

УДК 538.541.49:541.67:547.574.4

ДВУЯДЕРНЫЕ И МНОГОЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С АЗОМЕТИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ И ИХ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

В. А. Коган, В. В. Зеленцов, О. А. Осипов, А. С. Бурлов

Обзор посвящен дву- и многоядерным комплексам металлов с основаниями Шиффа, магнитные свойства которых интерпретируются в рамках обменного механизма как обусловленные обменным взаимодействием между парамагнитными центрами. Рассмотрены основные типы дву- и многоядерных комплексов с азометиновыми лигандами и факторы, влияющие на силу и характер обменного взаимодействия (природа мостиковых групп, стереохимия координационных узлов). Обсуждены вопросы целенаправленного подбора лигандов для синтеза указанных комплексов.

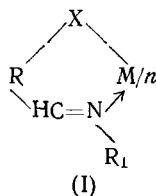
Библиография — 112 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|------|
| I. Введение | 1208 |
| II. Комплексы с тридентатными и подобными им лигандами | 1209 |
| III. Дву- и многоядерные комплексы на основе хелатов с основаниями Шиффа в качестве лигандов | 1216 |
| IV. Двужадерные комплексы с полидентатными димеризующими лигандами | 1224 |

I. ВВЕДЕНИЕ

Комплексы металлов типа (I) с азометиновыми лигандами (основаниями Шиффа) интенсивно изучаются, начиная с 30-х годов ¹.



Накопленные к настоящему времени экспериментальные результаты ²⁻⁴ позволяют выявить определенные корреляции между электронным и молекулярным строением этих соединений и их физико-химическими свойствами. Детальное изучение зависимости структура — свойство достигается возможностью варьировать: а) лигандные фрагменты R и R₁ в (I) при сохранении ближайшего окружения атома металла; б) донорные атомы X (O, N, S, Se) при одинаковых R и R₁; в) центральный атом M при постоянстве R, R₁ и X. Составление систематических рядов комплексов с плавным изменением тех или иных физико-химических свойств позволяет выяснить какие из структурных факторов ответственны за эти изменения ^{5, 6}.

Многообразие типов мономерных хелатов значительно увеличивается при образовании двух- и многоядерных соединений, получаемых на основе трех- и полидентатных азометиновых лигандов или внутрикomp-

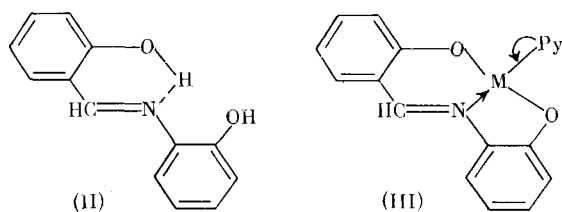
лексных соединений типа (I). Наибольший интерес представляют соединения, в которых проявляются обменные взаимодействия между парамагнитными центрами.

Использование азометиновых соединений в качестве лигандов для получения так называемых обменно-связанных кластеров позволяет при варьировании заместителей в лигандах и самих лигандов проследить влияние стереохимических и электронных факторов на величину и характер обменного взаимодействия. Обменные свойства комплексов определяются строением лиганда и природой мостиковых групп.

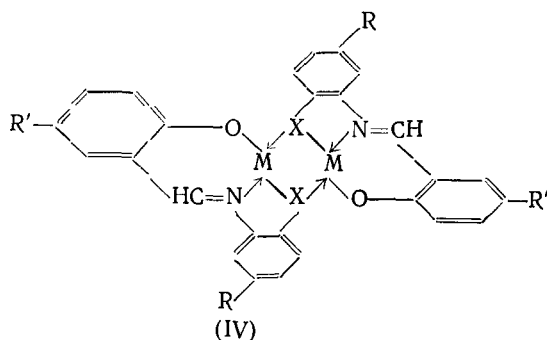
Настоящий обзор охватывает работы, наиболее полно иллюстрирующие эти характерные особенности работы, особенно двух- и многоядерных комплексов с азометиновыми лигандами. Рассмотрены основные типы двух- и многоядерных комплексов с обменным взаимодействием и факторы, определяющие целенаправленный подбор лигандов для получения этих соединений.

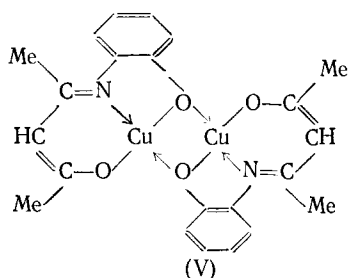
II. КОМПЛЕКСЫ С ТРИДЕНТАТНЫМИ И ПОДОБНЫМИ ИМ ЛИГАНДАМИ

Способность образовывать димерные и полимерные комплексы всегда проявляется при использовании в качестве лигандов органических соединений, обладающих соответствующей структурой и дающих при взаимодействии с металлом координационно-ненасыщенные в мономерном состоянии комплексы. Одним из наиболее распространенных типов таких соединений являются комплексы $3d$ -металлов, полученные на основе салицилаль-*o*-аминофенола II:



Если образуется мономерный комплекс (III), в котором четвертое координационное место занято молекулой растворителя (в данном случае, пиридина Py), то комплексы имеют эффективные магнитные моменты $\mu_{\text{эфф}}$, соответствующие одному неспаренному электрону (например, при $M = \text{Cu}^{\text{II}}$)⁷⁻⁹. Если мономеры координационно насыщаются путем взаимодействия друг с другом, то образуются димерные комплексы типов (IV) и (V)





в которых два парамагнитных центра находятся на достаточно близком расстоянии друг от друга и между ними наблюдается обменное взаимодействие. Впервые это было установлено для комплексов типа (IV) (при $M=\text{Cu}$, $X=\text{O}$ ⁷⁻⁹, при $M=\text{VO}$, $X=\text{O}$)^{10, 11} и при $M=\text{Ni}$ ¹²) по уменьшению величины $\mu_{\text{эфф}}$, относительно «только спинового» значения. Аналогичное явление наблюдалось для комплексов типа (V)^{7, 11-14}. Рентгеноструктурное исследование подтвердило димерную структуру (V), в которой расстояние $\text{Cu}=\text{Cu}$ равно 2,99 Å, а температурная зависимость магнитного момента указывает на антиферромагнитный характер этого обменного взаимодействия^{13, 14}.

Комплексы Cu^{II} и VO^{II} типов (V)^{14, 17} и (IV)¹⁵⁻²² с различными заместителями исследовались особенно обстоятельно²³. Тщательный анализ температурной зависимости магнитной восприимчивости для комплексов (V) ($\mu_{\text{эфф}}=1,39-1,00 \mu_{\text{B}}$ при 203–88°K) показал, что она не подчиняется уравнению Блани — Бауэrsa^{24 *}

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} [1 + 1/3 \exp(2J/kT)]^{-1} + N\alpha, \quad (1)$$

учитывающему только обменное взаимодействие между парамагнитными ионами в димерной молекуле¹⁷. Для этого соединения, так же как и для ряда других комплексов Cu^{II} и VO^{II} типа (IV), установлено дополнительное взаимодействие димерных фрагментов друг с другом^{22, 25}.

ТАБЛИЦА 1
Значения эффективных магнитных моментов, g -факторов и
обменного интеграла для комплексов типа (IV) ($M=\text{Cu}$, $X=\text{O}$)

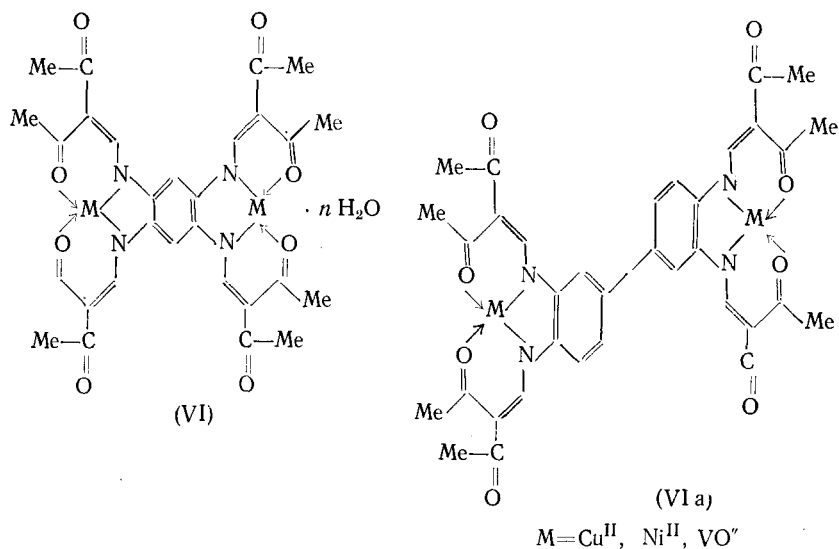
| R | R' | T, K | $\mu_{\text{эфф}}, \mu_{\text{B}}$ | g | $-2J, \text{см}^{-1}$ |
|-----------------|-----------------|----------|------------------------------------|----------|-----------------------|
| H | H | 45–292 | 0,10–1,31 | 1,97±0,1 | 289±10 |
| H | Me | 47–296 | 0,11–1,47 | 2,10±0,1 | 245±10 |
| H | Cl | 43,2–296 | 0,15–1,25 | 2,16±0,1 | 371±25 |
| H | Br | 40–300 | 0,11–1,28 | 2,13±0,1 | 341±20 |
| H | NO ₂ | 20,7–294 | 0,17–1,25 | — | — |
| Cl | H | 4,95–295 | 0,10–1,60 | 1,86±0,1 | 46±20 |
| NO ₂ | H | 35–294 | 0,30–1,55 | 1,97±0,1 | 125±5 |
| Cl | Cl | 6,3–299 | 0,22–1,60 | 1,88±0,1 | 39±20 |
| NO ₂ | NO ₂ | 47–295 | 0,10–1,30 | 2,05±0,1 | 307±10 |

При исследовании комплексов типов (IV) и (V) показано, что модель, учитывающая только прямое взаимодействие металл — металл в результате частичного перекрывания d -орбиталей атомов металла, не-

* Здесь N — число Авогадро, $2J$ — обменный интеграл, μ_{B} — магнетон Бора, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, $N\alpha$ — температурно-независимый парамагнетизм.

достаточна для объяснения парамагнетизма; были развиты представления о косвенном обменном взаимодействии через мостиковые группы X ^{10, 11, 14–17}. Убедительным подтверждением этому послужили и исследования влияния заместителей R и R' (IV), ($M = Cu$, $X = O$) на силу обменного взаимодействия в димерных молекулах (табл. 1)¹⁵. Показано, что электроноакцепторные группы в положении R' способствуют увеличению антиферромагнитного взаимодействия, и уменьшают его, находясь в положении R . С точки зрения механизма²⁶, предполагающего, что косвенный обмен определяется антисвязывающими d -орбиталями металла и гибридными sp -орбиталями атомов лиганда, различное действие заместителей R и R' объясняется тем, что в положении R' электроноакцепторные заместители оказывают влияние на немостиковые атомы кислорода и азота, а в положении R — на мостиковый атом кислорода.

