и рядов стабильности. Эти ряды включают^{91–93} октаэдрические хромофоры [NiS₆] в некоторых соединениях вида NiL₆X₂ (X=Cl, Br, I) и в некоторых кристаллических твердых образцах NiL₆(ClO₄)₂; тетрагональные хромофоры [NiS₄...X₂] в твердых образцах NiL₄X₂, которые в некоторых случаях характеризуются синглет-тройным равновесием в основном состоянии; псевдотетраэдрические группы [NiL₂X₂], которые существуют в твердом виде только в случае достаточно объемистых лигандов, но гораздо легче образуются в растворе; и квадратные [NiS₄], как, например, в перхлоратах тиомочевины (образующихся даже с большей легкостью с сelenомочевинами⁹⁴). Позже мы начали изучение комплексов полидентатных тиомочевин, таких как H₂N—(CH₂)_n—NH—CS—NHR и RHN—CS—NH—(CH₂)_n—NH—CS—NHR^{95, 96}.

Еще одним новым классом лигандов, детально исследованным в Римской лаборатории, являются α-нитрокетоны R—CO—CH₂—NO₂ (в основном C₆H₅—CO—CH₂—NO₂), которые дают хелатные циклы



аналогичные хелатам, образуемым β-дикетонами. Наибольшее число работ посвящено комплексам меди CuL₂ и их пяти- и шестикоординацион-

ным аддуктам^{97–100}, для которых можно наблюдать интересные случаи конформационной изомерии. Изучены также комплексы Ni(II), Sc(II) и других переходных металлов^{101–104}. Для нитрокетонатов платины и золота обнаружены необычные реакции расщепления лигандов¹⁰⁵. Постоянный интерес вызывают свойства органических нитросоединений в качестве лигандов, в связи с чем были выполнены работы с гем-динитро-соединениями $\text{RCH}(\text{NO}_2)_2$ ¹⁰⁶.

Представляет интерес также поведение гидразина в качестве лиганда, поскольку это соединение является бидентатным донором, но не проявляет способности к хелатообразованию. Это очевидно из анализа спектров и структуры некоторых комплексов Ni(II) с гидразином и смешанными лигандами^{107–109}. Дальнейшие синтетические, структурные и спектроскопические работы связаны с комплексами Re¹¹⁰, Ti(II)¹¹¹, Ag(II)¹¹², Nb(V)¹¹³, Mo(III) и Mo(V)^{114, 115} и с комплексами переходных металлов с фталоцианинами (известными квазиобратимым поглощением NO)^{116–118}.

В этом разделе мы упомянем также работы, посвященные комплексам четвертичных оснований дифосфинов и родственным им лигандам^{119–124}, а также исследования равновесий в растворах. Эти исследования, хотя и не являлись частью основного направления работ Римской школы и не выполнялись систематически, были проведены для объяснения свойств менее стабильных соединений. Помимо ранних исследований комплексов между Cu(II) и алифатическими диаминами с длинной цепью¹²², были изучены также парамагнитные аддукты 1 : 1 и 1 : 2 квадратных комплексов $[\text{NiS}_4]$ с аминами, например Nidtp_2 ^{26, 35}. Были определены константы устойчивости тартратов и цитратов Zn(II) и Cd в воде¹²³, комплексов Co(II) с галогенфосфинами в органических растворителях^{124, 125} и галогенидов Hg(II) в ацетонитриле¹²⁶.

V. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ

В Химическом институте Римского университета проявляется постоянный интерес к изучению реакционной способности координационных соединений. Были предприняты попытки выяснить механизмы замещения в октаэдрических аминокомплексах Co(III), Rh(III) и Ir(III). Наибольшее внимание было уделено поведению монодентатных лигандов — карбоксилатов — в реакциях гидратации и (или) щелочного гидролиза с целью установления аналогий между этими соединениями и органическими эфирами^{127–133}. В тех случаях, когда это было возможно, кинетические данные анализировали путем построения линейных зависимостей для свободной энергии, чтобы оценить влияние на кинетику структуры и электронного строения. В наиболее интересных случаях для того, чтобы определить, разрывается связь металл — кислород или углерод — кислород, проведены эксперименты с использованием ^{18}O . Обнаружено, что в нейтральной или щелочной средах гидратация протекает в основном по диссоциативному механизму с разрывом связи металл — кислород (при низких значениях pH имеет место кислотный катализ). Щелочной гидролиз протекает либо по механизму $S_{\text{N}}1_{\text{BC}}$, что типично для октаэдрических аминокомплексов, либо по механизму $B_{\text{Ac}2}$, что типично для органических эфиров. Кроме того, был открыт третий путь реакции, имеющий второй порядок по $[\text{OH}^-]$ и предполагающий разрыв связи углерод — кислород. Такой механизм не имеет аналогий при гидролизе эфиров.

Для $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ и $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ изучены реакции обмена водой и проведено сравнение с реакциями аниаций с целью выяснения

роли вступающих во взаимодействие групп¹³⁴⁻¹³⁷. Оказалось, что в отличие от аналогичных соединений Co(III), реакции более тяжелых d^6 -металлов носят заметный ассоциативный характер. Этот вывод, подкрепленный современными работами по определению активационных объемов при обмене водой¹³⁸, был неожиданным, поскольку большое количество кинетических данных, накопленных для комплексов Co(III), приводило к заключению, что основным направлением для всех октаэдрических комплексов является диссоциативный механизм.

Изучена роль отщепляющихся групп в реакциях замещения в некоторых монокислотных октаэдрических комплексах Co(III) и Cr(III). Найдена линейная зависимость между свободными энергиями для констант скорости акватации и значениями K_a сопряженных кислот, входящих в лиганд¹³⁹. Реакции нитрат-иона являются аномально быстрыми с этой точки зрения, хотя эксперименты с ^{18}O показывают, что его замещение водой протекает путем разрыва связи металл — кислород¹⁴⁰. Свойства нитрат-иона как отщепляющейся группы были объектом специальных исследований¹⁴¹. В ряду соединений: нитратопентаминcobальт (III), -родий (III) и -иридий (III) анион NO_3^- вступает в реакцию щелочного гидролиза по обычному механизму сопряжения, возможно, с нуклеофильным внедрением молекулы воды в случае более тяжелых металлов ($S_{\text{N}}2_{\text{CB}}$). Данные об энтропии также свидетельствуют о том, что свобода вращения, которой анион обладает в переходном состоянии, имеет тенденцию к уменьшению в ряду $\text{Co} > \text{Rh} > \text{Ir}$.

