

УДК 546.4/9 : 547.491.5

## СЕЛЕНОЦИАНАТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Скопенко В. В., Цинцадзе Г. В., Иванова Е. И.

Представлен обзор литературных данных о реакциях комплексообразования с участием SeCN-групп в водных и неводных растворах. Описаны синтез и свойства координационных сelenоцианатных соединений металлов. Библиография — 156 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	40
II. Изучение сelenоцианатных комплексов в растворах . . . . .	40
III. Сelenоцианатные соединения, содержащие лиганды с донорно-активным азотом . . . . .	40
IV. Разнолигандные соединения, включающие лиганды с донорно-активным кислородом . . . . .	47
V. Координационные сelenоцианаты ацидотипа . . . . .	49
VI. Соединения, содержащие связи металл — фосфор, металл — углерод и некоторые другие . . . . .	52

## I. ВВЕДЕНИЕ

Сравнительно недавно сelenоцианатные соединения были практически не исследованы. Наиболее интенсивно этот класс соединений изучается в последние годы. Учитывая возросший интерес к реакциям комплексообразования с участием SeCN-групп, мы попытались обобщить литературные сведения о сelenоцианатах за 1970—1979 гг. Более ранним работам посвящены обзоры [1—5].

## II. ИЗУЧЕНИЕ СЕЛЕНОЦИАНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРАХ

Поскольку SeCN-группы в водных растворах в присутствии большинства ионов металлов разлагаются [1], сelenоцианатные комплексы изучены преимущественно в неводных средах (табл. 1). Разумеется, природа растворителя оказывает существенное влияние на прочность и состав комплексов. При этом, как правило, наиболее устойчивые сelenоцианатные комплексы образуются в ацетоне. Например, в ацетоновом растворе доказано образование довольно прочных комплексов молибдена  $\text{MoO}_{5-n}(\text{NCSe})_n$  и  $\text{MoO}(\text{NCSe})_5^{2-}$  ( $\text{X}=\text{Cl}$  [17] или  $\text{Br}$  [22],  $n=1-4$ ) и вольфрама  $[\text{WCl}_{5-n}(\text{NCSe})_n]$  ( $n=1-5$ ) [23]. В других неводных растворителях SeCN-группы в присутствии галогенидов молибдена и вольфрама довольно быстро разлагаются.

Как видно из табл. 1, наиболее прочные комплексы среди изученных в водных растворах образует ртуть. Не удивительно поэтому, что окись ртути легко растворяется в растворах сelenоцианата калия [24]. При  $25^\circ$  тепловой эффект растворения красной  $\text{HgO}$  в 1M растворе  $\text{KNCSe}$  равен —103 кДж/моль [24].

## III. СЕЛЕНОЦИАНАТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ЛИГАНДЫ С ДОНОРНО-АКТИВНЫМ АЗОТОМ

В присутствии аминов устойчивость SeCN-групп резко возрастает. Этим объясняется тот факт, что среди изученных сelenоцианатных соединений наиболее многочисленными являются аминоселеноцианаты.

При насыщении пиридина сelenоцианатом свинца (при  $80-90^\circ$ ) с последующим охлаждением смеси получены светло-желтые кристаллы  $\text{PbPy}_2(\text{NCSe})_2$ , содержащие мостиковые SeCN-группы [25]. Исследо-