Применение в качестве моделей комплексов с азометиновыми лигандами позволило в дальнейшем получить однозначное доказательство того, что обменное взаимодействие может осуществляться только косвенным путем. Так, в работе²⁷ сопоставлены магнитные свойства комплексов (VI) и (VIa):

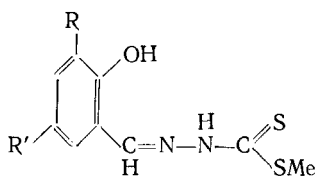


В комплексе (VI) прямой обмен медь — медь исключен, но несмотря на это между ионами меди наблюдается антиферромагнитное взаимодействие с $2J = 12,2 \text{ см}^{-1}$ ($\mu_{\text{эфф}} = 1,8 - 0,42 \mu_B$ при $216 - 4,2^\circ \text{ K}$). Как предполагают, это взаимодействие обусловлено поляризацией спинов неспаренного электрона атома меди и электронов атома азота, которая затем перераспределяется по π -системе бензольного кольца на второй атом меди. В комплексе (VIa) наличие простой связи $C-C$ препятствует такой делокализации и антиферромагнитное взаимодействие не наблюдается ($\mu_{\text{эфф}} = 1,83 - 1,69 \mu_B$ при $241 - 4,2^\circ \text{ K}$)²⁷.

Серусодержащие лиганды также образуют дву- и многоядерные комплексы с обменным взаимодействием^{17, 28, 29}. Для них, так же как и для комплекса (III), присоединение молекулы пиридина способствует образованию соединения с нормальным магнитным моментом²⁹. При замене мостикового атома O на S магнитные свойства комплексов изменяются.

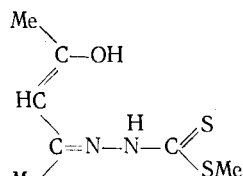
Для комплексов типа IV ($X=S$, $M=Cu$) эффективный магнитный момент практически не зависит от температуры ($\mu_{эфф}=1,73-1,85 \mu_B$ при $291-80^\circ K$)¹⁷, что объяснено увеличением расстояния медь—медь и изменением углов в мостиковом фрагменте.

Проведено исследование комплексов меди (VIIa) и (VIIв), полученных взаимодействием S-метилдитиокарбазида с салициловым альдегидом (VII) и ацетилацетоном (VIIб)²⁸⁻³², а также комплексов с тиосемикарбазами о-оксиальдегидов (VIIг)^{30, 31} и с тридентатными лигандами (VIIд), полученными конденсацией диацетилмоноксима и его О-метилового эфира с метиловым эфиром гидразинтиокарбоновой кислоты (VIIе):

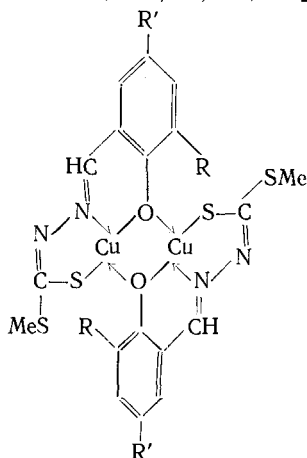


(VII)

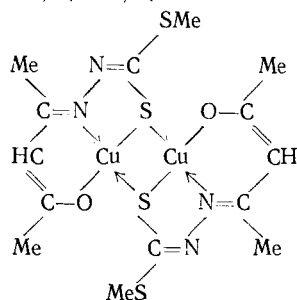
$R'=H, Cl, Br, NO_2$; $R=H$; $R'=H, R=OMe$



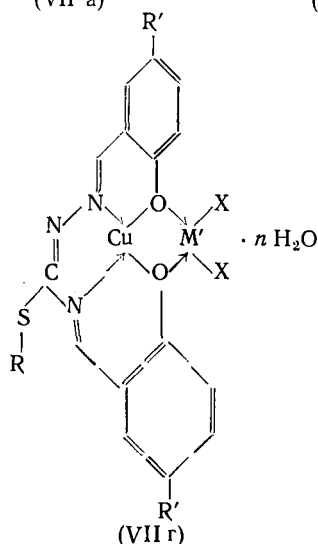
(VII б)



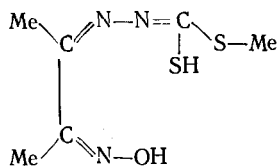
(VII a)



(VII в)

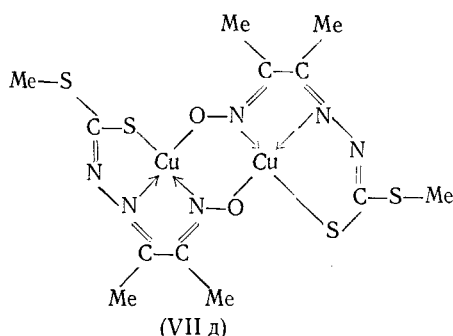


(VII г)



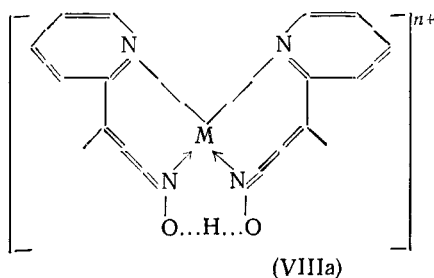
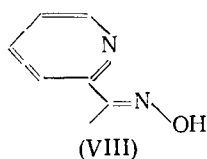
(VII е)

$M'=Cu^{II}, Fe^{II}, Zn^{II}$; $R=Me, Et$; $R'=H, Me$; $X=Cl, Br$



Комплексы (VIIд) характеризуются аномальными магнитными свойствами, присущими обменно-связанным кластерам³²; аналогичное строение соединения сохраняют при замене атома серы на кислород.

Как оказалось, комплексы (VIIа) в зависимости от природы заместителей R и R' могут проявлять обменное взаимодействие как антиферромагнитного, так и ферромагнитного типа (табл. 2). Обменное взаимодействие ферромагнитного типа обнаружено также для комплекса (VIIв) ($\mu_{\text{эфф}} = 1,59 - 1,81 \mu_B$ при 333—83°K). Как предполагается²⁹, здесь сказывается не непосредственное электронное действие заместителей R и R', а в конечном счете, изменение характера упаковки в элементарной кристаллической ячейке. Если комплексы с антиферромагнитным обменным взаимодействием имеют плоское димерное строение, то комплексы с ферромагнитным характером обменного взаимодействия представляют собой четырехъядерные кластеры, в которых атомы меди занимают вершины искаженного тетраэдра. Антиферромагнитное обменное взаимодействие в комплексах (VIIг) зависит от природы заместителей у атома серы и в бензольном кольце^{30, 31}.



Пиридинальдоксим (VIII) (HLig) в зависимости от методики синтеза комплексного соединения может быть или бидентатным лигандом и образовывать мономерные парамагнитные комплексы³³ (VIIIa)

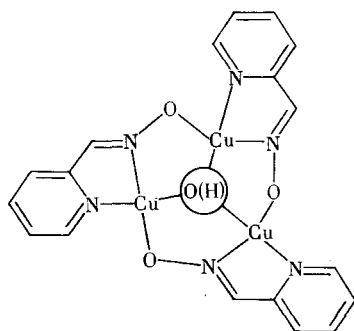
ТАБЛИЦА 2

Магнитные свойства комплексов меди типа (VIIa) и (VIIr)

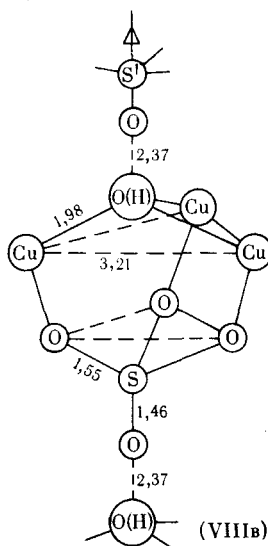
| Тип комплекса | R' | R | X | T, K | $\mu_{\text{эфф}}, \mu_B$ |
|---------------|-----------------|--------|----|------------|---------------------------|
| (VIIa) * | NO ₂ | H | — | 333—83 | 2,02—2,43 |
| (VIIa) | H | H | — | 313—93 | 1,09—0,60 |
| (VIIa) | H | OMe | — | 373—193 | 1,01—0,40 |
| (VIIa) | Cl | H | — | 289 | 0,77 |
| (VIIa) | Br | H | — | 293 | 0,79 |
| (VIIr) | H | Me | — | 288—78,8 | 1,60—0,67 |
| (VIIr) | H | Et | — | 291,4—78,8 | 1,61—0,71 |
| (VIIr) | H | Me | Cl | 288,3—78,8 | 1,60—0,67 |
| (VIIr) | H | Et | Cl | 291,4—78,8 | 1,61—0,71 |
| (VIIr) | H | n-Bu | Cl | 297,6—78,8 | 1,65—0,80 |
| (VIIr) | H | изо-Bu | Cl | 297,6—78,2 | 1,62—0,99 |

* Здесь взаимодействие ферромагнитное, в остальных случаях — антиферромагнитное.

или тридентатным лигандом, образующим координационно-ненасыщенные мономерные комплексы, объединяющиеся в процессе реакции в тримерные молекулы (VIIIb).



(VIIIb)



(VIIIb)

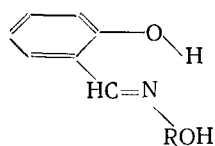
Было получено несколько трехъядерных комплексов меди этого типа: $[\text{Cu}_3\text{Lig}_3\text{OH}]\text{X}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{X} = 1/2\text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{OH}^-$; все они имеют аномально низкие магнитные моменты ^{34–37}. Исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости ³⁷, а также структурные исследования ^{36, 37} подтвердили предположение о том, что соединения типа (VIIIb) являются трехъядерными кластерами, в которых ионы меди связаны антиферромагнитным обменным взаимодействием.

Для комплекса $[\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3)\text{OH}]\text{SO}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ установлено кластерное строение катиона. Атомы меди находятся в углах равностороннего треугольника, над его центром на расстоянии 0,71 Å возвышается атом кислорода гидроксильной группы. Каждая из трех симметрично связанных альдоксимных групп является мостиковой, связывая соседние атомы меди. Интересной структурной особенностью этого тримера является

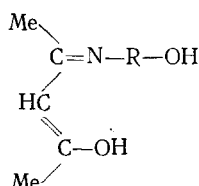
то, что три атома кислорода сульфат-иона дополняют координационный полиэдр каждого из трех атомов меди кластера до квадратной пирамиды. Трехъядерные кластеры присоединены один к другому посредством водородных связей между протоном гидроксила одного тримера и некоординированным атомом кислорода сульфогруппы соседнего кластера.

Получены и исследованы подобные трехъядерные кластеры с антиферромагнитным обменным взаимодействием также и с другими аналогичными тридентатными азометиновыми лигандами³⁸⁻⁴³.

Применение другого типа тридентатных лигандов для синтеза комплексов, полученных путем конденсации аминокспиртов с салициловым альдегидом (IX) и ацетилацетоном (IXa)

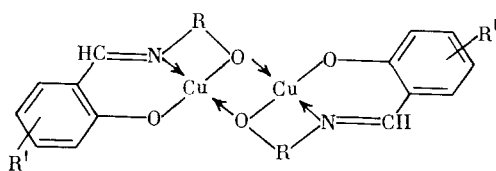


(IX)

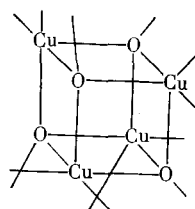


(IXa)

позволило четко проследить влияние на характер обменного взаимодействия в комплексах (IXб) структурного фактора, определяемого длиной и разветвленностью углеводородного радикала R⁴³⁻⁴⁷. Как оказалось, лишь одно соединение из исследуемых (R=(CH₂)₃) обладает обменным взаимодействием антиферромагнитного типа.



(IXб)



(IXв)

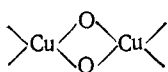
Остальные проявляют обменное взаимодействие ферромагнитного типа (табл. 3)⁴⁸.