К серии работ по изучению механизма реакций относятся также исследования замещения в незаряженных комплексах Ru(II) в неводных растворителях^{142, 143}; кинетические данные указывают на образование пентакоординационных промежуточных соединений. Изучались также гидролиз и *цикло* — *транс*-изомеризация в анионных аквакомплексах Ru(III), содержащих бидентатные лиганды — карбоксилаты¹⁴⁴. Повидимому, механизм изомеризации в этих случаях изменяется от диссоциации в одном конце молекулы до диссоциации в воде с увеличением числа атомов в хелатном цикле.

Относительно новой областью исследования явилось изучение свойств металлоценов с целью выяснения природы и места взаимодействия протонирующих агентов с этими молекулами^{145, 146}. Обнаружена важная роль циклопентадиенильного цикла как основного центра молекул¹⁴⁷. Дальнейшие работы были посвящены обмену водород — дейтерий в различных протонных средах¹⁴⁸. Определены константы устойчивости некоторых ферроценил-карбкатионов; константы использованы для оценки электронодонорных свойств ферроценилов.

VI. ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Изучение электронных спектров поглощения комплексов связано как с теоретическими работами (в основном отнесение полос в видимой области с точки зрения теории поля лигандов), так и с работами в области синтезов, и являются частью почти всех статей, упомянутых в предыдущих разделах. Специальный интерес для спектроскопии представляют работы, посвященные интерпретации электронных спектров координационных соединений, полученных для образцов в виде монокристаллов в поляризованном свете. Это направление развивается в Римской лаборатории одновременно с кристаллографическими рентгеноструктурными работами. Эти методы исследования позволяют более глубоко использовать интерпретационные возможности теории поля лигандов с помощью строгих правил отбора и широко применяются в со-

временных работах Римской школы. Изучены следующие системы: хромофоры $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ с псевдотетраэдрическими¹⁴⁹ и квадратными плоскими¹⁵⁰ структурами; квадратные хромофоры $[\text{NiS}_4]^{151}$; некоторые типы тригональных октаэдрических комплексов трехвалентных переходных металлов с бидентатными серусодержащими лигандами³⁸⁻⁴⁰; двуядерный комплекс Nidtpa_4^- (где dtpa — дитиофенилацетат)⁷²; псевдотетраэдрические комплексы $\text{Co}(\text{II})$ с различными *s*- и *p*-донорами¹⁵²; ион $[\text{MnCl}_5]^{2-}$ ¹⁵³; восьмикоординационные тетранитрат-комплексы¹⁵⁴ и некоторые другие комплексы переходных металлов, в основном никеля и меди.

Другим спектроскопическим методом, особенно интенсивно развивающимся в последние годы в Риме и Перудже, является изучение спектров люминесценции неорганических хромофоров. Спектры как флуоресценции, так и фосфоресценции дают важную информацию для определения положения и идентификации возбужденных электронных уровней и, таким образом, дополняют данные, полученные с помощью спектров поглощения. Кроме того, спектры люминесценции позволяют изучать явления возбуждения путем переноса энергии структуры и реакционную способность комплексов металлов. Несмотря на столь большие достоинства, эмиссионная спектроскопия используется гораздо реже, чем абсорбционная, возможно, из-за больших технических трудностей и больших ограничений в ее применимости. Тем не менее этот метод привлек к себе внимание Римской школы, что нашло отражение в статьях, посвященных общему обсуждению эмиссионных спектров^{155, 156}, трактовке спектров люминесценции комплексов $\text{Cr}(\text{III})$ с серными лигандами¹⁵⁷ и с этилендиаминтетрауксусной кислотой¹⁵⁸, комплексов $\text{Pt}(\text{II})$ ^{159, 160} и $\text{Pt}(\text{IV})$ ¹⁶¹, $\text{Mn}(\text{II})$ ¹⁶², а также некоторым случаям переноса энергии на центры, ответственные за люминесценцию, или между этими центрами¹⁶³.

В этой главе следует упомянуть также об исследованиях в области фотохимии координационных соединений (в основном Cr , $\text{Cr}(\text{III})$), выполненных в прямой связи с изучением спектров люминесценции. Для обоих процессов, фотохимической реакции и люминесценции, необходимо образование одного и того же предшествующего состояния — возбужденного состояния поля лигандов или переноса заряда. Это делает информацию, полученную с помощью обоих методов, взаимно дополняющей, и таким образом, дает возможность более точно описать возбужденные состояния комплексов металлов. Первые работы были выполнены совместно с двумя ведущими в области неорганической фотохимии группами — покойного профессора Шлефера в Франкфурте¹⁶⁴ и профессора Адамсона в Лос-Анжелесе^{165, 166}. Эти работы положили начало оригинальным исследованиям механизма фотохимических реакций замещения в некоторых комплексах $\text{Cr}(\text{III})$ ^{167, 168}, в особенности *транс*-дизамещенных $[\text{CrA}_4\text{XY}]$, в которых протекает изомеризация и (или) замещение^{169, 170}. Среди других работ^{171, 172} особый интерес представляют исследования механизмов переноса энергии от некоторых сенсибилизаторов в реакциях комплексов $\text{Cr}(\text{III})$ ^{173, 174}.

VII. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Метод используется в основном как вспомогательный для определения структуры или для проверки теорий связи в координационных соединениях. Ряд ранних работ посвящен изучению влияния поля лигандов на частоты колебаний связей в молекуле комплекса и в лигандах. Для объяснения сдвига частоты колебаний в координированных молекулах

воды^{175, 176}, NH_4^+ ^{177, 178} и BH_4^- в кристаллах¹⁷⁹ был использован метод теории возмущений. Для некоторых цианокомплексов¹⁸⁰, карбонилов¹⁸⁰ и других координационных соединений применялся анализ нормальных координат.

Позднее интерес исследователей сосредоточился на эмпирических задачах, связанных с развивающимися синтетическими работами. Например, данные об ИК-спектрах комплексов нитрокетонов^{181, 182}, дитио- и пертиокарбоксилатных^{183–185} и ряда других комплексов^{186, 187} приведены вместе с описаниями их синтезов и других структурных свойств. В частности, исследования комплексов нитрокетонов начаты с изучения ИК-спектров свободных нитроацетона и нитроацетофенона, причем отнесение полос в спектрах подтверждается изотопными сдвигами в некоторых дейтерированных аналогах¹⁸⁸. Что касается комплексов металлов, наиболее изучен бис-(нитроацетофенонат) меди (II), так как простое строение его кристаллической решетки дает возможность более точного расчета¹⁸⁹. При дальнейшем изучении нитроацетофенонатов других двухвалентных переходных металлов, бис-нитроацетоната меди (II) и некоторых динитроацетонатов одновалентных металлов получены хорошие доказательства эффекта делокализации заряда вдоль хелатных циклов и влияния заместителей¹⁹⁰.