ТАБЛИЦА 1

## Константы устойчивости сelenоцианатных комплексов в растворе \*

Комплекс	<i>t</i> , °C	$\mu$	Метод **	$\lg \beta_i$	Ссылки
Растворитель — $H_2O$					
$Hg(SeCN)_2$	25	0,3	ПГ	21,40	[6]
$Hg(SeCN)_3^-$	25	0,3	ПГ	25,60	[6]
$Hg(SeCN)Thio^+$	25	1,0	СФ	27,61	[7]
$Hg(SeCN)_2(Thio)_2$	25	1,0	СФ	28,51	[7]
$Hg(SeCN)_3Thio^-$	25	1,0	СФ	29,15	[7]
$Cd(SeCN)^+$	25	1,0	ПМ	1,47	[8]
$Cd(SeCN)^+$	25	1,0	ПМ	1,98	[9]
$Cd(SeCN)_3^-$	25	1,0	ПМ	2,84	[8]
$Cd(SeCN)_4^{2-}$	25	1,0	ПМ	4,04	[8]
$Zn(NCSe)^+$	25	1,0	ПМ	0,44	[8]
$Zn(NCSe)_2$	25	1,0	ПМ	0,64	[8]
$Ni(NCSe)^+$	25	переменная	ПМ	1,66	[9]
$Ni(NCSe)^+$	25	1,0	СФ	0,99	[10]
$Co(NCSe)^+$	25	1,0	ПМ	1,49	[9]
$Tl(NCSe)_2^-$	20	1,0	ПМ	1,7	[11]
$Tl(NCSe)_2^{2-}$	27	2,0	ПГ	0,88	[12]
$Tl(NCSe)_3^{2-}$	20	1,0	ПМ	1,55	[11]
$Tl(NCSe)_3^{2-}$	27	2,0	ПГ	1,24	[12]
$Tl(NCSe)_3^{2-} ***$	20	2,0	ПМ	2,08	[11]
Растворитель — ДМФА					
$Zn(NCSe)^+$	20	1,0	ПМ	2,60	[13]
$Zn(NCSe)_2$	20	1,0	ПМ	4,30	[13]
$Zn(NCSe)_3^-$	20	1,0	ПМ	4,90	[13]
$Cd(SeCN)^+$	25	1,0	ПМ	2,50	[13]
$Cd(SeCN)_2$	25	1,0	ПМ	4,04	[13]
$Cd(SeCN)_3^-$	25	1,0	ПМ	5,28	[13]
$Cd(SeCN)_4^{2-}$	25	1,0	ПМ	6,00	[13]
$In(NCSe)^{2+}$	25	1,0	ПМ	7,00	[14]
$In(NCSe)_2^{2+}$	25	1,0	ПМ	8,75	[14]
$In(NCSe)_3$	25	1,0	ПМ	10,49	[14]
$Tl(NCSe)_2^-$	20	1,7	ПМ	1,25	[14]
$UO_2(NCSe)^+$	комн.	переменная	СФ	2,11	[15]
$V(NCSe)^{2+}$	комн.	переменная	СФ	1,45	[16]
$MoOCl_3(NCSe)^-$	комн.	переменная	СФ	2,70	[17]
$Hf(HCSe)_6^{2-}$	комн.	переменная	СФ	7,89	[18]
$Zr(NCSe)_6^{2-}$	комн.	переменная	СФ	8,11	[18]
Растворитель — ДМСО					
$In(NCSe)^{2+}$	25	1,0	ПМ	5,32	[14]
$In(NCSe)_2^{2+}$	25	1,0	ПМ	5,87	[14]
$Bi(NCSe)^{2+}$	комн.	переменная	СФ	1,45	[19]
$Bi(NCSe)_2^{2+}$	комн.	переменная	СФ	2,28	[19]
$Co(NCSe)^+$	комн.	переменная	СФ	1,74	[20]
$Ni(NCSe)^+$	комн.	переменная	СФ	2,44	[20]
$UO_2(NCSe)^+$	комн.	переменная	СФ	2,04	[15]
Растворитель — ацетон					
$Zn(NCSe)_4^{2-}$	комн.	переменная	СФ	11,85	[13]
$In(NCSe)_6^{3-}$	комн.	переменная	СФ	25,46	[14]
$Bi(NCSe)_6^{3-}$	комн.	переменная	СФ	14,00	[19]
$Cd(NCSe)^+$	25	1,0	ПМ	10,40	[13]
$Cd(NCSe)_2$	25	1,0	ПМ	12,28	[13]
$Cd(NCSe)_3^-$	25	1,0	ПМ	14,60	[13]
$Cd(NCSe)_4^{2-}$	25	1,0	ПМ	15,76	[13]
$In(NCSe)_6^{3-}$	25	1,0	ПМ	24,49	[14]
$Mn(NCSe)^+$	комн.	переменная	СФ	2,61	[21]
$Mn(NCSe)_2$	комн.	переменная	СФ	5,00	[21]
$Mn(NCSe)_3^-$	комн.	переменная	СФ	6,65	[21]
$Mn(NCSe)_4^{2-}$	комн.	переменная	СФ	7,86	[21]
$Ni(NCSe)^+$	комн.	переменная	СФ	3,84	[21]
$Ni(NCSe)_2$	комн.	переменная	СФ	7,23	[21]
$Ni(NCSe)_3^-$	комн.	переменная	СФ	10,32	[21]
$Ni(NCSe)_4^{2-}$	комн.	переменная	СФ	13,25	[21]