ТАБЛИЦА 3
Магнитные свойства комплексов типа (IXб)

| R | T, K | μ _{эфф} , μ _B |
|--|-------------|-----------------------------------|
| -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ * | 295,7—150,1 | 0,43—0,07 |
| -CH ₂ -CH ₂ - | 291,4—76,4 | 1,88—2,09 |
| -CH ₂ -CH(Me) | 289,3—76,4 | 1,84—2,00 |
| -C(Me) ₃ | 286,1—76,4 | 2,09—2,41 |

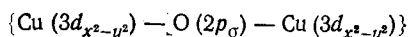
* Здесь взаимодействие антиферромагнитное, в остальных — ферромагнитное.

При исследовании комплекса типа (IXб) при R=(CH₂)₃ предварительно установили его димерную структуру⁴⁵ и в связи с влиянием передачи электронных эффектов заместителей на силу обменного взаимодействия выдвинули предположение, что в димерном фрагменте



в качестве мостиковых участвуют атомы кислорода

спирта, а не фенола⁴³. Рентгеноструктурное исследование, проведенное для аналогичного комплекса меди (IXa), полученного на основе ацетил-аcetона и также имеющего очень низкий магнитный момент (0,41 μ_B при комнатной температуре), показало, что этот комплекс имеет димерное строение, где в качестве мостиков участвуют кислородные атомы спирта⁴⁷. В структурах (IXa) и (IXб) плоскости, образованные четырехкоординационным окружением иона меди и трехкоординационным окружением кислородных мостиковых атомов, копланарны. Предполагается, что именно такой структурной особенностью объясняется сильное антиферромагнитное взаимодействие (для (IXб) получено $-2J = -884 \text{ см}^{-1}$, $g = 2,20$)⁴⁶, не столько за счет передачи обмена по σ -механизму:



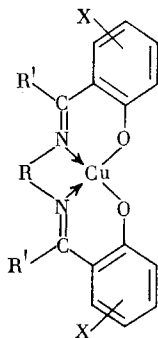
как ожидалось⁴³, сколько по π -механизму косвенного обменного взаимодействия $\{\text{Cu}(3d_{xz}) - \text{O}(2p_\pi) - \text{Cu}(3d_{yz})\}$, включением d_{xz} и d_{yz} -орбитали ионов меди⁴⁷.

Уменьшение длины углеводородного радикала до $R = (\text{CH}_2)_2$ приводит к образованию тетрамерных обменно-связанных кластеров (IXв)⁴⁷.

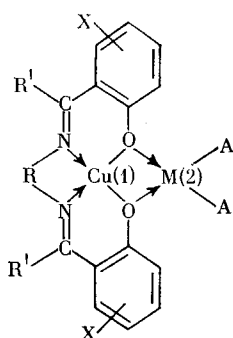
Такая структура объясняет ферромагнитный характер обмена в комплексах (IXб) (табл. 3).

III. ДВУ- И МНОГОЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ХЕЛАТОВ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА В КАЧЕСТВЕ ЛИГАНДОВ

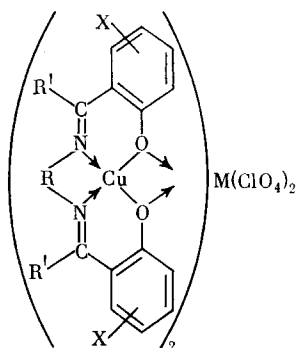
Одним из самых распространенных типов дву- и многоядерных комплексов с обменным взаимодействием являются соединения, полученные внедрением парамагнитного центра в координационный узел хелата с парамагнитным ионом металла. Эти соединения обычно получают либо взаимодействием солей металлов с хелатами тетрадентатных оснований Шиффа (X), и в этом случае образуются дву- и трехъядерные комплексы *цис*-структуры (XIa, б)⁴⁸⁻⁶⁶, либо взаимодействием солей металлов с хелатами (XII), образованными бидентатными лигандами, и в этом случае образуются дву- или многоядерные комплексы *транс*-структуры (XIII)^{44, 49-51, 53, 54, 57, 59-67, 70-77}.



(X)

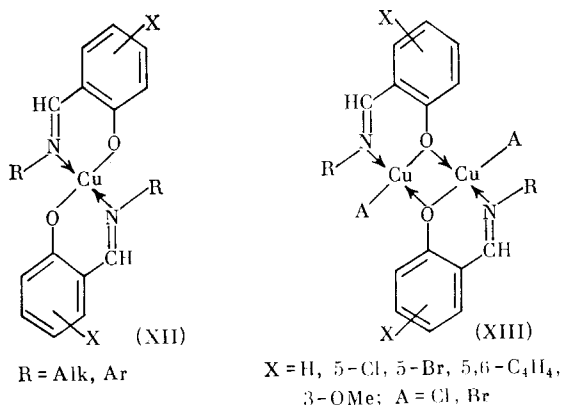


(XIa)



(XIб)

$R = (\text{CH}_2)_n$, $n = 2, 3$; $R' = \text{H, Me}$; $A = \text{Cl, Br, NO}_3$; $X = \text{H, 5-Cl, 5-Br, 5,6-C}_4\text{H}_4$;
 $M = \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II,III}}, \text{Mn}^{\text{II}}$



Хелаты с тридентатными основаниями Шиффа выступают как нейтральные бидентатные лиганды, координируя атом металла молекулы MX_2 посредством двух фенольных атомов кислорода, что подтверждается изменением частоты колебаний связи $\text{Ph}-\text{O}$ в ИК-спектрах^{53, 54, 67, 77, 83, 85}. С хлоридом (бромидом) меди образуются двухядерные комплексы типа (XIa), $n=2$, $\text{M}=\text{Cu}$, $\text{A}=\text{Cl}$: температурная зависимость их магнитной восприимчивости подчиняется уравнению Блинн — Бауэрс при $J < 0$. Значения обменного интеграла ($-2J$) и g -факторов приведены в табл. 4^{52, 61}.

В ряде работ^{49, 53, 54, 78, 80} отмечается, что в двухядерных комплексах типа (XIa) два атома металла $\text{Cu}(1)$ и $\text{M}(2)$ находятся в различном окружении: $\text{Cu}(1)$ в плоско-квадратном и $\text{M}(2)$ — в псевдо-тетраэдриче-

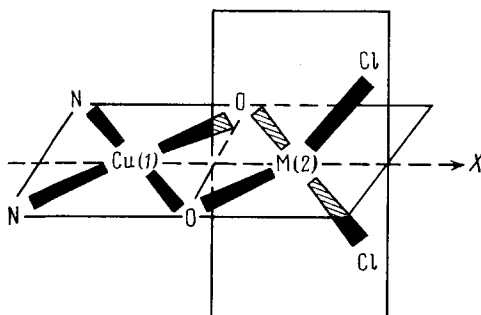


Рис. 1. Фрагмент структуры двухядерного комплекса типа (XIa)

ском (рис. 1). Симметрия координационного узла $\text{M}(2)$ существенным образом зависит от числа мостиковых групп $\text{R} = (\text{CH}_2)_n$ ⁷⁵. В комплексах (XIa) с $n=2$, $\text{M}(2)$ — строение искаженной тетрагональной пирамиды (за счет дополнительной координации хлора от соседней молекулы); для комплексов с $n=3$ стереохимия $\text{M}(2)$ — псевдотетраэдр. Магнитные

свойства комплексов (XIб), образующих трехъядерные соединения, интерпретированы в предположении, что атомы металла находятся в вершинах равнобедренного треугольника⁵⁰, причем антиферромагнитное взаимодействие возрастает по ряду: $\text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu}$ ⁵¹. Отмечена симбатность изменения относительной устойчивости комплексов (XIб) и энергии $d-d$ -переходов с изменением величины антиферромагнитного взаимодействия, что объясняется последовательным увеличением тетрагонального искажения координационного узла $\text{M}(2)$ в ряду комплексов

ТАБЛИЦА 4

Значения обменного интеграла и g -факторов для комплексов меди типа (XIа)

| X | R | R' | m^* | A | $-2J, \text{см}^{-1}$ | g |
|-----------------------------|--|----|-------|----|-----------------------|------|
| H | $(\text{CH}_2)_2$ | H | 1 | Cl | 166 | 2,11 |
| H | $(\text{CH}_2)_3$ | H | 0 | Cl | 49 | 2,14 |
| H | $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{Me})$ | H | 0 | Cl | 106 | 2,15 |
| H | $o\text{-C}_6\text{H}_4$ | H | 1 | Cl | 97 | 2,07 |
| H | $4\text{-Me-C}_6\text{H}_4$ | Me | 1 | Cl | 91 | 2,08 |
| H | $(\text{CH}_2)_2$ | Me | 0 | Cl | 236 | 2,35 |
| H | $(\text{CH}_2)_3$ | H | 1 | Cl | 140 | 2,05 |
| H | $o\text{-C}_6\text{H}_4$ | H | 1/2 | Br | 194 | 2,28 |
| H | $o\text{-C}_6\text{H}_4$ | H | 1 | Br | 95 | 2,09 |
| H | $(\text{CH}_2)_6$ | H | 0 | Cl | 139 | 2,29 |
| 5-Cl | $(\text{CH}_2)_2$ | H | 0 | Cl | 105 | 2,14 |
| 5,6- C_4H_4 | $(\text{CH}_2)_2$ | H | 0 | Cl | 155 | 2,18 |
| 5-Cl | $(\text{CH}_2)_3$ | H | 0 | Cl | 204 | 2,35 |
| 5-Br | $(\text{CH}_2)_3$ | H | 0 | Cl | 195 | 2,35 |
| H** | $(\text{CH}_2)_3$ | H | 1 | Cl | 55 | 1,87 |
| H*** | $(\text{CH}_2)_3$ | H | 2 | Cl | 24 | 1,92 |

* Здесь m — число молекул воды.

** $\text{M}=\text{Fe}^{\text{III}}$.

*** $\text{M}=\text{Mn}^{\text{II}}$.

Cu , Ni , Co (см. рис. 1)^{49, 53, 54}. Однако необходимо учитывать, что такое объяснение не всегда корректно из-за возможности увеличения координационного числа $\text{Cu}(2)$ до пяти, а $\text{M}(2)$ может частично вытеснять медь из «плоского» комплекса.

Как показано в^{60, 62, 66}, взаимодействие комплексов (X), $\text{R}=(\text{CH}_2)_2$, $\text{M}=\text{Cu}^{\text{II}}$, Ni^{II} , Co^{II} , Fe^{III} с кислотами Льюиса SnX_2 , SnX_4 , TiCl_4 , SbX_3 , InCl_3 , CaCl_2 , PCl_3 , AsCl_3 (где $\text{X}=\text{Cl}$, Br) приводит к образованию двухъядерных комплексов, в которых исходный хелат с тетрадентатным основанием Шиффа может обмениваться металлом с льюисовской кислотой с образованием различных структур. Лишь при образовании циклических полимерно-тетраэдрических (XIа), $\text{M}=\text{Co}$, Cu и полимерно-октаэдрических (XIа), $\text{M}=\text{Ni}^{\text{II}}$ аддуктов с PCl_3 и AsCl_3 нелинейность зависимости обратной магнитной восприимчивости от температуры отнесена за счет антиферромагнитного взаимодействия. Для соединения с PCl_3 наблюдается хорошее соответствие между найденной экспериментальной восприимчивостью и рассчитанной с использованием линейной цепной модели ($g=2,11$, $2J=-55 \text{ см}^{-1}$)⁶⁵.