Особенно тщательно изучены дитиобензоаты $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CSS}^- = \text{dtb}^-$, дитиофенилацетаты $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CSS}^- = \text{dtfa}^-$, дитиоацетаты $\text{H}_3\text{C}-\text{CSS}^- = = \text{dtac}^-$ и пертиобензоаты $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CS}_2\text{S}^- = \text{dtbD}^-$ некоторых двух- и трехвалентных переходных металлов. Работы связаны с вопросом отнесения интенсивных полос валентных колебаний $\text{C}-\text{S}$, $\text{S}-\text{S}$ и других связей хелатных циклов, о чем в литературе имелись противоречивые данные. Окончательные выводы получены в экспериментах с дейтерированием, наблюдением расщеплений в кристаллах и, в некоторых случаях, с помощью поляризованных ИК-спектров тонких пленок^{184, 185}.

VIII. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Как и в других университетах Италии, ученые Рима еще с давнинного времени проявляли глубокий интерес к электрохимии, и особенно к полярографическим исследованиям комплексов^{1, 191}. В последнее время полярография координационных соединений в водной среде применяется для изучения кинетики разложения $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ¹⁹², комплексообразования в системе Cu (II) — полидентатные амины^{193–195}, изучения поведения на электродах некоторых органических лигандов, таких как гетероциклические N-основания^{196, 197} или дитиокарбоксилаты¹⁹⁸, а также для исследования полярографических свойств Mo(V)¹⁹⁹ и Mo(III)²⁰⁰. Однако в настоящее время полярография в водных растворах постепенно вытесняется другими методами, более мощными и имеющими более широкое применение в химии координационных соединений: с одной стороны, полярографией в неводных растворителях и, с другой стороны, импульсным электролизом, в особенности хронопотенциометрией.

Полярография в неводных растворителях используется для изучения соединений, нерастворимых или разлагающихся в воде. Кроме того, она применяется для работы с протонными и аprotонными системами, более или менее близкими к воде. Что касается нерастворимых в воде соединений, то системы ароматические дисульфиды — меркаптан изучали в смесях бензол — метanol, в то же время родственные им лиганды типа дитиокарбоксилатов исследовали в воде, ацетонитриле (АН) и пропиленкарбонате (ПК)¹⁹⁸. Они восстанавливались до полимерных тиоаль-

дегидров, подвергавшихся, однако, некоторым побочным превращениям.

Среди комплексов металлов, не растворяющихся в воде без разложения, сандвичевые ароматические комплексы хрома изучались в смесях бензолов — метанол, где редокс-процесс Cr^0/Cr^+ близок к полярографической обратимости и чувствителен к влиянию заместителей в ароматических лигандах^{202–205}. Тетраэдрический комплекс галогенов $[\text{MX}_4]^{2-}$ с ионами переходных металлов в воде полностью гидролизуется, но может быть изучен либо в диметилформамиде^{206, 207}, либо в АН²⁰⁸. Особый интерес представляют свойства комплексов Cu(II), вступающих в реакцию на электроде со ртутью, но проявляющих нормальные свойства на платиновом микроэлектроде^{207, 208}.

В продолжающихся сейчас работах по полярографии, связанных с синтетическими исследованиями, наиболее приемлемыми в качестве растворителей оказались АН и ПК. В ПК изучали дитиокарбоксилатные лиганды и комплексы¹⁹⁸, тогда как свойства галогенкомплексов ртути²⁰⁹ и смешанных комплексов галоген-фосфин с Co(II)^{210, 211} изучались в АН. Особым достоинством АН, как растворителя, является то, что он может одновременно быть использован как для полярографических, так и для потенциометрических работ (последние — с Mo- или W-индикаторными электродами), а также для спектрофотометрических измерений. Совместное применение трех перечисленных методов дает возможность количественно описать сложное равновесие, устанавливающееся в упомянутых выше системах, включающих комплексы ртути и кобальта^{209–212}.

Ограничность применения обычной полярографии побудила исследователей использовать в ряде случаев для изучения электродных процессов в комплексах металлов другие электрохимические методы. Наиболее успешной оказалась предпринятая в Римской школе попытка использования импульсного электролиза на постоянном токе, или транзисторной. Процессы каталитического восстановления комплексов металлов изучали и экспериментально (например, в системе $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$)²¹³, и теоретически. Для этого устанавливали связь между временем переноса и кинетическими параметрами для случаев некоторых комплексных каталитических систем^{214, 215} и изучали электролитическое восстановление после изменения направления тока²¹⁶.

С помощью другого существенного параметра, измеряемого при импульсном электролизе на постоянном токе — начального потенциала восстановления путем снятия вольт-амперных характеристик для неполяризованного тока, определяют зависимость изменения плотности тока от концентрации лигандов и комплексов. Эту величину используют для получения информации о механизмах электродных реакций некоторых комплексов металлов²¹⁷, например электродных реакций Cd(II) и Zn²¹⁸, Ni(II) и Cu(II)^{219, 220}, Fe(II) и Fe(III)²²¹, а в особенности для изучения реакций ассоциации или диссоциации лигандов и (или) протонов, протекающих в объеме раствора перед разряжением на электроде. Метод имеет свои ограничения, особенно в случае очень высоких скоростей переноса заряда на электроде. Несмотря на это, он использован во многих работах и дал возможность идентифицировать ряд интересных электрохимически активных комплексных соединений, часто отличающихся от соединений, образующихся при равновесии в растворе^{218–221}.

IX. ДРУГИЕ МЕТОДЫ

Методы магнитного резонанса использовались обычно в качестве вспомогательных по отношению к более распространенным, методам, большинство из которых описано в предыдущих разделах. Особый интерес с точки зрения радиоспектроскопии представляют исследования в области ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) галогенов в галогенокомплексах, например, ЯКР хлора в некоторых кристаллических тетрахлормочевинах^{222, 223}.

Протонный магнитный резонанс применялся для подтверждения выводов о стереохимии и реакционной способности некоторых серусодержащих комплексов и соответствующих лигандов. С помощью ЯМР можно идентифицировать дитио-, пертио- и смешанные дитио-пертиокомплексы переходных металлов и проследить за их взаимными превращениями²²⁴. Определены преимущественные конформации некоторых замещенных тиомочевин, как свободных, так и входящих в комплексы с кобальтом и цинком, что связано с расчетами теоретических моделей соответствующих структур²²⁵⁻²²⁷. В свою очередь, знание конформации способствовало выяснению вклада и роли водородных связей, межмолекулярных и внутримолекулярных, которые в комплексах металла — мочевина образуются в большом количестве²²⁶⁻²²⁷. Полученные выводы подтверждены данными ИК-спектроскопии⁸² и рентгеноструктурного анализа^{83, 228}. В частности, показано, что в случае некоторых псевдотераздрических комплексов дихлор-бис-(замещенная мочевина)-цинк и -кобальт (II) образование межмолекулярных водородных связей приводит к цепной полимеризации, причем строение образовавшихся структур напоминает до некоторой степени регулярность полипептидных цепей^{83, 228}.