ТАБЛИЦА 1 (ПРОДОЛЖЕНИЕ)

Комплекс	<i>t</i> , °C	$\mu$	Метод **	$\lg \beta_i$	Ссылки
$Zn(NCSe)^+$	20	1,0	ПМ	7,30	[13]
$Zn(NCSe)_2$	20	1,0	ПМ	9,40	[13]
$Zn(NCSe)_3^-$	20	1,0	ПМ	10,78	[13]
$Zn(NCSe)_4^{2-}$	20	1,0	ПМ	12,25	[13]
$UO_2(NCSe)^+$	комн.	переменная	СФ	3,79	[15]
$V(NCSe)^{2+}$	комн.	переменная	СФ	2,74	[16]
$V(NCSe)_2^+$	комн.	переменная	СФ	5,92	[16]
Растворитель — $CH_3CN$					
$Bi(NCSe)_6^{3-}$	комн.	переменная	СФ	12,09	[19]
$Cd(NCSe)^+$	25	1,0	ПМ	10,41	[13]
$Cd(NCSe)_2$	25	1,0	ПМ	12,29	[13]
$Cd(NCSe)_3^-$	25	1,0	ПМ	14,62	[13]
$Cd(NCSe)_4^{2-}$	25	1,0	ПМ	15,78	[13]
$In(NCSe)_6^{3-}$	25	1,0	СФ	24,52	[14]
$Mn(NCSe)^+$	комн.	переменная	СФ	2,62	[21]
$Mn(NCSe)_2$	комн.	переменная	СФ	5,00	[21]
$Mn(NCSe)_3^-$	комн.	переменная	СФ	6,66	[21]
$Mn(NCSe)_4^{2-}$	комн.	переменная	СФ	7,87	[21]
$Ni(NCSe)^+$	комн.	переменная	СФ	3,85	[21]
$Ni(NCSe)_2$	комн.	переменная	ПМ	7,24	[21]
$Ni(NCSe)_3^-$	комн.	переменная	ПМ	10,33	[21]
$Ni(NCSe)_4^{2-}$	комн.	переменная	ПМ	13,27	[21]
$Zn(NCSe)^+$	20	1,0	ПМ	7,31	[13]
$Zn(NCSe)_2$	20	1,0	СФ	9,41	[13]
$Zn(NCSe)_3^-$	20	1,0	СФ	10,79	[13]
$Zn(NCSe)_4^{2-}$	20	1,0	СФ	12,26	[13]
$UO_2(NCSe)^+$	комн.	переменная	СФ	3,80	[15]
$V(NCSe)^{2+}$	комн.	переменная	СФ	2,75	[16]
$V(NCSe)_2^+$	комн.	переменная	ПМ	5,93	[16]

\* В табл. 1 и далее приняты следующие сокращения: Thio — тиомочевина; ДМФА — N, N-диметилформамид; ДМСО — диметилсульфоксид;  $\mu$  — полярная слоя.

\*\* Обозначения: ПГ — полярография, СФ — спектрофотометрия, ПМ — потенциометрия.

\*\*\* С добавкой 50 об. % ацетона.

ваны свойства описанных ранее [1] октаэдрических соединений  $MPy_4(NCSe)_2$  ( $M = Mn, Co, Ni$ ) [26] и  $MPy_2(NCSe)_2$  ( $M = Mn, Co, Ni$ ) [27]. В случае  $MPy_2(NCSe)_2$  октаэдрическая конфигурация достигается за счет мостиковой функции  $SeCN$ -групп.