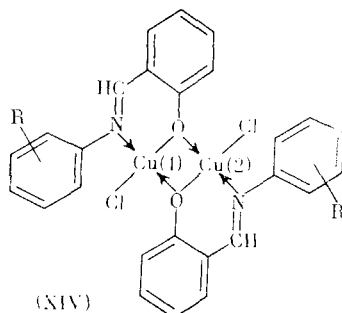
В двухъядерных комплексах (XIа), $\text{M}=\text{Ni}$, содержащих молекулу воды, обменное взаимодействие может носить ферромагнитный характер⁷².

При взаимодействии кислот Льюиса с комплексами Cu^{II} , Co^{II} , Ni^{II} типа (XII) может, судя по изменениям в ИК- и электронных спектрах, происходить разрыв металл-хелатного цикла в исходном хелате, приводящий к образованию сложных двухядерных структур⁸³⁻⁸⁶. Эффективные магнитные моменты указанных соединений, рассчитанные на один атом парамагнитного металла, имеют нормальные значения. Однако образующиеся в результате разрыва металла-хелатного цикла координационно-ненасыщенные соединения, взаимодействуя друг с другом, а не с кислотой Льюиса, дают в незначительных количествах в качестве примесей к основному продукту соединения с обменно-связями парами, о чем свидетельствует появление широкой полосы поглощения в слабых полях в спектрах ЭПР комплексов меди.

Двухядерные комплексы меди на основе хелатов с бидентатными лигандами (XIII) также проявляют значительное обменное взаимодействие антиферромагнитного типа. Значения обменного интеграла ($-2J$) и усредненных g -факторов некоторых из них приведены в табл. 5.

В двухядерных комплексах (XIa) и (XIII) расстояние $\text{Cu}-\text{Cu}$ ⁷⁸⁻⁸¹, как и в комплексе меди с N(2-оксифенил)ацетилацетониминим^{13, 14}, равно ~ 3 Å. В димерном комплексе меди с тетрадентатным N,N'-бис(2-оксизтил)ацетилацетондиниминим расстояние $\text{Cu}-\text{Cu}$ увеличивается до 4,99 Å, а обменный интеграл составляет $2J = -94 \text{ см}^{-1}$ ⁸². В трехядерных комплексах $(\text{NiL}_2)_2 \cdot \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ осуществляется слабое ферромагнитное взаимодействие⁷¹.

Систематическое исследование двухядерных комплексов типа (XIV)



показало^{69, 70, 75-77}, что в них, так же как и в аналогичных двухядерных комплексах галогенидов меди с N-оксиями пиридина^{73, 74}, заместители R слабо влияют на энергию $d-d$ -переходов и величину эффективных магнитных моментов. Тем не менее полосы, отвечающие $d-d$ -переходам, в случае димерных комплексов с *орто*-заместителями проявляются в более коротковолновой области, чем для тех же комплексов с *мета*- и *пара*-заместителями (рис. 2), что, как предполагают, соответствует уменьшению $\mu_{\text{эфф}}$ в двухядерных комплексах с *орто*-заместителями по сравнению с комплексами с *мета*- и *пара*-заместителями^{69, 75, 76}.

Наблюдается линейная зависимость между величиной магнитного момента и положением полосы $d-d$ -перехода (рис. 3)⁷⁵. Такая же зависимость найдена и для двухядерных комплексов меди с тетрадентатными основаниями Шиффа типа (XIa)^{53, 54}. Предполагают⁷⁷, что существование подобной линейной зависимости свидетельствует о переходе от искаженной псевдо-тетраэдрической конфигурации к планарной при введении *орто*-заместителей. Возрастание степени планарности приводит к высокочастотному сдвигу $d-d$ -полосы и к уменьшению магнитного момента благодаря большому перекрыванию орбиталей атома металла с орбита-

ТАБЛИЦА 5

Значение обменного интеграла ($-2J$) и g -факторов для комплексов типа (XIII)

| R | X | A | $-2J$, см ⁻¹ | g | Ссылки |
|--------------------------------------|-----------------------------------|-----------------|-----------------------------|------|--------|
| Me | H | Cl | 149 | 2,17 | 55 |
| CH ₂ —Me | H | Cl | 240 | 2,18 | 55 |
| (CH ₂) ₂ Me | H | Cl | 255 | 2,08 | 55 |
| (CH ₂) ₃ Me | H | Cl | 205 | 2,14 | 55 |
| (CH ₂) ₅ Me | H | Cl | 188 | 2,12 | 55 |
| (CH ₂) ₇ Me | H | Cl | 180 | 2,14 | 55 |
| CH ₂ CH(Me) ₂ | H | Cl | 245 | 2,12 | 55 |
| CH(Me) ₂ | H | Cl | 145 | 2,17 | 55 |
| CH(Me)CH ₂ Me | H | Cl | 155 | 2,11 | 55 |
| C ₆ H ₁₁ | H | Cl | 220 | 2,18 | 55 |
| Ph | H | Cl | 180 | 2,16 | 55 |
| CH ₂ Me | 5-Cl | Cl | 140 | 2,14 | 57 |
| (CH ₂) ₂ Me | 5-Cl | Cl | 188 | 2,35 | 57 |
| CH(Me) ₂ | 5-Cl | Cl | 136 | 2,38 | 57 |
| Me | 5-Br | Cl | 220 | 2,23 | 57 |
| CH ₂ Me | 5-Br | Cl | 200 | 2,30 | 57 |
| CH(Me) ₂ | 5-Br | Cl | 195 | 2,22 | 57 |
| Me | 5,6-C ₄ H ₄ | Br | 175 | 2,20 | 57 |
| Me | 5-Cl | Br | 146 | 2,20 | 57 |
| Me | 5-Br | Br | 140 | 2,35 | 57 |
| Me | 5-Cl | Cl | 280 | 2,15 | 57 |
| Me | 5,6-C ₄ H ₄ | Cl | 173 | 2,14 | 57 |
| Me | H | NO ₃ | 280 | 2,12 | 71 |
| CH ₂ Me | H | NO ₃ | 83 | 2,14 | 71 |
| (CH ₂) ₂ Me | H | NO ₃ | 350 | 2,20 | 71 |
| (CH ₂) ₃ Me | H | NO ₃ | 191 | 2,18 | 71 |
| C ₆ H ₁₁ | H | NO ₃ | 208 | 2,12 | 71 |
| CH ₂ Ph | H | NO ₃ | 120 | 2,08 | 71 |
| Me | 3-OMe | NO ₃ | 43 | 2,17 | 71 |
| C ₆ H ₁₁ | 5,6-C ₄ H ₄ | Cl | 130 | 2,10 | 57 |
| C ₆ H ₁₁ | 5-Cl | Cl | 250 | 2,20 | 57 |
| C ₆ H ₁₁ | 5-Br | Cl | 215 | 2,32 | 57 |
| C ₅ H ₉ | 5,6-C ₄ H ₄ | Cl | 160 | 2,20 | 57 |
| C ₅ H ₉ | 5-Cl | Cl | 132 | 2,28 | 57 |
| C ₅ H ₉ | 5-Br | Cl | 210 | 2,38 | 57 |
| CH(Me) ₂ | 5,6-C ₄ H ₄ | Cl | 97 | 2,30 | 57 |
| (CH ₂) ₂ (Me) | 5-Br | Cl | 180 | 2,26 | 57 |

лями мостиковых кислородных атомов. Подобный эффект «уплощения» координационного узла при введении *орто*-заместителей наблюдается для мономерных салицилалариминатов меди⁶ и объясняется стерическими условиями, возникающими при введении *орто*-заместителей, так как в салицилаланилинатах меди, как и в изучаемых двуядерных комплексах, фенильные кольца расположены под углом 60° к плоскости координационного узла.

Аналогичная зависимость установлена для двуядерных комплексов с алкильными радикалами (XIII), R-алкил. Для них, так же как и для моноядерных хелатов, за редким исключением (R=Me)⁸¹ замена нормального алкила на объемистый разветвленный (например, замена *n*-C₃H₇ на *изо*-C₃H₇, или *n*-C₄H₉ на *трет*-C₄H₉) приводит к тетраэдрическому искажению геометрии и к соответствующему увеличению $\mu_{\text{эфф}}$ и уменьшению частоты $d-d$ -перехода⁷⁷.

Таким образом, для двуядерных комплексов типа (XIII) существует прямая связь между степенью тетраэдрического искажения координа-

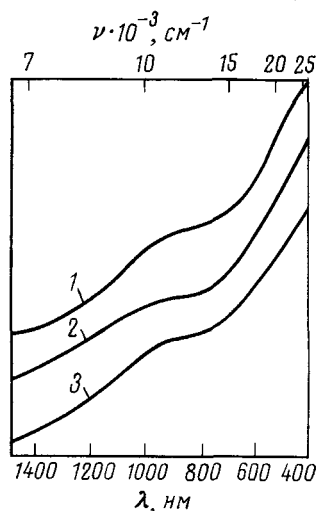


Рис. 2

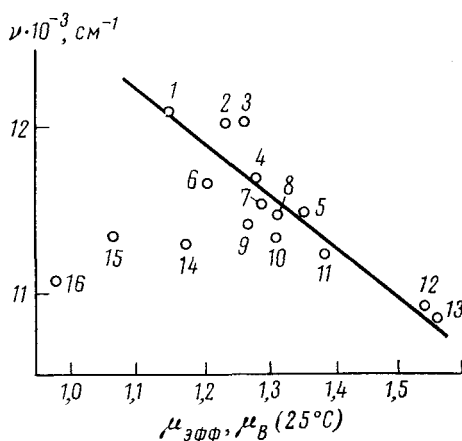


Рис. 3

Рис. 2. Диффузные спектры отражения комплексов (XIV): R=2-Me (1); 3-Me (2); 4-Me (3)

Рис. 3. Зависимость положения полос $d-d$ -переходов и $\mu_{\text{эфф}} (25^\circ\text{C})$ от R для комплексов типа (XIV): R=2-Cl (1); 2-Me (2); 3-Cl (3); 2,4-Me₂ (4); 2,6-Me₂ (5); 2,6-Cl₂ (6); 3,4-Cl₂ (7); 4-Me (8); 3,5-Cl₂ (9); 4-Cl (10); H (11); 3-NO₂ (12); 3-Me (13); 2,5-Cl₂ (14); 2-NO₂ (15); 4-NO₂ (16)

Рис. 4. Зависимость величины обменного интеграла от констант Гаммета σ_p для комплексов типа (XIXa)

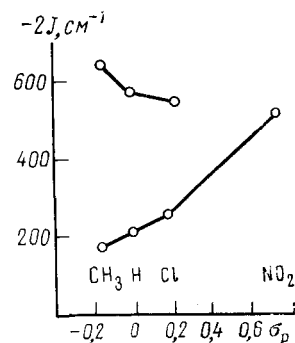
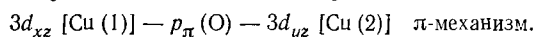
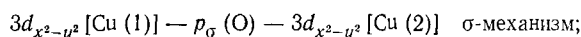


Рис. 4

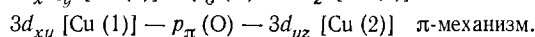
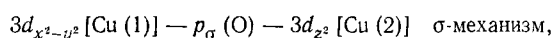
ционного узла и уменьшением антиферромагнитного взаимодействия между парами атомов меди⁸¹. В работе⁸¹ сопоставлены диэдрические углы τ между плоскостями, в которых находятся атомы меди двух половин димерной молекулы (XIII) с величинами $-2J$. Для комплексов с A=Cl, X=H, R=Et; A=Br, X=H, R=Et; A=Br, R=*n*-C₄H₉, X=5-Cl и с A=Cl, X=H, R=Me значения τ соответственно равны 33,1; 35,7; 35,5 и 39,3°; значения $-2J$ равны 240, 205, 220 и 146 см^{-1} .