В последние годы в исследованиях Римской школы все в большем масштабе используется фотоэлектронная спектроскопия. Возможность применения рентгеноэлектронной спектроскопии в неорганической химии вызывает пока дискуссии по поводу истинности измеренных значений энергий ионизации, роли эффектов твердой фазы в определении поправок к полученным величинам и относительно факторов, оказывающих влияние на истинную энергию ионизации. Несмотря на это, нет сомнений, что метод обладает большими потенциальными возможностями как для аналитических, так и для структурных исследований.

В своих работах мы сконцентрировали внимание на некоторых аспектах химии комплексов. Метод рентгеноэлектронной спектроскопии дает возможность (большую, чем другие методы) определения степени окисления двух элементов, входящих в некоторые родий-мolibден-гетерополикислоты²²⁹. Что касается молекулярных систем, содержащих атомы в хорошо известной степени окисления, то нами были изучены некоторые комплексы никеля (II) с дитиокарбазинугольной кислотой $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{CSSH}$ и ее производными, а также соответствующие свободные лиганды. Эти лиганды являются амбидентатными, т. е. содержат несколько потенциальных доноров электронов. Так как степень их окисления известна, изменение энергии связи электрона дает сведения о значении полного атомного заряда — величины, имеющей фундаментальное значение для теоретической координационной химии, но редко поддающейся прямому экспериментальному определению. Мы могли таким образом различить донорные атомы, участвующие и не участвующие в комплексообразовании, и получить схему распределения атомных зарядов вдоль молекулы комплекса²³⁰. Методом рентгеноэлектронной спект-

роскопии изучаются также комплексы Cr(II), нитрозилы (особенно нитрозилы рения) и ацетилениды платины.

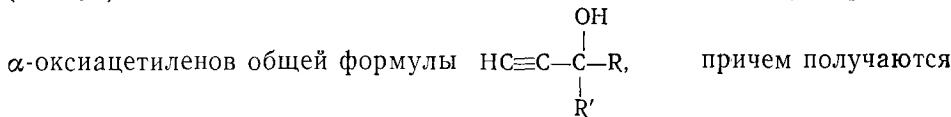
Фотоэлектронная спектроскопия с возбуждением ультрафиолетовым светом дает более детальную информацию об энергиях ионизации валентных орбиталей. Существенным ограничением этого метода является требование, чтобы изучаемые молекулы находились в паровой фазе. Несмотря на это ограничение, метод нашел широкое применение в области координационной химии, где он может дать большую и более прямую информацию о последовательности энергий и природе валентных орбиталей, чем обычные методы. В число систем, изученных в Риме, входят фторированные серусодержащие комплексы, главным образом, перфтордитиокарбоксилаты и соответствующие лиганды²³¹; дифтордитиофосфаты²³², в особенности тио- и дитиопроизводные β-дикетонатов металлов, такие как Ni(II)-бис-(дитиоацетилацетонат) и подобные ему летучие комплексы Ni(II), Co(II), Cu(II) и Zn²³³. В этих соединениях обнаружено существование d-орбиталей, расположенных рядом или смешанных с орбиталями лигандов, что отличается от традиционного представления о четко определенных, раздельных, частично заполненных электронных оболочках в комплексах переходных металлов.

X. ПРИКЛАДНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Хотя прикладные исследования в Римской школе не имели характера систематических, активно развивающихся работ, были изучены некоторые системы, представлявшие потенциальный или реальный прикладной интерес, главным образом, среди катализитически активных комплексов и моделей для органического катализа.

Работы такого рода были начаты в конце 50-х годов в контакте с исследовательской группой Натта в Милане в связи с широким применением катализаторов Циглера — Натта для полимеризации олефинов. Первые попытки были направлены на выяснение структуры активных продуктов реакции между галогенидами (или ацетилацетонатами) переходных металлов и алюминийалкилами. Так, например, в реакции Cr(acac)₃ с AlEt₃ установлено образование лабильных соединений Cr(O)^{234, 235}. Последующие работы были посвящены определению катализической активности некоторых катализаторов Циглера — Натта для реакций полимеризации ацетиленовых углеводородов^{236—240}. Найдено, что монозамещенные ацетилены превращаются в смесь симметричных и несимметричных тризамещенных производных бензола. Выход ароматических тримеров обычно зависел от соотношения катализатор : сокатализатор. Однако при использовании различных мономеров максимальный выход не соответствовал одному и тому же соотношению катализатор : сокатализатор. Иногда получали также линейные полимеры.

Были выполнены также исследования других катализитических систем с целью поиска более простых условий проведения реакций. В самом деле, при использовании катализаторов типа Циглера — Натта требуется полное отсутствие в системе кислорода и воды. Было найдено, что комплексы трифенилfosфин-Ni действуют как полимеризующие агенты даже при проведении реакции в растворителях, содержащих воду, и на воздухе^{241, 242}. В ходе этих работ было обнаружено, что комплекс (*n*-Bu₃P)₂NiBr₂ является очень активным катализатором тримеризации



чистые 1,3,5-тризамещенные производные бензола с очень высоким выходом. Несимметричные изомеры в реакционной смеси не были найдены²⁴³.