Взаимодействием  $Co(NCS)_2$  с  $KNCSe$  в смеси ацетон — диоксан с последующим выдерживанием реакционной смеси в вакуум-эксикаторе над хлоридом кальция, пропитанным пиридином, получен  $[Co(NCSe) \cdot (NCS)Py_2]$  [28]. При обработке  $[HIr(pip)_4Cl]Cl$  (pip — пиридин) насыщенным водным раствором  $KNCSe$  выделен *транс*- $[HIr(pip)_4 \cdot NCSe]NCSe$  [29]. Соединение диамагнитно; хотя для ирида характерно образование связи Ir— $SeCN$ , в полученном соединении присутствуют ионые и координированные через азот  $NCSe$ -группы.

Синтезировано соединение  $K[CuR_2SeCN]$ , где R — остаток пиридин-2-карбоновой кислоты, в котором атомы меди имеют октаэдрическое окружение, а  $SeCN$ -группы связаны с медью слабыми связями через селен [30].

В последние годы преимущественно из неводных растворов выделено и изучено довольно много соединений, содержащих 2,2'-дипиридинил(dipy) и 1,10-фенантролин (phen) (табл. 2) [31—46]. Получено соединение  $[Fe_3(dipy)_2(NCSe)_6]$  [47]. Его магнитный момент при 294 К равен 3,24  $\mu_B$ . Кристаллы обладают ромбической решеткой с параметрами  $a = 21,77 \pm 0,05$ ;  $b = 25,33 \pm 0,05$ ;  $c = 13,88 \pm 0,04$  Å;  $D_m = 1,66 \pm 0,03$  г/см<sup>3</sup>; вероятная пространственная группа  $P_{mn\bar{b}}$  [47].

Из водных и водно-ацетоновых растворов выделены  $Cu(dipy) \cdot (NCSe)_2$ ,  $Cu(phen) (NCSe)_2$ , а также  $Cu(dipy)_2 (NCSe)_2$  [35]. В первых двух соединениях октаэдрическая конфигурация меди осуществляется