Если структура комплексов отличается от псевдо-тетраэдрической, то линейной зависимости между $\mu_{\text{эфф}}$ и $d-d$ -переходом не наблюдается. В зависимости от условий синтеза и природы вводимого алкильного заместителя в альдегидное кольцо лиганда могут быть получены комплексы (XIII) с различной стереохимией координационного узла⁷⁷. В соответствии с полученными результатами проведена классификация указанных соединений: 1) тип B — псевдотетраэдр; 2) тип YG — квадратная пирамида со слабым искажением в сторону тригонально-пирамидальной конфигурации; 3) тип Y — тригональная бипирамида со слабым искажением в сторону квадратно-пирамидальной конфигурации; 4) тип Y' — тригональная бипирамида с большим искажением в сторону квадратно-пирамидальной конфигурации.

Естественно, для разных стереохимических конфигураций зависимость $\mu_{\text{эфф}}$ от частоты $d-d$ -перехода будет различна⁷⁷. Для правильных квадратно-пирамидальных двудерных структур антиферромагнитный обмен через кислородные мостики должен осуществляться, так же как и для плоских комплексов:



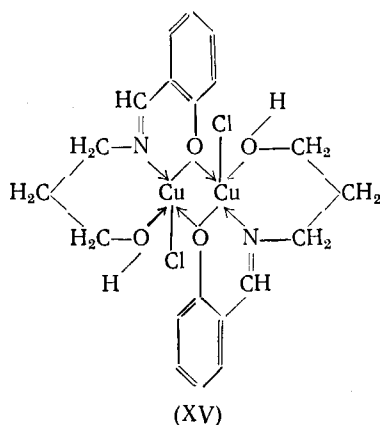
Для правильных тригонально-бипирамидальных структур антиферромагнитный обмен осуществляется следующим образом:

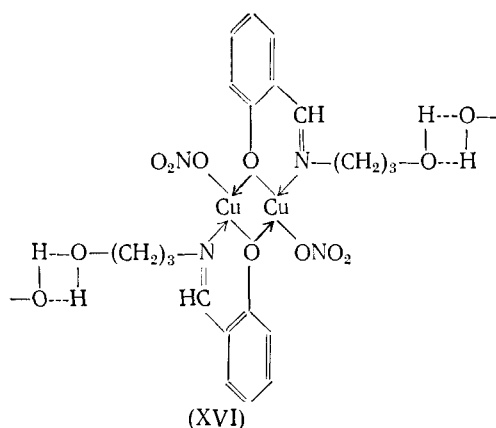


Такой подход дает возможность судить о характере антиферромагнитного взаимодействия и симметрии координационного узла на основании исследования зависимости энергии $d-d$ -перехода от эффективного магнитного момента в систематически подобранных рядах комплексов.

Комплексы $\text{Cu}(\text{SalNROH})\text{X}$, $\text{X}=\text{Cl}$, NO_3 , ClO_4 , которые получают взаимодействием солей меди и хелатов меди с N-оксиалкил(салицилаламинами) (IX) в зависимости от метода синтеза, природы аниона и от стерических условий (определяемых длиной и разветвленностью) оксиалкильного радикала могут иметь различные состав, структуру и магнитные свойства^{46, 87, 88}.

Если для комплексов с $\text{R}=(\text{CH}_2)_2$, $(\text{CH}_2)_3$ и $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Me})$, $\text{X}=\text{Cl}$, ClO_4 наблюдается антиферромагнитное взаимодействие разной силы, то при введении нитрогруппы в альдегидное кольцо лиганда (для комплекса с $\text{R}=(\text{CH}_2)_2$, $\text{X}=\text{Cl}$) и при увеличении разветвленности радикала ($\text{R}=\text{Me}-\text{CH}(\text{Me})$, $\text{X}=\text{Cl}$, NO_3) эти соединения ведут себя как обычные парамагнетики⁸⁸. Предполагается, что в димерных соединениях (XV) характер обменного взаимодействия связан с различной степенью искажения координационного узла в зависимости от R. Для соединения с $\text{R}=(\text{CH}_2)_3$, $\text{X}=\text{Cl}$ искаженная тригонально-пирамидальная структура (XV) установлена рентгеноструктурным анализом^{89, 90}.





Таким образом, это второй тип комплексов, полученный на основе 3-окси-N-пропилсалицилидениминов (первый тип — это димер (IXб) с сильным обменным взаимодействием). Как показано⁸⁷, эти два типа комплексов при определенных условиях могут переходить друг в друга. В работе⁸⁷ выдвинуто предположение, что с нитратом меди образуется соединение (XVI), в котором спиртовая группа не депротонирована и

ТАБЛИЦА 6

Значения обменного интеграла $\mu_{\text{эфф}}$, g -факторов для комплексов $\text{Cu}_n(5\text{-R}'\cdot\text{SalNROH})_m\cdot\text{X}\cdot\text{Solv}$

| n | m | R' | X | R | Solv | T, K | $\mu_{\text{эфф}}, \mu_{\text{B}}$ | $-2J, \text{см}^{-1}$ | g | Ссылки |
|-----|-----|---------------|----------------|-----------------------------------|--------------------------|---------------|------------------------------------|-----------------------|------|--------|
| 1 | 1 | H | Cl | $(\text{CH}_2)_2$ | — | 76,4—289,7 | 1,0—1,63 | 124 | 2,10 | 46 |
| 1 | 1 | NO_2 | Cl | $(\text{CH}_2)_2$ | — | 118,3—309,4 | 1,79—1,82 | 10 | 2,06 | 87 |
| 1 | 1 | H | Cl | $\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})$ | H_2O | 76,2—291,8 | 1,79—1,80 | — | — | 46 |
| 1 | 1 | H | Cl | $(\text{CH}_2)_3$ | — | 76,2—299,7 | 1,82—1,83 | — | — | 46 |
| 1 | 1 | H | Cl | $(\text{CH}_2)_3\text{OMe}^*$ | — | 96,3—309,6 | 0,04—1,05 | 504 | 2,20 | 46 |
| 1 | 1 | H | Cl | $(\text{CH}_2)_3\text{OMe}^*$ | — | 76,3—287,7 | 0,07—1,00 | 491 | 2,18 | 46 |
| 1 | 1 | H | NO_3 | $(\text{CH}_2)_2$ | — | 81,0—300,5 | 1,81—1,80 | — | — | 46 |
| 1 | 1 | H | NO_3 | $\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})$ | — | 86,0—320,5 | 1,66—1,85 | 30 | — | 87 |
| 1 | 1 | H | NO_3 | $(\text{CH}_2)_3$ | — | 76,4—298,1 | 1,80—1,83 | — | — | 46 |
| 1 | 1 | H | ClO_4 | $(\text{CH}_2)_2$ | H_2O | 76,4—301,3 | 1,80—1,81 | — | — | 46 |
| 1 | 1 | H | ClO_4 | $(\text{CH}_2)_2$ | 2ДМФ | 76,4—292,0 | 0,16—1,27 | 332 | 2,10 | 46 |
| 1 | 1 | H | ClO_4 | $\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})$ | EtOH | 76,2—290,5 | 1,86—1,86 | — | — | 46 |
| 1 | 1 | H | ClO_4 | $\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})$ | 2ДМФ | 76,2—294,8 | 0,07—1,18 | 403 | 2,15 | 46 |
| 2 | 2 | H | 2NO_3 | $(\text{CH}_2)_3$ | — | 76,2—291,2 | 1,82—1,81 | — | — | 46 |
| 2 | 2 | H | 2Cl | $(\text{CH}_2)_3$ | — | 114,0—345,3 | 0,47—1,36 | 320 | 2,08 | 87 |
| 1 | 1 | Cl | NO_3 | $(\text{CH}_2)_2$ | — | 138,0—387,5 | 0,30—1,20 | 470 | 2,09 | 87 |
| 1 | 1 | Cl | Cl | $(\text{CH}_2)_2$ | — | 79,0—345,3 | 1,25—1,59 | — | — | 87 |
| 1 | 1 | Cl | Cl | $(\text{CH}_2)_2$ | — | 77,0—381,5 | 1,74—1,80 | 10 | 2,06 | 87 |
| 3 | 2 | H | 4Cl | $(\text{CH}_2)_2$ | 2EtOH | 76,3—299,9 | 1,20—1,68 | 60 | 2,18 | 88 |
| 1 | 1 | H | Br | $(\text{CH}_2)_2$ | — | 76,3—289,6 | 1,76—1,78 | — | — | 88 |
| 1 | 1 | Me | Cl | $(\text{CH}_2)_2$ | — | 76,3—286,1 | 1,09—1,64 | 55 | 2,06 | 88 |
| 1 | 1 | Me | Cl | $(\text{CH}_2)_2$ | 1/2 EtOH | 76,4—286,0 | 1,79—1,82 | — | — | 88 |
| 2 | 1 | Me | 3Cl | $(\text{CH}_2)_2$ | 1/2 H_2O | 76,4—287,4 | 0,84—1,49 | 83 | 2,13 | 88 |
| 1 | 1 | Me | Br | $(\text{CH}_2)_2$ | 1/2 H_2O | 76,3—286,5 | 1,71—1,76 | — | — | 88 |
| 1 | 1 | Me | Br | $(\text{CH}_2)_2$ | 0,1 ДМФ | 76,3—288,7 | 0,16—0,83 | 290 | 2,20 | 88 |
| 1 | 1 | Cl | Cl | $(\text{CH}_2)_2$ | — | 76,3—287,5 | 1,75—1,79 | — | — | 88 |
| 1 | 1 | Cl | Br | $(\text{CH}_2)_2$ | — | 76,4—286,5 | 1,73—1,76 | — | — | 88 |
| 1 | 1 | NO_2 | Br | $(\text{CH}_2)_2$ | — | 76,3—286,5 | 1,72—1,76 | — | — | 88 |

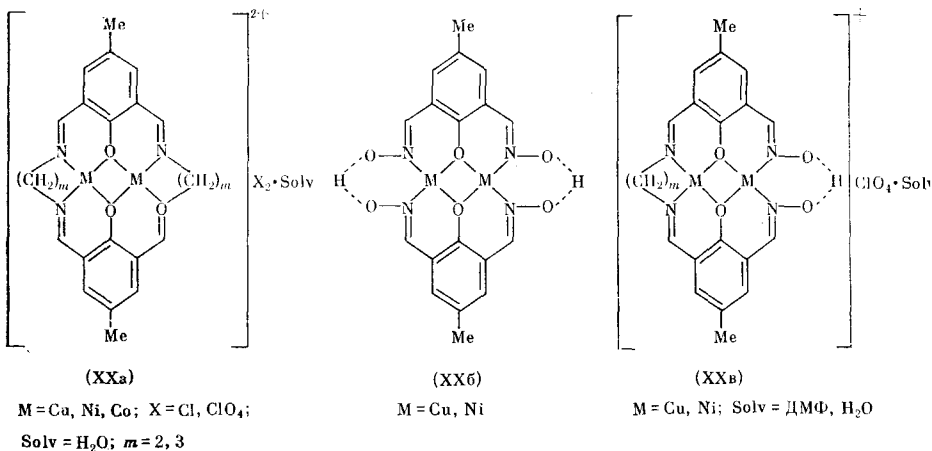
* Соединение общей формулы $\text{Cu}_n(5\text{-R}'\cdot\text{Sal}\cdot\text{N}\cdot\text{ROMe})_m\cdot\text{X}\cdot\text{Solv}$.

не координирована к металлу, а образует за счет водородных связей полимерную цепочку. Комплексу (XVI) также присущ антиферромагнитный характер обмена, но его магнитные свойства не поддаются однозначной интерпретации^{87, 91}.