С целью выяснения роли переходных металлов в механизме катализической реакции был синтезирован ряд комплексов платины с бис-(трифенилfosфинами)^{244, 245} и изучена их катализическая активность в реакции полимеризации фенилацетилена и 2-метилбутин-3-ола-2^{246, 247}. В присутствии комплексов платины монозамещенные алкины превращались в линейные полимеры. Были идентифицированы и выделены из сырой реакционной смеси комплексы общей формулы $[(C_6H_5)_3P]_2Pt(C\equiv C-R)_2$, содержащие мономер, σ -связанный с атомом платины. Эти комплексы, возможно, являются активными промежуточными соединениями в реакции полимеризации. Имеются доказательства, что рост полимерной цепи происходит за счет внедрения молекулы мономера в σ -связь Pt—C.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Sartori, Gazz. Chim. Ital., 64, 3 (1934).
2. G. Sartori, Там же, 64, 17 (1934).
3. V. Caglioti, Там же, 66, 688 (1936).
4. G. Sartori, Там же, 66, 717 (1936).
5. F. E. Ilse, H. Hartmann, Z. Phys. Chem., 197, 239 (1951).
6. H. Bethe, Ann. Physik, 5, 3, 133 (1929).
7. J. H. Van Vleck, J. Chem. Phys., 7, 61 (1939).
8. H. Hartmann, C. Furlani, A. Burger, Z. Phys. Chem., 9, 62 (1956).
9. H. Hartmann, C. Furlani, Там же, 9, 162 (1956).
10. C. Furlani, Там же, 10, 291 (1957).
11. C. Furlani, Gazz. Chim. Ital., 87, 371 (1957).
12. C. Furlani, G. Sartori, Там же, 87, 380 (1957).
13. C. Furlani, G. Morpurgo, Univ. Trieste, Facoltà di Scienze, Pubbl. Istituto Chimico, 1958, № 21.
14. C. Furlani, G. Sartori, J. Inorg. Nucl. Chem., 8, 126 (1958).
15. C. Furlani, Atti Accad. Naz. Lincei Classe Sci., 28, 836 (1960).
16. C. Furlani, A. Donda, J. Inorg. Nucl. Chem., 19, 51 (1961).
17. C. Furlani, G. Morpurgo, Z. Phys. Chem., 28, 93 (1961).
18. C. Furlani, E. Cervone, V. Valentini, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 159 (1963).
19. C. Furlani, G. Morpurgo, Theor. Chim. Acta, 1, 102 (1963).
20. C. Furlani, Gazz. Chim. Ital., 92, 123 (1962).
21. F. Stefani, C. Furlani, E. Semprini, Там же, 101, 878 (1971).
22. C. Furlani, Coord. Chem. Rev., 3, 141 (1968).
23. F. Stefani, C. Furlani, Ric. Sci. (Rome), 39, 598 (1969).
24. A. Sgamellotti, P. Porta, E. Cervone, Там же, 38, 1223 (1968).
25. The Proceedings of the Venice Symposium on Theoretical Aspects of Inorganic Chemistry, Coord. Chem. Rev., v. 2, 1967, p. 1—144.
26. G. Ciullo, C. Furlani, A. Sgamellotti, J. Chem. Soc., 1971 (A), 1299.
27. G. Ciullo, E. Semprini, A. Sgamellotti, Gazz. Chim. Ital., 102, 1000 (1972).
28. G. Ciullo, C. Furlani, A. Sgamellotti, Proc. XV Int. Conf. Coord. Chem., Moscow, 1973, p. 24.
29. F. Stefani, Gazz. Chim. Ital., 104 (1974), in the press.
30. C. Furlani, A. Sgamellotti, F. Magrini, Rend. Accad. Naz. Lincei Classe Sci., 41, 332 (1966).
31. M. Bonamico, G. Dessy, V. Fares, Chem. Commun., 1969, 1106.
32. M. Bonamico, G. Dessy, V. Fares, L. Scaramuzza, Proc. Ital.-Yugoslav. Cryst. Conf., Trieste, 1973.
33. P. Porta, A. Sgamellotti, N. Vinciguerra, Inorg. Chem., 7, 2625 (1968).
34. P. Porta, A. Sgamellotti, N. Vinciguerra, Там же, 10, 541 (1971).
35. A. Sgamellotti, C. Furlani, F. Magrini, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 2655 (1968).
36. G. Ciullo, C. Furlani, L. Sestili, A. Sgamellotti, Inorg. Chim. Acta, 5, 489 (1971).
37. A. A. G. Tomlinson, C. Furlani, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, 1420.
38. A. A. G. Tomlinson, J. Chem. Soc., (A), 1971, 1409.
39. C. Furlani, P. Porta, A. Sgamellotti, A. A. G. Tomlinson, Chem. Commun., 1969, 1046.
40. C. Furlani, A. A. G. Tomlinson, P. Porta, A. Sgamellotti, J. Chem. Soc., (A), 1970, 2929.