Основные колебательные частоты SeCN-групп, см<sup>-1</sup> \*

Соединение	$\nu$ (C N)	$\nu$ (CSe)	$\delta$ (SeCN)	Тип координации SeCN-групп	Ссылки
Ba(dipy) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	2085	575	420	Ba—NCSe	[31]
Ba(phen) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	2090	575	412	Ba—NCSe	[31]
Ba(phen) <sub>3</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	2065	552	—	SeCN <sup>-</sup>	[31]
Ca(dipy) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	2080, 2090	588	433	Ca—NCSe	[31]
Ca(phen) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	2075	587	—	Ca—NCSe	[31]
Cd(CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	2090	580	410	Cd—NCSe	[32]
Cd(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	2105	585	405	Cd—NCSe	[32]
Cd(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	2090	577	407	Cd—NCSe	[32]
Cd(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	2085	—	407	Cd—NCSe	[32]
Cd(MBia) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	2102	—	—	Cd—NCSe	[33]
Cd(MBia) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	2112, 2125	—	—	Cd—NCSe—Cd	[33]
Cd(DMBia) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	2096, 2112, 2130	—	—	Cd—NCSe—Cd	[33]
CdQ <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	2107, 2120	565	407	Cd—NCSe—Cd	[34]
CdQ(NCSe) <sub>2</sub>	2114,	630,	—	Cd—NCSe—Cd	[34]
CdZ <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	2125, 2135	565	—	Cd—NCSe—Cd	[34]
2102,	588	425	—	Cd—NCSe—Cd	[34]
Cuphen(NCSe) <sub>2</sub>	2125, 2135	—	—	Cu—NCSe—Cu	[35]
Cudipy(NCSe) <sub>2</sub>	2110	—	415	Cu—NCSe—Cu	[35]
Cu(dipy) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	2096, 2117	—	432	Cu—NCSe; SeCN <sup>-</sup>	[35]
2062,	—	443	—	Cu—NCSe; SeCN <sup>-</sup>	[35]
Cu(CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	2073, 2113	—	—	Cu—NCSe—Cu	[35]
Ga(phen) <sub>3</sub> (NCSe) <sub>3</sub>	2115	—	—	SeCN <sup>-</sup>	[36]
Ga(dipy) <sub>3</sub> (NCSe) <sub>3</sub>	2060	—	—	SeCN <sup>-</sup>	[36]
Ga(Urt) <sub>3</sub> (NCSe) <sub>3</sub>	2060	—	—	SeCN <sup>-</sup>	[36]
Hf(dipy) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>4</sub>	2082, 2070	643	—	Ga—NCSe	[37]
Hf(phen) <sub>3</sub> (NCSe) <sub>4</sub>	2015	—	—	Hf—NCSe	[38]
In(phen) <sub>3</sub> (NCSe) <sub>3</sub>	2015, 2060	—	—	Hf—NCSe	[38]
[Hf(pip) <sub>4</sub> ]NCSe	2050	—	—	SeCN <sup>-</sup>	[36]
Ln(Urt) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>3</sub> ·nCH <sub>3</sub> OH	2080, 2050	643, 641	483	Ir—NCSe, SeCN <sup>-</sup>	[29]
2068— —2092	—	—	—	Ln—NCSe	[39]
(Ln=Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Lu)	—	—	—	Ln—NCSe	[39—41]
Ln(dipy) <sub>3</sub> (NCSe) <sub>3</sub>	2035— —2085	—	—	Ln—NCSe	[39—41]
(Ln=Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Ga)	—	—	—	Ln—NCSe	[39—41]
Ln(dipy) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>3</sub> ·2CH <sub>3</sub> OH	2033— —2093	—	—	Ln—NCSe	[39—41]
(Ln=Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Lu)	—	—	—	Ln—NCSe	[39—41]
Ln(phen) <sub>3</sub> (NCSe) <sub>3</sub> (Ln=Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Lu)	2040— —2060	—	—	Ln—NCSe	[39—41]
Mg(dipy) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	2075	630	—	Mg—NCSe	[31]
Mg(phen) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	2076	625	—	Mg—NCSe	[31]
Mn(phen) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	2062, 2065	620	433	Mn—NCSe	[42]
Nb(dipy) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>4</sub>	2050, 2025	698	468	Nb—NCSe	[43]
Nb(DMDipy) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>4</sub>	2040, 2055, 2085	695	450	Nb—NCSe	[43]
Ni(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	2085, 2110	>580	425	Ni—NCSe	[44]
[Ni{(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> dien}NCSe]Ph <sub>4</sub> B	2094	—	420	Ni—NCSe	[45]
Ni(CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	2100	>580	423	Ni—NCSe	[44]
Ni(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	2095	>580	426	Ni—NCSe	[44]
Sr(dipy) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	2075, 2125	568, 580	—	Sr—NCSe	[31]
Sr(phen) <sub>3</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	2060	552	—	SeCN <sup>-</sup>	[31]
Ta(dipy)(NCSe) <sub>5</sub>	1930	697	465	Ta—NCSe	[43]
UO <sub>2</sub> (dipy) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	2048	—	—	U—NCSe, SeCN <sup>-</sup>	[46]
UO <sub>2</sub> (phen) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	2051	—	—	U—NCSe, SeCN <sup>-</sup>	[46]
ZnQ <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	2095	680	—	Zn—NCSe	[34]
ZnZ <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	2095, 2108	675	—	Zn—NCSe	[34]
Zr(dipy) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>4</sub>	2010	—	—	Zr—NCSe	[38]
Zr(phen) <sub>3</sub> (NCSe) <sub>4</sub>	2060, 2090	—	—	Zr—NCSe, SeCN <sup>-</sup>	[38]

\* В табл. 2 приняты следующие сокращения: Q—бензоксазол; Z—2-метилбензоксазол; Bia—бензимидазол; MBia и DMBia—метилбензимидазол и диметилбензимидазол соответственно; Urt—уротропин; dien—дигидрофлорантин; DM dipr—4,4'-диметилен-2,2'-дипирролидил.

за счет мостиковых SeCN-групп. Судя по данным ЭПР [35], в соединении  $\text{Cu}(\text{dipy})_2(\text{NCSe})_2$  медь имеет координационное число 5. Получен также комплекс  $\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2$ , изоструктурный соответствующему тиоцианату. Соединение содержит изоселеноцианатогруппы. Магнитный момент его равен  $5,98 \mu_\text{B}$  [42] при  $24^\circ$ .