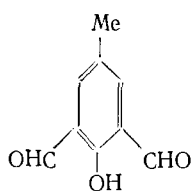
В работе⁸⁸ исследовано влияние структурного фактора на магнитные свойства соединений меди с N-этанол-5-R-салицилальдиимом типа (XV) ($R=H, Me, Cl, NO_2$). Двухъядерная структура с хлоридными мостиками установлена для $[Cu(5-RSal \cdot NEtOH)Cl]_2$ при $R=H, Me$; двухъядерная структура, где в качестве мостика выступает фенольный кислород, для $Cu(5-MeSal \cdot NEtOH)Br \cdot 0,1 \text{ ДМФ}$ (ДМФ — диметилформамид); и линейная трехъядерная структура (также с фенольным кислородом в качестве мостика) для $Cu_3(Sal \cdot N \cdot EtOH)_2Cl_4 \cdot 2EtOH$. Магнитные свойства этих комплексов приведены в табл. 6. Вид температурной зависимости магнитной восприимчивости допускает цепочечное полимерное строение $Cu_2(5-MeSalNEtOH)Cl_3 \cdot 0,5H_2O$. Для других комплексов этого типа структурные данные также скоррелированы с их магнитными свойствами (табл. 6).

IV. ДВУЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ ДИМЕРИЗУЮЩИМИ ЛИГАНДАМИ

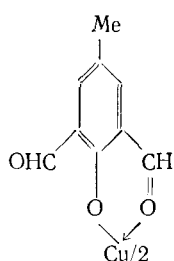
Азометиновые производные (XVIII), (XIX), полученные на основе 3-формил-5-метилсалицилового альдегида (XVII), являются типичными димеризующими лигандами^{92, 93}.



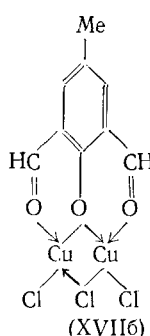
Эффективные магнитные моменты моноядерного (XVIIa) и двухъядерного (XVIIб) комплексов равны соответственно 1,81 и 1,58 μ_B , в то время как $\mu_{эфф}$ азометиновых двухъядерных комплексов типа (XVIIIa) при комнатной температуре равны 0,8–1,29 μ_B в зависимости от заместителя R⁹³. Отсюда можно заключить, что азометиновые лиганды дают двухъядерные комплексы (XVIIIa) с более сильным обменным взаимодействием, чем комплексы (XVIIб). Впервые эти соединения описаны в работе⁹², где исследовались комплексы (XIXa) с лигандом (XIX). Строение (XIXa) подтверждено рентгеноструктурным анализом⁹². Путем конденсации (XVII) с различными аминами получены и исследованы несколько типов комплексов (XXIa)^{92, 94–97}. Для комплексов типа (XIXa) при сопоставлении соединений с различными мостиковыми группами, но с одинаковыми Z (№№ 1–7, табл. 7), видно влияние природы мостико-



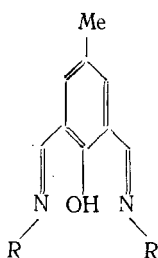
(XVII)



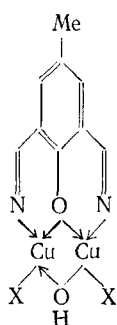
(XVIIa)



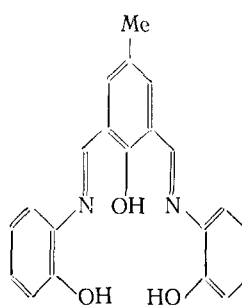
(XVIIb)



(XVIII)

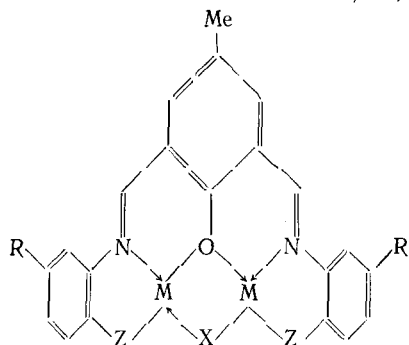


(XVIIa)

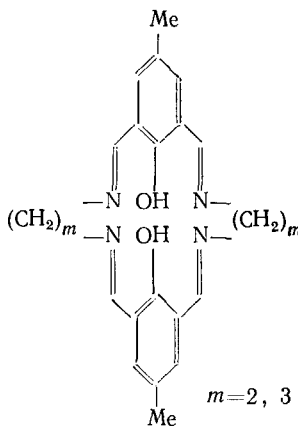


(XIX)

X=Cl, Br; R=Alk



(XIXa)



m=2, 3

(XX)

X=1/2O₂, OMe, OEt, OH, N₃, OCH₂C₆H₅, C₃H₃N₂, Cl, (OCH₂CH₂OMe); Z=O, S; M=Cu, VO;
R=H, Cl, Me, NO₂.

вой группы X на изменение магнитных свойств. В то же время, если сопоставить комплексы с одинаковой группой, но с различным Z (№ 2 и 8, табл. 7), то четко проявляется усиление обменного взаимодействия при замене кислорода на серу в координационном узле, причем лигандный остаток, по-видимому, для данных комплексов не оказывает значительного влияния на характер обменного взаимодействия, о чем свидетельствует сопоставление свойств комплексов разного типа (XIXa),

ТАБЛИЦА 7

Значения $\mu^*_{\text{эфф}}$, обменного интеграла и g -факторов комплексов

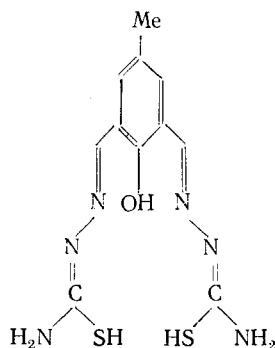
| №№ п.п. | Тип комплекса | M | Z | R | X | $\mu^*_{\text{эфф}}, \mu_B$ | $-2J,$ $см^{-1}$ | g | Ссылки |
|------------|------------------|----|---|-----------------|--|-----------------------------|---------------------|------|--------|
| 1 | (XIX) | Cu | 0 | H | OMe | 0,97 | 385 | 2,1 | 92 |
| 2 | (XIXa) | Cu | 0 | H | C ₃ H ₃ N ₂ | 1,40 | 230 | 2,1 | 92 |
| 3 | (XIXa) | Cu | 0 | H | OEt | 0,85 | — | — | 94 |
| 4 | (XIXa) | Cu | 0 | H | OCH ₂ CH ₂ OMe | 0,77 | — | — | 94 |
| 5 | (XIXa) | Cu | 0 | H | OCH ₂ Ph | 0,60 | — | — | 94 |
| 6 | (XIXa) | Cu | 0 | H | OH | 1,17 | — | — | 94 |
| 7 | (XIXa) | Cu | 0 | H | OH | 0,98 | — | — | 94 |
| 8 | (XIXa) | Cu | S | H | C ₃ H ₃ N ₂ | 1,20 | 372 | 2,0 | 95 |
| 9 | (XIXa) | Cu | S | H | N ₃ | 0,70 | — | — | 95 |
| 10 | (XXIa) | Cu | — | — | C ₃ H ₃ N ₂ | 1,20 | 414 | 2,2 | 95 |
| 11 | (XXIa) | Cu | — | — | N ₃ | 1,00 | 472 | 2,0 | 95 |
| 12 | (XXIa) | Cu | — | — | Cl | 1,20 | 430 | 2,3 | 95 |
| 13 | (XIXa) | VO | 0 | Me | OMe | 1,46 | 180 | 1,87 | 98 |
| 14 | (XIXa) | VO | 0 | H | OMe | 1,37 | 230 | 1,86 | 98 |
| 15 | (XIXa) | VO | 0 | Cl | OMe | 1,25 | 280 | 1,81 | 98 |
| 16 | (XIXa) | VO | 0 | NO ₂ | OMe | 0,85 | 545 | 1,95 | 98 |
| 17 | (XIXa) | Cu | 0 | Me | OMe | 0,70 | 655 | 2,15 | 98 |
| 18 | (XIXa) | Cu | 0 | H | OMe | 0,88 | 570 | 2,15 | 98 |
| 19 | (XIXa) | Cu | 0 | Cl | OMe | 1,04 | 555 | 2,15 | 98 |
| 20 | (XIXa) | Cu | 0 | NO ₂ | OMe | 1,18 | — | — | 98 |
| 21** | (XXa) | Cu | — | — | Cl | 0,70±0,04 | — | — | 96 |
| 22*** | (XXa) | Cu | — | — | ClO ₄ | 0,58±0,10 | — | — | 96 |

* При комнатной температуре.

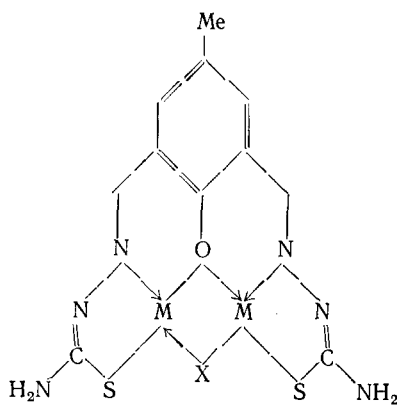
** В интервале 351—89 К.

*** В интервале 286—90 К.

(XXIa), но с одинаковыми мостиковыми группами X и одинаковыми Z (№№ 8, 9 и 10, 11, табл. 7).



(XXI)



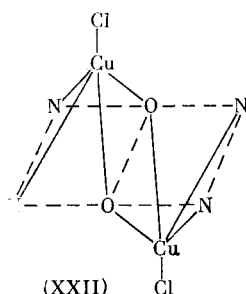
(XXIa)

M=Cu^{II}, Ni^{II}; X=C₃H₃N₂, N₃, Cl

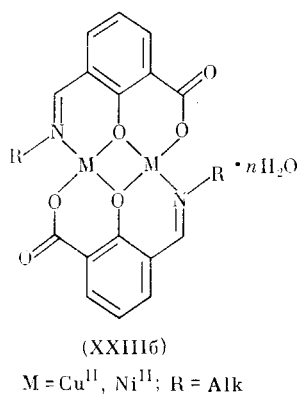
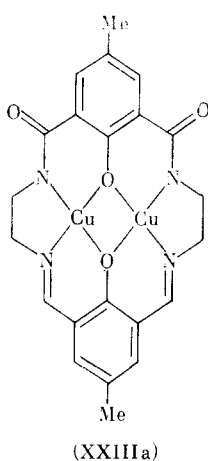
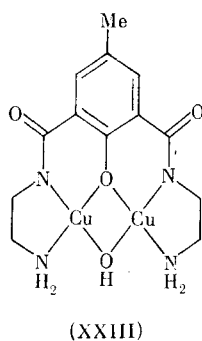
По предположению⁹⁵, подтвержденному рентгеноструктурным анализом аналогичных комплексов⁹⁷, соединения (XIXa) имеют тетрамерную структуру и изменение магнитных свойств в значительной мере определяется искажением координационного узла при образовании тетрамеров.

Интересно сопоставление поведения двухядерных комплексов типа (XIХa) с одинаковыми Z и X ($Z=O$, $X=OMe$), но с варьируемым R⁹⁸. Определенное соответствие между электронным влиянием заместителей R (σ_p -константы Гаммета) и величиной $-2J$ (см. рис. 4, и № 13—20 в табл. 7) объясняется авторами⁹⁸ тем, что перекрывание d_{xy} -орбиталей для комплексов ванадила в ряду $R=Me<H<Cl$ возрастает симбатно отклонению атома ванадия от плоскости координационного узла. В то же время для тетрагональных комплексов меди наибольшее влияние на величину $-2J$ оказывает изменение экваториальных связей, через которые осуществляется обмен. Именно поэтому величина $-2J$ уменьшается в соответствии с усилением электроноакцепторных свойств заместителей R, приводящих к объединению электронной плотности на мостиковом фенольном кислороде. Особый случай представляют комплексы (XIХa) с $R=NO_2$, для которых установлена полимерная структура.