41. L. Gastaldi, P. Porta, A. A. G. Tomlinson, J. Chem. Soc., Dalton, Trans., 1974, 1424.
42. L. Gastaldi, P. Porta, A. A. G. Tomlinson, Proc. Ital. Yugoslav. Cryst. Conf., Trieste, 1973.
43. M. Bonamico, G. Dessy, C. Mariani, A. Vaciago, L. Zambonelli, Acta Cryst., 19, 619 (1965).
44. M. Bonamico, G. Dessy, A. Mugnoli, A. Vaciago, L. Zambonelli, Там же, 19, 886 (1965).
45. M. Bonamico, G. Mazzone, A. Vaciago, L. Zambonelli, Там же, 19, 898 (1965).
46. C. Furlani, E. Cervone, F. Diomedi Camassei, Inorg. Chem., 7, 265 (1968).
47. E. Cervone, F. Diomedi Camassei, M. L. Luciani, C. Furlani, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 1101 (1969).
48. M. Bonamico, G. Dessy, J. Chem. Soc., (A), 1971, 264.
49. M. Bonamico, G. Dessy, Chem. Commun., 1967, 1114.
50. C. Cauletti, E. Cervone, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 593 (1973).
51. C. Battistoni, G. Mattogno, A. Monaci, F. Tarli, Proc. 13th Int. Conf. Coord. Chem., Zakopane, 1970, v. 1, p. 269.
52. C. Battistoni, G. Mattogno, A. Monaci, F. Tarli, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 3815 (1971).
53. C. Battistoni, G. Mattogno, A. Monaci, F. Tarli, Proc. 4-th Nat. Congr. Inorg. Chem., Venice, 1971, Abstract B5.
54. C. Battistoni, G. Mattogno, A. Monaci, F. Tarli, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 7, 981 (1971).
55. P. Porta, L. Gastaldi, Acta Cryst. (A), Suppl., 1972, 79.
56. L. Gastaldi, P. Porta, Cryst. Struct. Commun., 3, 467 (1973).
57. D. Gattegno, A. M. Giuliani, J. Inorg. Nucl. Chem., 36 (1974).
58. D. Gattegno, A. M. Giuliani, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 9, 1179 (1973).
59. G. Mattogno, A. Monaci, F. Tarli, Proc. 14th Int. Conf. Coord. Chem., Zakopane, 1970, p. 286.
60. G. Mattogno, A. Monaci, F. Tarli, Proc. 5-th Nat. Congr. Inorg. Chem., Taormina, 1972, Abstract A32.
61. F. Tarli, A. Monaci, F. Monacelli, неопубл. данные.
62. A. Monaci, F. Tarli, неопубл. данные.
63. C. Battistoni, A. Monaci, G. Mattogno, F. Tarli, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 7, 981 (1971).
64. A. Monaci, F. Tarli, Там же, 9, 443 (1973).
65. P. V. Gogorishvili, T. M. Khonelidze, Russian J. Inorg. Chem., Engl. Ed., 6, 663 (1961).
66. A. Ferrari, A. Braibanti, G. Bigliardi, A. M. Lanfredi, Z. Kristallogr., 122, 17 (1965).
67. J. Slivnik, A. Rihar, B. Sedij, Monatsh. Chem., 98, 200 (1967).
68. C. Furlani, M. L. Luciani, Inorg. Chem., 7, 1586 (1968).
69. C. Furlani, A. Flamini, A. Sgamellotti, C. Bellitto, O. Piovesana, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 2404.
70. M. Bonamico, G. Dessy, V. Fares, Chem. Commun., 1969, 324.
71. M. Bonamico, G. Dessy, Там же, 1968, 483.
72. C. Furlani, O. Piovesana, A. A. G. Tomlinson, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 212.
73. M. Bonamico, G. Dessy, V. Fares, L. Scaramuzza, Cryst. Struct. Commun., 2, 201 (1973).
74. M. Bonamico, G. Dessy, V. Fares, L. Scaramuzza, Acta Cryst., A28, 517 (1972).
75. M. Bonamico, G. Dessy, V. Fares, Chem. Commun., 1969, 697.
76. M. L. Luciani, C. Furlani, Inorg. Chem., 10, 2614 (1971).
77. C. Furlani, M. L. Luciani, R. Candori, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 3121 (1968).
78. A. Flamini, C. Furlani, O. Piovesana, Там же, 33, 1841 (1971).
79. M. Bonamico, G. Dessy, V. Fares, L. Scaramuzza, J. Chem. Soc., (A), 1971, 3191.
80. E. Cervone, P. Cancellieri, C. Furlani, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 2431 (1968).
81. O. Piovesana, C. Furlani, Там же, 30, 1249 (1968).
82. O. Piovesana, C. Furlani, Там же, 32, 879 (1970).
83. M. Bonamico, G. Dessy, V. Fares, L. Scaramuzza, J. Chem. Soc., (A), 1971, 3195.
84. T. Tarantelli, C. Furlani, J. Chem. Soc., (A), 1968, 1717.
85. T. Tarantelli, C. Furlani, Chim. Ital., 100, 1012 (1970).
86. T. Tarantelli, C. Furlani, Там же, 100, 1076 (1970).
87. C. Furlani, T. Tarantelli, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 2, 391 (1966).
88. C. Furlani, T. Tarantelli, L. Gastaldi, P. Porta, J. Chem. Soc., (A), 1971, 3778.
89. L. Gastaldi, P. Porta, Gazz. Chim. Ital., 101, 641 (1971).
90. P. Porta, T. Tarantelli, L. Gastaldi, C. Furlani, Inorg. Chim. Acta, 5, 616 (1971).
91. T. Tarantelli, P. Riccieri, C. Furlani, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 3585 (1969).
92. G. Ciullo, T. Tarantelli, C. Furlani, Rend. Accad. Naz. Lincei Classe Sci., 49, 111 (1970).
93. C. Furlani, T. Tarantelli, P. Riccieri, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 1389 (1971).

94. *T. Tarantelli, C. Furlani*, Там же, 34, 999 (1972).
95. *T. Tarantelli*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, 837.
96. *C. Furlani, T. Tarantelli*, Gazz. Chim. Ital., 103, 951 (1973).
97. *M. Bonamico, I. Collamati, C. Ercolani, G. Dessy*, Chem. Commun., 1967, 654.
98. *D. Attanasio, I. Collamati, C. Ercolani*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 772.
99. *R. Astolfi, I. Collamati, C. Ercolani*, Там же, 1973, 2238.
100. *D. Attanasio, I. Collamati, C. Ercolani, G. Rotilio*, Там же, 1973, 2242.
101. *I. Collamati, C. Ercolani*, Chem. Soc., (A), 1969, 1537.
102. *I. Collamati, C. Ercolani*, Там же, 1969, 1541.
103. *D. Attanasio, I. Collamati, C. Ercolani*, Там же, 1971, 2516.
104. *I. Collamati*, Там же, 1971, 2522.
105. *S. Alessandrini, I. Collamati, C. Ercolani*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 2409.
106. *M. Bonamico, G. Dessy, V. Fares, L. Scaramuzza*, Proc. Ital.-Yugoslav. Cryst. Conf. Trieste, 1973.
107. *C. Furlani, G. Mattogno, A. Monaci, F. Tarli*, Inorg. Chim. Acta, 4, 187 (1970).
108. *C. Battistoni, G. Mattogno, A. Monaci, F. Tarli*, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 2313 (1970).
109. *C. Furlani, G. Ciullo*, Там же, 1167 (1965).
110. *E. Cervone, C. Furlani*, Ann. Chim. (Rome), 51, 838 (1961).
111. *E. Cervone*, Там же, 52, 1167 (1952).
112. *C. Furlani, E. Zinato*, Z. Anorg. Allg. Chem., 351, 210 (1967).
113. *C. Furlani, O. Piovesana*, Mol. Phys., 9, 341 (1965).
114. *O. Piovesana, C. Furlani*, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 3, 535 (1967).
115. *C. Ercolani, C. Neri, P. Porta*, Inorg. Chim. Acta, 1, 415 (1967).
116. *C. Ercolani, C. Neri, J. Chem. Soc., (A)*, 1967, 1715.
117. *C. Ercolani, C. Neri, G. Sartori*, J. Chem. Soc. (A), 1968, 2123.
118. *C. Ercolani, J. V. Quagliano, L. M. Vallarino*, Inorg. Chim. Acta, 3, 421 (1969).
119. *C. Ercolani, J. V. Quagliano, L. M. Vallarino*, Chem. Commun., 1969, 1094.
120. *C. Ercolani, J. V. Quagliano, L. M. Vallarino*, Inorg. Chim. Acta, 7, 413 (1973).
121. *V. Caglioti, C. Furlani, G. Dessy, C. Ibarra*, Gazz. Chim. Ital., 92, 1276 (1962).
122. *C. Furlani, E. Cervone*, Ann. Chim. (Rome), 52, 564 (1962).
123. *L. Sestili, C. Furlani*, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 1997 (1970).
124. *L. Sestili, C. Furlani, G. Festuccia*, Там же, 4, 542 (1970).
125. *C. Furlani, L. Sestili*, Ric. Sci. (Rome), 36, 819 (1966).
126. *F. Aprile, V. Caglioti, G. Illuminati*, J. Inorg. Nucl. Chem., 21, 300, 325 (1962).
127. *F. Monacelli, F. Basolo, R. G. Pearson*, Там же, 24, 1241 (1962).
128. *V. Caruncho, G. Illuminati*, Там же, 28, 2693 (1966).
129. *F. Monacelli*, Там же, 29, 1079 (1967).
130. *G. Illuminati, F. Monacelli*, Там же, 29, 1265 (1967).
131. *F. Monacelli*, Inorg. Chim. Acta, 1, 271 (1967).
132. *V. Caruncho, G. Illuminati, G. Ortaggi*, Inorg. Chem., 6, 2168 (1967).
133. *F. Monacelli, E. Viel*, Inorg. Chim. Acta, 1, 467 (1967).
134. *F. Monacelli*, Там же, 2, 263 (1968).
135. *E. Borghi, F. Monacelli*, Там же, 5, 211 (1971).
136. *E. Borghi, F. Monacelli, T. Prosperi*, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 6, 667 (1970).
137. *T. W. Swaddle, D. R. Stranks*, J. Am. Chem. Soc., 94, 8357 (1972).
138. *F. Monacelli*, Ric. Sci. (Rome), 37, 777 (1967).
139. *F. Monacelli*, Там же, 37, 781 (1967).
140. *F. Monacelli, S. Viticoli*, Inorg. Chim. Acta, 7, 231 (1973).
141. *G. Illuminati, F. Maspero*, Ric. Sci. (Rome), 38, 544 (1968).
142. *F. Monacelli, G. Ortaggi*, in the press (1974).
143. *M. Casula, G. Illuminati, G. Ortaggi*, Inorg. Chem., 11, 1062 (1972).
144. *B. Floris, G. Illuminati, G. Ortaggi*, Tetrahedron Letters, 4, 269 (1972).
145. *B. Floris, G. Illuminati, P. E. Jones, G. Ortaggi*, Coord. Chem. Rev., 8, 39 (1972).
146. *B. Floris, G. Illuminati, P. E. Jones, G. Ortaggi*, J. Organometall. Chem., 50, 33 (1973).
147. *B. Floris, G. Ortaggi*, G. Cerichetti, B. Floris, G. Illuminati, G. Ortaggi, неопубл. данные.
148. *C. Furlani, E. Cervone, F. Calzona, B. Baldanza*, Theor. Chim. Acta, 7, 375 (1967).
149. *C. Furlani, A. Sgamellotti, F. Magrini, D. Cordischi*, J. Mol. Spectr., 24, 270 (1967).
150. *A. A. G. Tomlinson, C. Furlani*, Inorg. Chim. Acta, 3, 487 (1969).
151. *A. A. G. Tomlinson, C. Bellitto, O. Piovesana, C. Furlani*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 350.
152. *C. Bellitto, A. A. G. Tomlinson*, C. Furlani, J. Chem. Soc., (A), 1971, 3267.
153. *A. A. G. Tomlinson, C. Bellitto, C. Furlani*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., in the press (1974).
154. *C. Furlani*, Coord. Chem. Rev., 1, 51 (1966).
155. *G. Sartori, C. Furlani, E. Cervone*, Kemiai Kozlemenek (Acta Chem. Acad. Sci. Hung.), 29, 231 (1968).
156. *P. Cancellieri, E. Cervone, C. Furlani, G. Sartori*, Z. Phys. Chem., 62, 35 (1968).
157. *R. Candori, C. Furlani*, Rend. Accad. Naz. Lincei Classe Sci., 44, 415 (1968).