Из ацетонитрильных растворов выделены изоселеноцианатные соединения  $\text{Nb}(\text{dipy})_2(\text{NCSe})_4$  и  $\text{Nb}(\text{DMdipy})_2(\text{NCSe})_4$ , где DMdipy — 4,4'-диметил-2,2'-дипиридинил, а из дихлорметана получено  $\text{Ta}(\text{dipy})(\text{NCSe})_5$  [43]. Взаимодействием растворов, содержащих  $\text{Co}(\text{NCSe})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NCSe})_2$  и 2,2'-дипиридинил, получено соединение  $[\text{Co}(\text{dipy})_3][\text{Zn}(\text{NCSe})_4(\text{dipy})]$ , магнитный момент которого равен  $5,31 \mu_\text{B}$  [48]. Из неводных растворов удалось выделить ряд соединений лантанидов, содержащих уротропин (табл. 2).

Описаны также соединения  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SeCN}]X_2$ , где  $\text{X}=\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  [49]. Достаточно устойчивыми на воздухе оказались соединения цинка и кадмия, включающие бензимидазол и его производные [33].

Взаимодействием спиртовых растворов  $\text{M}(\text{NCSe})_2$  ( $\text{M}=\text{Co, Ni, Cu}$ ) с 1,1,7,7-тетраэтилдиэтилентриамином  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{dien}$  и диэтилентриамином ( $\text{R}$ ) выделены  $[\text{M}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{dien}](\text{NCSe})_2$  ( $\text{M}=\text{Co, Ni}$ ) и  $[\text{CuR}_2](\text{NCSe})_2$ . Во всех соединениях связь NCSe-групп с центральным атомом осуществляется через азот [45].

При  $25^\circ$  в метаноле исследована кинетика замещения на метанол SeCN-лигандов в  $[\text{Pd}\{(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{dien}\}\text{SeCN}]^+$  и влияние ионов  $\text{Hg}^{2+}$  на скорость процесса. Установлено, что если SeCN-группа связана с атомом палладия через селен, то скорость замещения пропорциональна концентрации  $\text{Hg}^{(II)}$ , в противном случае скорость от  $[\text{Hg}^{(II)}]$  не зависит [50].

Описан синтез тетрагонально-бициркулярных соединений  $[\text{Cu}\cdot(\text{Pn})_2(\text{SeCN})]\text{NO}_3$ ,  $[\text{Cu}(\text{dien})_2(\text{SeCN})]\text{NO}_3$ , где Pn — пропилендиамин, dien — диэтилендиамин [51];  $[\text{Cu}(\text{DBen})_2(\text{NCSe})\text{X}]$ , где  $\text{X}=\text{ClO}_4^-$  или  $\text{NO}_3^-$ , DBen — N, N' — дibenзилэтилендиамин [52]. В  $[\text{Cu}\{(\text{C}_2\text{H}_5)_4\cdot\text{dien}\}\text{NCSe}](\text{BPh}_4)$  атом меди имеет плоскостное квадратное окружение [45].

Из этанольных растворов удалось выделить октаэдрические изоселеноцианатные комплексы никеля  $\text{Ni}(\text{R}-\text{NH}_2)_4(\text{NCSe})_2$  и  $[\text{NiL}(\text{NCSe})]\cdot\text{NCSe}$ , где  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ , L — тетраэтилленпентамин [44]. Интересно отметить, что в присутствии пиперидина Ni (II) может образовывать не только октаэдрические  $[\text{Ni}(\text{pip})_4(\text{NCSe})_2]$ , но и пентакоординационные соединения  $[\text{Ni}(\text{pip})_3(\text{NCSe})_2]$  [26].

Получен ряд соединений Ni (II) и Co (II) с *n*- и *m*-фенилендиамином (phen) [53]. В соединениях  $\text{Co}(\text{m-phen})_2(\text{NCSe})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{m-phen})_2(\text{NCSe})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{m-phen})(\text{NCSe})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{p-phen})(\text{NCSe})_2$  и  $\text{Co}(\text{p-phen})(\text{NCSe})_2$  присутствуют мостиковые SeCN-группы. На основании величин эффективных магнитных моментов всем комплексам Ni (II) приписано октаэдрическое строение [53].