Сильное антиферромагнитное взаимодействие обнаружено для комплексов (XXa) (№№ 13, 14 табл. 8). На основании рентгеноструктурных исследований аналогичных соединений им приписано квадратно-пирамидальное строение (XXII)⁹⁶.



В работе¹⁰⁰ получены двухядерные комплексы (XXIIIa) с аналогичными лигандами (XXIII)



$M = Cu^{II}, Ni^{II}; R = Alk$

Показано, что обменное взаимодействие значительно усиливается при переходе от (XXIII) ($\mu_{эфф} = 1,14 \mu_B$ при $T_{ромн}$) к (XXIIIa) ($\mu_{эфф} = 0,79 \mu_B$ при $T_{ромн}$) за счет более жесткой системы и введения азотсодержащего сопряженного фрагмента. Наряду с этим на основе 3-формилсалициловой кислоты также получены димерные комплексы (XXIIIб)⁹⁹; параметры, характеризующие обменное взаимодействие в (XXIIIб), сопоставле-

ТАБЛИЦА 8

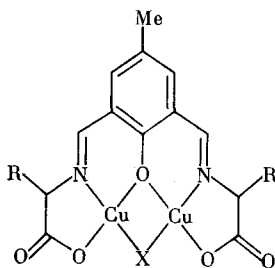
Значения $\mu_{\text{эфф}}$ обменного интеграла и g -факторов комплексов

| № п. п. | Тип комплекса | m | R | X | M^{2+} | T, K | $\mu_{\text{эфф}}, \mu_B$ | $-2J, \text{см}^{-1}$ | g | Ссыл-ки |
|---------|---------------|-----|------------------|-----|----------|------------|---------------------------|-----------------------|------|---------|
| 1 | (XXIV) | — | H | OH | Cu | 76,2—283,0 | 0,07—1,05 | 447 | 2,16 | 103 |
| 2 | (XXIV) | — | H | Cl | Cu | 76,2—289,8 | 1,52—1,71 | — | — | 103 |
| 3 | (XXIV) | — | H | Br | Cu | 76,2—288,3 | 1,70—1,76 | — | — | 103 |
| 4 | (XXIV) | — | Me | Cl | Cu | 76,3—285,3 | 1,45—1,72 | — | — | 103 |
| 5 | (XXV) | — | Me | Cl | Cu | 299,3 | 1,61 | 143 | 2,10 | 104 |
| 6 | (XXV) | — | Me | Br | Cu | 301,1 | 1,61 | 155 | 2,10 | 104 |
| 7 | (XXV) | — | Me | OH | Cu | 291,8 | 1,29 | 330 | 2,11 | 104 |
| 8 | (XXV) | — | Et | Cl | Cu | 302,6 | 1,66 | 123 | 2,10 | 104 |
| 9 | (XXV) | — | Et | Br | Cu | 291,6 | 1,68 | 125 | 2,16 | 104 |
| 10 | (XXV) | — | Et | OH | Cu | 303,4 | 0,49 | 865 | 2,15 | 104 |
| 11 | (XX6) | — | — | — | Cu | комн. | 0,59 | — | — | 106 |
| 12 | (XX6) | — | — | — | Ni | комн. | 2,87 | — | — | 106 |
| 13 | (XXB) | — | — | — | Cu | комн. | 0,59 | — | — | 106 |
| 14 | (XXB) | — | — | — | Cu | комн. | 0,61 | 725 | 2,10 | 106 |
| 15 | (XXB) * | — | — | — | Cu | комн. | 2,25 | — | — | 106 |
| 16 | (XXIII6) | — | Me | — | Cu | 297,7 | 0,68 | 720 | 2,20 | 99 |
| 17 | (XXIII6) | — | Et | — | Cu | 291,6 | 0,66 | 715 | 2,20 | 99 |
| 18 | (XXIII6) | — | C_2H_4OH | — | Cu | 297,7 | 0,54 | 820 | 2,20 | 99 |
| 19 | (XXIII6) | — | $n\text{-Pr}$ | — | Cu | 294,2 | 0,66 | 725 | 2,20 | 99 |
| 20 | (XXIII6) | — | $n\text{-Bu}$ | — | Cu | 296,6 | 0,71 | 705 | 2,20 | 99 |
| 21 | (XXIII6) | — | $изо\text{-Bu}$ | — | Cu | 294,1 | 0,63 | 735 | 2,17 | 99 |
| 22 | (XXIII6) | — | $втор\text{-Bu}$ | — | Cu | 295,4 | 0,63 | 750 | 2,20 | 99 |
| 23 | (XXIII6) | — | Me | — | Ni | 198,7—87,0 | 3,14—2,76 | — | — | 99 |
| 24 | (XXIII6) | — | Et | — | Ni | 293,0—77,5 | 3,10—2,64 | — | — | 99 |
| 25 | (XXIII6) | — | C_2H_4OH | — | Ni | 291,7—83,5 | 3,06—2,74 | — | — | 99 |
| 26 | (XXIII6) | — | $n\text{-Bu}$ | — | Ni | 296,6—87,1 | 3,17—2,72 | — | — | 99 |
| 27 | (XXV) | — | Me | NCS | Cu | 298,0 | 1,57 | — | 2,18 | 105 |
| 28 | (XXV) | — | Et | NCS | Cu | 297,0 | 1,62 | — | 2,17 | 105 |

* Значение $\mu_{\text{эфф}}$ найдено в предположении, что один атом никеля диамагнитен.

ны с величинами для аналогичных комплексов (XIII). Авторы⁹⁹ подчеркивают, что в соединениях (XXIII6) заместители R имеют меньшее стерическое влияние, чем в (XIII).

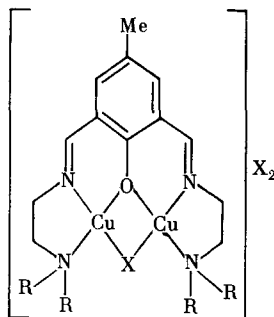
В работах^{101–103} получены и исследованы комплексы (XX6) и (XXIV)



(XXIV)

R = Me, X = Cl;

R = H, X = Cl, Br, OH



(XXV)

R = Me, Et, H;

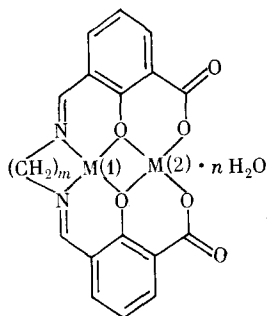
X = Cl, Br, OH, NSC

для которых установлено существенное изменение магнитных свойств при варьировании мостиковой группы $X^{101-103}$ (см. табл. 8): при $X=OH$ наблюдается очень сильное антиферромагнитное взаимодействие, в то время как при $X=Cl$, Bg оно существенно меньше¹⁰¹⁻¹⁰³. Так как расстояние $Cu-Cu$ в димерной молекуле равно 3,4 Å, то наблюдается косвенное обменное взаимодействие через мостиковые группы. Как предполагается, такое изменение магнитных свойств свидетельствует об изменении величины косвенного обменного взаимодействия мостиковых групп в ряду $OH \geq Cl \approx Bg$. Вместе с тем авторы¹⁰³ также допускают, что высокие значения эффективного магнитного момента для соединений №№ 5, 6, 7 в табл. 8 могут быть вызваны искажением плоскости координационного узла.

Аналогичный эффект мостиковых групп был более детально исследован на примере комплексов типа (XXV)¹⁰⁴. Исходя из температурного хода магнитной восприимчивости, показано, что антиферромагнитное обменное взаимодействие между двумя атомами меди уменьшается в ряду $OH \geq Bg > Cl$ при одинаковом вкладе фенольного кислорода в косвенный обмен. Однако необходимо учитывать (№№ 8—10, табл. 8)¹⁰⁴ роль геометрического фактора. Предполагается¹⁰⁴, что указанные комплексы с хлорид-анионом имеют тетрагонально-пирамидальное строение, причем, судя по электронным спектрам, комплексы (XXV) с $X=OH$ отличаются по структуре от комплексов с $X=Cl$, Bg . Действительно, введение группы $X=SCN$ приводит¹⁰⁵ к образованию тетрамерных структур, в которых два димера связаны в тетрамер межмолекулярными связями $S...Cu$. При этом сохраняется антиферромагнитный характер взаимодействия $Cu-Cu$ в указанных димерах.

Сильное обменное взаимодействие обнаружено и для комплексов типа (XXб, в) (табл. 8, соединения №№ 11—15)¹⁰⁶. Этим соединениям также приписано тетрагонально-пирамидальное строение. Усиление обменного взаимодействия между ними объясняется более жесткой матрицей, создаваемой лигандом.

Полидентатные лиганды на основе 3-формилсалицилового альдегида^{107, 108} использованы для получения дву- и многоядерных комплексов, в молекулах которых содержатся два различных металла (Cu и Ni)^{107, 111}. Получены биметаллические комплексы типа (XXа), в каждой молекуле которых содержится Co^{II} и Co^{III} ¹¹⁰, а также типа (XXVI) на основе 3-формилсалициловой кислоты¹¹⁰⁻¹¹².



(XXVI)

$M(1) = Cu, m = 3, M(1) = Cu, n = 1;$

$m = 2, M(2) = Co, Fe, Mn, Ni,$

$UO_2, Th/2; n = 0-3$

Следует отметить, что возможности этого ряда комплексов далеко не исчерпаны, и на основании выполненных к настоящему времени работ⁹²⁻¹¹¹ затруднительно делать обобщающие выводы о корреляции между структурой, характером мостиковых групп и обменного взаимодей-