159. *L. Ancarani Rossiello, C. Furlani*, Там же, 38, 207 (1965).
 160. *D. L. Webb, L. Ancarani*, Inorg. Chem., 10, 2213 (1971).
 161. *L. Ancarani Rossiello*, J. Chem. Phys., 51, 5191 (1969).
 162. *C. Furlani, E. Cervone, P. Cancellieri*, Rend. Accad. Naz. Lincei Classe Sci., 37, 446 (1964).
 163. *R. Candori, C. Furlani*, Chem. Phys. Letters, 5, 153 (1970).
 164. *P. Riccieri, H. L. Schlafer*, Inorg. Chem., 9, 727 (1970).
 165. *R. D. Lindholm, E. Zinato, A. W. Adamson*, J. Am. Chem. Soc., 91, 1076 (1969).
 166. *A. W. Adamson, A. Chiang, E. Zinato*, Там же, 91, 5467 (1969).
 167. *E. Zinato, P. Riccieri, A. W. Adamson*, Там же, 96, 375 (1974).
 168. *E. Zinato, C. Furlani, G. Lanna, P. Riccieri*, Inorg. Chem., 11, 746 (1972).
 169. *P. Riccieri, E. Zinato*, Proc. 14-th Int. Conf. Coord. Chem., Toronto, 1972, p. 252.
 170. *P. Riccieri, E. Zinato*, Inorg. Chim. Acta, 7, 117 (1973).
 171. *E. Zinato, P. Riccieri*, Inorg. Chem., 12, 1451 (1973).
 172. *E. Zinato, P. Riccieri*, Там же, 14, in the press (1974).
 173. *E. Zinato, P. Tulli, P. Riccieri*, J. Phys. Chem., 75, 3504 (1971).
 174. *P. Riccieri, E. Zinato*, Z. Phys. Chem., 79, 28 (1972).
 175. *G. Sartori, C. Furlani*, Там же, 15, 336 (1958).
 176. *C. Furlani*, Gazz. Chim. Ital., 88, 65 (1958).
 177. *V. Caglioti, C. Furlani*, Rend. Accad. Naz. Lincei Classe Sci., 24, 633 (1958).
 178. *V. Caglioti, M. Scrocco, C. Furlani*, Там же, 26, 625 (1959).
 179. *V. Caglioti, C. Furlani*, Там же, 26, 147 (1959).
 180. *V. Caglioti, G. Sartori, C. Furlani*, J. Mol. Spectr., 9, 337 (1962).
 181. *M. Maltese, C. Ercolani*, J. Chem. Soc., (B), 1970, 1147.
 182. *M. Maltese*, неопубл. данные.
 183. *O. Piovesana, C. Furlani, A. Flamini, A. Sgamellotti, C. Bellitto*, Rend. Accad. Naz. Lincei Classe Sci., in the press (1974).
 184. *M. Maltese*, J. Chem. Soc., Dalton, Trans., 1972, 2664.
 185. *M. Maltese*, неопубл. данные.
 186. *M. Maltese, W. J. Orville-Thomas*, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2533 (1967).
 187. *F. Monacelli, G. Mattogno, D. Gattegno, M. Maltese*, Inorg. Chem., 9, 686 (1970).
 188. *M. Maltese*, неопубл. данные.
 189. *M. Maltese*, неопубл. данные.
 190. *M. Maltese*, неопубл. данные.
 191. *G. Sartori*, J. Inorg. Nucl. Chem., 8, 196 (1958).
 192. *C. Furlani, A. Ciana*, Ann. Chim. (Rome), 47, 1081 (1957).
 193. *A. M. Giuliani, D. Gattegno, A. Furlani*, J. Electroanal. Chem., 18, 151 (1968).
 194. *D. Gattegno, A. M. Giuliani, M. R. Imperatori*, J. Electroanal. Chem., 24, 435 (1970).
 195. *D. Gattegno, A. M. Giuliani*, Electrochim. Acta, 15, 203 (1970).
 196. *C. Furlani*, Contributi di polarografia, v. 2, Suppl. to Ric. Sci. (Rome), 26, 103 (1956).
 197. *C. Furlani, S. Bertola, G. Morpurgo*, Ann. Chim. (Rome), 50, 858 (1960).
 198. *L. Sestili*, Gazz. Chim. Ital., 102, 647 (1972).
 199. *O. Piovesana*, Там же, 99, 86 (1969).
 200. *A. Ciana, O. Piovesana*, Rend. Accad. Naz. Lincei Classe Sci., 41, 324 (1966).
 201. *G. Sartori, C. Furlani*, Contributi di polarografia, Suppl. to Ric. Sci. (Rome), 26, 220 (1956).
 202. *C. Furlani, E. O. Fischer*, Z. Electrochem., 61, 481 (1957).
 203. *C. Furlani, G. Sartori*, Ric. Sci. (Rome), 28, 973 (1958).
 204. *C. Furlani, A. Furlani, L. Sestili*, J. Electroanal. Chem., 9, 140 (1965).
 205. *C. Furlani*, Ric. Sci. (Rome), 36, 989 (1966).
 206. *A. Ciana, C. Furlani*, Electrochim. Acta, 10, 1149 (1965).
 207. *L. Sestili, C. Furlani, A. Ciana, F. Garbassi*, Там же, 15, 225 (1970).
 208. *C. Furlani, L. Sestili, A. Ciana, F. Garbassi*, Там же, 12, 1393 (1967).
 209. *C. Furlani, L. Sestili*, Ric. Sci. (Rome), 36, 819 (1966).
 210. *L. Sestili, C. Furlani, G. Festuccia*, Inorg. Chim. Acta, 4, 542 (1970).
 211. *L. Sestili, C. Furlani*, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 503 (1971).
 212. *L. Sestili, C. Furlani*, Там же, 32, 1997 (1970).
 213. *G. Sartori, C. Furlani, G. Morpurgo*, Z. Electrochem., 63, 588 (1959).
 214. *C. Furlani*, Contributi di Polarografia, Suppl. to Ric. Sci. (Rome), 29, 127 (1959).
 215. *C. Furlani, A. Furlani, A. M. Giuliani*, Rend. Accad. Naz. Lincei Classe Sci., 37, 310 (1964).
 216. *C. Furlani, G. Morpurgo*, J. Electroanal. Chem., 1, 351 (1960).
 217. *V. Caglioti, G. Sartori, C. Furlani, A. Donda Furlani*, Ric. Sci. (Rome), 32, 398 (1962).
 218. *C. Furlani, A. Donda Furlani*, Там же, 32, 411 (1962).
 219. *C. Furlani, A. Donda Furlani*, Там же, 32, 439 (1962).
 220. *A. Furlani, A. M. Giuliani, C. Furlani*, Rend. Accad. Naz. Lincei Classe Sci., 37, 436 (1964).
 221. *C. Furlani, G. Morpurgo, A. M. Giuliani*, Ric. Sci. (Rome), 32, 449 (1962).