Исследованы магнитные свойства, ЭПР-, ИК- и электронные спектры комплексов  $[\text{ML}_2(\text{NCSe})_2](\text{BPh}_4)_2$ , где  $\text{M}=\text{Ni, Cu}$ , а L — 2,2',2"-триаминотриэтиламин. Установлено, что комплексы никеля имеют димерную структуру с октаэдрической координацией за счет мостиковых SeCN-групп, комплексы же меди имеют тетрагонально-бициркулярное строение [54].

Изучены селеноцианатные комплексы Cu (II) с производными дигуанида (L) состава  $[\text{CuL}_2](\text{NCSe})_2$ , в которых, судя по данным ИК-спектров поглощения, NCSe-группы имеют ионный характер; в соединении же состава  $\text{CuL}(\text{SeCN})_2$  имеет место связь Cu—SeCN [55].

Взаимодействием нитратов никеля и меди с бензилэтилендиамином (Ben) в этаноле с последующей обработкой образующегося продукта селеноцианатом калия выделены  $\text{Cu}(\text{Ben})_2(\text{SeCN})(\text{NO}_3)$ ,  $\text{Ni}(\text{Ben})_2\cdot(\text{SeCN})(\text{NO}_3)$ , а с N,N'-дibenзилэтилендиамином (DBen) —  $\text{Ni}\cdot(\text{DBen})_2(\text{NCSe})_2$  и  $\text{Co}(\text{DBen})_2(\text{NCSe})_2$ . Показано, что последние два комплекса октаэдрические, а  $\text{Cu}(\text{Ben})_2(\text{SeCN})(\text{NO}_3)$  и  $\text{Ni}(\text{Ben})_2\cdot$

· (SeCN) (NO<sub>3</sub>) — тетраэдрические [56]. В соединении Cu(Ben)<sub>2</sub> · (SeCN) (NO<sub>3</sub>) обнаружены мостиковые SeCN-группы, остальные комплексы содержат изоселеноцианатогруппы [56].

К изоселеноцианатам можно отнести комплексы никеля и кобальта с некоторыми диаминами: ML<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>, где L = NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, o-(NH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, этилендиамин (En) [57]. При взаимодействии горячих растворов M(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) в этаноле с LiNCSe в присутствии 2,3,5,6-тетракис-(6-метил-2-пиридин) пиразина (L) получены изоселеноцианатные соединения ML(NCSe)<sub>2</sub> [58]. Из водных растворов выделен ряд комплексов с дигидразинфталазином (Dhf): [Cu<sub>2</sub>(Dhf) · · (SeCN)<sub>2</sub>] · 4H<sub>2</sub>O, [M(Dhf) (SeCN)<sub>2</sub>] · 2H<sub>2</sub>O (M = Zn, Co, Ni), [M(Dhf) · · (SeCN)<sub>2</sub>] (M = Cd, Mn) [59]. Комплекс меди диамагнитен, в нем органический лиганд имеет мостиковую функцию и бидентатен, т. е. координационное число меди равно 4. В остальных соединениях дигидразинфталазин тетрадентатен и координационное число металла равно 6 [59].

Взаимодействием ацетата Co (II) с 2-пиридинкарбоксальдегидом и бис-(3,3'-аминопропил) амином в присутствии триэтилортормиата в атмосфере азота с последующим прибавлением KNCSe получен [CoL · · (NCSe)] NCSe, где L — соответствующее основание Шиффа [60]. Описан ряд соединений кобальта состава Co(NCSe)<sub>2</sub> · nA, где A — диаминодифенил и его производные. Все они являются высокоспиновыми соединениями, в которых атом кобальта имеет гексакоординационное окружение [61]. В соединениях NiL<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>, где L = 3,3'-бис(амино-пропил)эфир, присутствуют изоселеноцианатогруппы, а анион никеля имеет псевдооктаэдрическое окружение [62].