ствия. Это обусловлено тем, что структура этих соединений выяснена недостаточно и выводы относительно одинаковой структуры при сопоставлении систематических рядов комплексов в основном делаются по аналогии с известными структурными данными для других, хотя и сходных объектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Pfeiffer, E. Bucholz, O. Bayer, J. Prakt. Chem., 129, 163 (1931); 145, 243 (1936); 153, 265 (1936).
2. R. H. Holm, G. W. Everett, A. Chakravorty, Progr. Inorg. Chem., 7, 83 (1966).
3. S. Yamada, Coord. Chem. Rev., 1, 415 (1966).
4. R. H. Holm, M. J. O'Conner, Progr. Inorg. Chem., 14, 241 (1971).
5. О. А. Осипов, В. А. Коган, А. Д. Гарновский, В. И. Минкин, В. П. Курбатов, М. И. Княжанский, Л. Е. Ниворожкин, III Всесоюз. конф. по синтезу и исследованию неорганических соединений в неводных средах, Тезисы докладов, ч. 2, Ростов-на-Дону, 1976, стр. 31.
6. В. А. Коган, О. А. Осипов, В. И. Минкин, И. М. Горелов, ДАН СССР, 153, 594 (1963).
7. M. Kishita, Y. Muto, M. Kubo, Austral. J. Chem., 10, 386 (1957).
8. M. Kishita, Y. Muto, M. Kubo, Там же, 11, 309 (1958).
9. Y. Muto, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1242 (1960).
10. В. В. Зеленцов, ДАН СССР, 139, 1110 (1961).
11. В. В. Зеленцов, Ж. неорг. химии, 7, 1299 (1962).
12. F. Maggio, T. Pizzino, V. Romano, G. Dia, J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 599 (1976).
13. G. A. Barclay, C. M. Harris, B. F. Hoskins, E. Kokot, Proc. Chem. Soc., 1961, 264.
14. G. A. Barclay, B. F. Hoskins, J. Chem. Soc., 1965, 1979.
15. A. P. Ginsberg, R. C. Sherwood, E. Koubek, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 353 (1967).
16. A. P. Ginsberg, E. Koubek, H. J. Williams, Inorg. Chem., 5, 1656 (1966).
17. В. В. Зеленцов, Ж. структ. химии, 7, 543 (1966).
18. В. В. Зеленцов, П. А. Пшеничкин, Там же, 5, 714 (1964).
19. И. Я. Каспарова, В. В. Зеленцов, ДАН СССР, 173, 127 (1967).
20. Y. Kuge, S. Yamada, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 3972 (1970).
21. Г. М. Клесова, В. В. Зеленцов, В. И. Спицын, ДАН СССР, 208, 642 (1973).
22. Г. М. Клесова, Л. В. Мосина, В. В. Зеленцов, Ю. В. Яблоков, В. И. Спицын, Ж. неорг. химии, 19, 1155 (1974).
23. P. W. Ball, Coord. Chem. Rev., 4, 361 (1969).
24. B. Bleany, K. D. Bowers, Proc. Roy. Soc., (London), A214, 451 (1952).
25. E. F. Hasty, T. J. Colburn, D. N. Hendrickson, Inorg. Chem., 12, 2414 (1973).
26. P. W. Anderson, Phys. Rev., 115, 2 (1959).
27. K. Ison, E. Kokot, Austral. J. Chem., 23, 661 (1970).
28. S. E. Livingstone, J. D. Nolan, Там же, 26, 961 (1973).
29. M. Akbar Ali, S. E. Livingstone, D. J. Phillips, Inorg. Chem. Acta, 7, 179 (1973).
30. В. В. Зеленцов, Н. В. Гэрбэлзу, М. Д. Ревенко, Ю. В. Ракитин, А. К. Строеску, Ву Данг До, Ж. неорг. химии, 20, 1023 (1975).
31. В. В. Зеленцов, Н. В. Гэрбэлзу, Ву Данг До, А. К. Строеску, М. Д. Ревенко, К. И. Турта, Там же, 21, 1004 (1976).
32. В. Н. Кафтанат, Н. И. Беличук, III Всесоюз. конф. по синтезу и исследованию неорганических соединений в неводных средах, Тезисы докладов, ч. 1, Ростов-на-Дону, 1976, стр. 102.
33. A. Chakravorty, Coord. Chem. Rev., 13, 1 (1974).
34. R. W. Green, M. C. K. Svasti, Austral. J. Chem., 16, 356 (1963).
35. B. F. Hoskins, D. G. Vince, Там же, 25, 2039 (1972).
36. R. Beckett, B. F. Hoskins, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 291.
37. R. Beckett, R. Colton, B. F. Hoskins, R. L. Martin, D. G. Vince, Austral. J. Chem., 22, 2527 (1969).
38. В. А. Коган, О. А. Осипов, Н. К. Чуб, А. Д. Гарновский, А. С. Бурлов, Е. Б. Цупак, А. А. Полунин, Ж. общ. химии, 42, 581 (1972).
39. G. Rindorf, Acta Chem. Scand., 25, 774 (1971).
40. I. G. Mohanty, S. Baral, S. P. Singh, A. A. Chakravorty, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 10, 655 (1974).
41. W. E. Hatfield, F. L. Bunger, Inorg. Chem., 8, 1194 (1969).
42. G. B. Singh, B. Sahoo, J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 1259 (1974).
43. M. Kato, Y. Muto, H. B. Jonassen, K. Imai, A. Harano, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1864 (1968).
44. R. W. Kluiber, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 2737 (1968).
45. S. Yamada, Y. Kuge, K. Yamanouchi, Inorg. Chim. Acta, 1, 139 (1967).

46. T. Tokii, Y. Muto, K. Imai, H. B. Jonassen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 3377 (1972).
47. J. A. Bertrand, J. A. Kelley, *Inorg. Chim. Acta*, **4**, 203 (1970).
48. S. J. Gruber, C. M. Harris, E. Sinn, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **3**, 495 (1967).
49. S. J. Gruber, C. M. Harris, E. Sinn, *Inorg. Chem.*, **7**, 268 (1968).
50. S. J. Gruber, C. M. Harris, E. Sinn, *J. Inorg. Chem.*, **30**, 1805 (1968).
51. S. J. Gruber, C. M. Harris, E. Sinn, *J. Chem. Phys.*, **49**, 2183 (1968).
52. S. Kokot, C. M. Harris, E. Sinn, *Austral. J. Chem.*, **25**, 45 (1972).
53. M. Kato, Y. Muto, H. B. Jonassen, K. Imai, M. Kondo, K. Katsuki, S. Ikegami, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 3039 (1969).
54. M. Kato, Y. Muto, H. B. Jonassen, K. Imai, T. Tokii, Там же, **43**, 1006 (1970).
55. C. M. Harris, E. Sinn, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 2723 (1968).
56. C. M. Harris, J. M. James, P. J. Milham, E. Sinn, *Inorg. Chim. Acta*, **3**, 81 (1969).
57. R. B. Coles, C. M. Harris, E. Sinn, *Inorg. Chem.*, **8**, 2607 (1969).
58. S. J. Gruber, C. M. Harris, E. Sinn, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **4**, 107 (1968).
59. R. B. Coles, C. M. Harris, E. Sinn, *Austral. J. Chem.*, **23**, 243 (1970).
60. M. D. Hobday, T. D. Smith, *Coord. Chem. Rev.*, **9**, 311 (1973).
61. E. Sinn, C. M. Harris, Там же, **4**, 391 (1969).
62. M. D. Hobday, T. D. Smith, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 1453.
63. M. D. Hobday, T. D. Smith, Там же, **A**, 1971, 3424.
64. M. D. Hobday, T. D. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, 2287.
65. M. D. Hobday, T. D. Smith, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 1085.
66. N. S. Biradar, V. N. Mahale, V. N. Kulkarni, *Rev. roum. chim.*, **18**, 809 (1973).
67. G. E. Batley, D. P. Graddon, *Austral. J. Chem.*, **31**, 1473 (1968).
68. C. M. Harris, J. M. James, P. J. Milham, E. Sinn, *Inorg. Chem.*, **8**, 2607 (1969).
69. B. A. Коган, Т. А. Жученко, О. А. Осипов, *Ж. общ. химии*, **40**, 1602 (1970).
70. Ю. В. Яблоков, В. А. Гапоненко, Л. В. Мосина, В. А. Коган, Т. А. Жученко, *Ж. структ. химии*, **14**, 216 (1973).
71. J. O. Miners, E. Sinn, R. B. Coles, C. M. Harris, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, 1149.
72. Л. В. Мосина, Ю. В. Яблоков, Т. Ф. Мамихина, Е. Г. Рухадзе, *ДАН СССР*, **228**, 884 (1976).
73. Y. Muto, M. Kato, H. B. Jonassen, L. C. Cusachs, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 417 (1969).
74. M. Kato, Y. Muto, H. B. Jonassen, Там же, **40**, 1738 (1967).
75. M. Kato, Y. Muto, H. B. Jonassen, K. Imai, K. Katsuki, S. Ikegami, Там же, **42**, 2555 (1969).
76. Y. Muto, M. Kato, T. Tokii, K. Imai, H. B. Jonassen, Там же, **43**, 3962 (1970).
77. M. Kato, K. Imai, Y. Muto, T. Tokii, H. B. Jonassen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 109 (1973).
78. C. A. Bear, J. M. Waters, T. N. Waters, *J. Chem. Soc., D*, 1971, 703.
79. G. M. W. Milburn, M. R. Truter, B. L. Vickery, *Chem Commun.*, 1968, 1188.
80. E. Sinn, W. T. Robinson, Там же, 1972, 359.
81. R. M. Countryman, W. T. Robinson, E. Sinn, *Inorg. Chem.*, **13**, 2013 (1974).
82. J. A. Bertrand, T. D. Black, P. G. Eller, F. T. Helm, R. Mahmood, Там же, **15**, 2965 (1976).
83. В. А. Коган, В. П. Соколов, С. Г. Кочин, *Ж. общ. химии*, **36**, 1857 (1966).
84. В. Т. Панюшкин, В. П. Курбатов, А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, В. И. Минкин, К. Н. Коваленко, *Ж. неорг. химии*, **12**, 819 (1967).
85. В. А. Коган, В. П. Соколов, О. А. Осипов, В. Н. Евреев, Там же, **15**, 1518 (1970).
86. В. А. Коган, В. В. Кузнецов, О. А. Осипов, В. П. Григорьев, А. С. Бурлов, С. С. Кучеренко, В. П. Соколов, А. В. Наумов, *Ж. общ. химии*, **44**, 713 (1974).
87. J. O. Miners, E. Sinn, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 1457 (1973).
88. T. Tokii, Y. Muto, M. Kato, K. Imai, H. B. Jonassen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 1539 (1973).
89. J. A. Bertrand, J. A. Kelley, J. L. Breece, *Inorg. Chim. Acta*, **3**, 247 (1969).
90. J. A. Bertrand, J. A. Kelley, J. L. Breece, Там же, **4**, 247 (1970).
91. E. Sinn, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **5**, 193 (1969).
92. R. Robson, Там же, **6**, 125 (1970).
93. H. Okawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 3019 (1970).
94. R. Robson, *Austral. J. Chem.*, **23**, 2217 (1970).
95. W. D. McFadyen, R. Robson, H. Schaap, *Inorg. Chem.*, **11**, 1777 (1972).
96. N. H. Pilkington, R. Robson, *Austral. J. Chem.*, **23**, 2225 (1970).
97. F. Hoskins, R. Robson, D. Vince, *Chem. Commun.*, 1973, 392.
98. H. Okawa, I. Ando, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**, 3041 (1974).
99. M. Tanaka, H. Okawa, T. Tamura, S. Kida, Там же, **47**, 1669 (1974).
100. H. Okawa, M. Honda, S. Kida, *Chem. Letters*, 1972, 1027.
101. H. Okawa, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 1172 (1971).
102. H. Okawa, S. Kida, Там же, **45**, 1759 (1972).

103. *H. Okawa, S. Kida, Y. Muto, T. Tokii*, Там же, 45, 2480 (1972).
104. *H. Okawa, T. Tokii, Y. Nonaka, Y. Muto, S. Kida*, Там же, 46, 1462 (1973).
105. *T. Ichinose, Y. Nashida, H. Okawa, S. Kida*, Там же, 47, 3045 (1974).
106. *H. Okawa, T. Tokii, Y. Muto, S. Kida*, Там же, 46, 2464 (1973).
107. *M. Tanaka, H. Okawa, I. Hanaoka, S. Kida*, Chem. Letters, 1974, 71.
108. *H. Okawa, M. Tanaka, S. Kida*, Там же, 1974, 987.
109. *M. Vidali, P. Vigato, U. Casello*, Inorg. Chim. Acta, 17, 5 (1976).
110. *B. F. Hoskins, G. A. Williams*, Austral. J. Chem., 28, 2593 (1975).
111. *B. F. Hoskins, G. A. Williams*, Там же, 28, 2607 (1975).
112. *H. Okawa, Y. Nisida, M. Tanaka, S. Kida*, Bull. Chem. Soc. Japan, 50, 127 (1977).

Ростовский госуниверситет,
Московский физико-технический
институт