222. *V. Caglioti, C. Furlani, F. Orestano, F. M. Capece*, Rend. Accad. Naz. Lincei Classe Sci., 35, 10 (1963).
223. *M. Bonamico, G. Dessy, C. Furlani, F. M. Capece*, Acta Cryst., B29, 1737 (1973).
224. *A. M. Giuliani*, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 7, 1001 (1971).
225. *D. Gattegno, A. M. Giuliani*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 1399; 1973, 1646.
226. *A. M. Giuliani*, Там же, 1972, 497.
227. *A. M. Giuliani*, Там же, 1973, 41.
228. *M. Bonamico, G. Dessy, V. Fares, L. Scaramuzza*, Там же, 1973, 876.
229. *A. La Ginestra, C. Ferragina, S. Correnti, L. Cicconetti, G. Mattogno, C. Battistoni*, Gazz. Chim. Ital., 103, 963 (1973).
230. *C. Battistoni, M. Bossa, C. Furlani, G. Mattogno*, J. Electron Spectr. Rel. Phen., 2, 355 (1973).
231. *A. Flamini, E. Semprini, G. Condorelli*, Там же, 4, in the press (1974).
232. *A. Flamini, C. Furlani*, Там же, 4, in the press (1974).
233. *C. Cauletti, C. Furlani*, Там же, 4, in the press (1974).
234. *G. Sartori, G. Costa*, Z. Electrochem., 63, 105 (1959).
235. *G. Sartori, E. Cervone, A. Furlani, I. Collamati*, Ric. Sci. (Rome), 32, 385 (1962).
236. *A. Furlani Donda, E. Cervone, M. A. Biancifiori*, Rec. Trav. Chim., 81, 585 (1962).
237. *G. Stea, A. Donda Furlani*, Ric. Sci. (Rome), 33, 609 (1963).
238. *A. Donda Furlani, A. Guerrieri*, Там же, 34, 287 (1964).
239. *G. Sartori, A. Furlani, G. Variali*, La Chimica e l'Industria (Milan), 49, 357 (1967).
240. *A. Furlani, G. Moretti, A. Guerrieri*, J. Polymer Sci., Polymer Letters, 5, 523 (1967).
241. *A. Furlani, G. Moretti*, J. Org. Chem., 31, 985 (1966).
242. *D. Cordischi, A. Furlani, P. Bitchev, M. V. Russo, P. Carusi*, Gazz. Chim. Ital., 101, 526 (1971).
243. *P. Bitchev, A. Furlani, G. Sartori*, Там же, 104, in the press (1974).
244. *I. Collamati, A. Furlani*, J. Organometallic Chem., 17, 457 (1969).
245. *A. Furlani, P. Bitchev, M. V. Russo*, Там же, 29, 321 (1971).
246. *A. Furlani, I. Collamati, G. Sartori*, Там же, 17, 463 (1969).
247. *A. Furlani, P. Bitchev, P. Carusi, M. V. Russo*, J. Polymer Sci., Polymer Letters, 9, 19 (1971).

Институт общей и неорганической химии,
Римский университет,
и Лаборатория координационных соединений
Национального исследовательского совета Италии