Из ацетонового раствора выделены соединения Mn (II), Co (II), цинка и кадмия, содержащие N,N-диэтиламид никотиновой кислоты (DENA): [Ni(DENA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>] · 2H<sub>2</sub>O [63], [Cd(DENA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>] [64], [Zn(DENA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [65], Mn(DENA)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>, [Co(DENA)<sub>2</sub> · · (NCSe)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] и [Co(DENA)<sub>4</sub>(NCSe)<sub>2</sub>] [66]. В работе [67] изучено состояние комплексов двухвалентных марганца, кобальта, никеля, цинка, меди с диэтилникотинамидом, никотинамидом, ацетамидом, пропионамидом в водном растворе и в органических растворителях. Для кадмия получено также соединение с амидом никотиновой кислоты Cd(ANK) (NCSe)<sub>2</sub>. Координация амида никотиновой кислоты в этом соединении происходит через гетероатом азота, а NCSe-группы координированы через азот [68].

Описан синтез аналогов витамина B<sub>12</sub> вида Co(NCSe) (OH)<sub>2</sub>R, где R — производные пурина или пиримидина [69].

Синтезированы селеноцианаты марганца с o,o'--, m,m'-, n,n'-диаминодифенилом (Q) и с n,n'-диаминодифенилметаном (L) путем добавления к спиртовому раствору Mn(NCSe)<sub>2</sub> концентрированных растворов Q или L: Mn(o,o'-Q)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>; Mn(m,m'-Q)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>; Mn(n,n'-Q)<sub>3</sub> · · (NCSe)<sub>2</sub>; Mn(n,n'-L)<sub>3</sub>(NCSe)<sub>2</sub> [70]. На основании ИК-спектров поглощения и магнитных свойств сделан вывод, что атом марганца в комплексах имеет координационное число 6 [70].

Кипячением этанольного раствора Mn(NCSe)<sub>2</sub> с пиридином, β, γ-пицнолином, 3,5-лутидином, 4-этилиниридином, изохинолином получены MnL<sub>4</sub> · (NCSe)<sub>2</sub>. В соединениях присутствуют изоселеноцианатогруппы, а атом марганца имеет октаэдрическое окружение [71].

Взаимодействием селеноцианатов марганца, кобальта, никеля, цинка с бензоилгидразином (BH) в этаноле или ацетоне синтезированы комплексы M(BH)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>. Установлено, что соединения никеля и кобальта изоструктурны [72]. Из неводных сред выделены соединения CdL<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>, где L — бензоксазол и его производные [34]. Установлена изоструктурность соединений Zn(Ampy)<sub>2</sub>(NCX)<sub>2</sub> (X — O или Se, Ampy — 2-аминопиридин). В рассматриваемых соединениях цинк имеет тетраэдрическое окружение, причем часть молекул аминопиридина координируется цинком через азот аминогруппы, а часть — через азот

тетероцикла. NCSe-группы монодентатны и связаны с цинком через азот [73].

Синтезированы новые хелаты Co (III), включающие этилендиамино-бис-ацетилацетон (L), этил- или *n*-пропиламин (A) и SeCN-группы, вида  $[\text{CoLA}_2]\text{SeCN}$  [91].

Из водно-этанольных растворов выделены соединения Cu (II), содержащие этилендиамин (En):  $\text{CuEn}_2(\text{SeCN})\text{X}$ , где  $\text{X}=\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ . Координационный полиздр центрального атома представляет собой искаженную псевдоквадратную пирамиду или квадратную бипирамиду [75]. Взаимодействие  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  с L и KNCSe, где L —  $\beta$ -[пиридин-2-этил-] — [(пиридин-2)-метил]амин, в абсолютном метаноле в атмосфере азота получено соединение  $\text{CuL}(\text{NCSe})_2$ , где L выступает в качестве тридентатного лиганда [76].

При взаимодействии  $\text{CuLCl}_2$ , где L — 1,4-дифенил-2-тиоаммелин, с KNCSe в сухом N,N-диметилформамиде получено соединение  $\text{CuL}(\text{SeCN})_2$ , в котором координация SeCN-групп осуществляется через атом селена, а координация органического лиганда — через атомы азота и серы [77]. Из этанольных растворов получены тетраэдрические изоселеноцианаты с бензимидазолом и его производными:  $\text{Co}(\text{MBia})_2(\text{NCSe})_2$ ,  $\text{Co}(\text{DMBia})(\text{NCSe})_2$ ,  $\text{Co}(\text{Bia})(\text{NCSe})_2$ , в которых органический лиганд связан с металлом через атом азота в положении 3 имидазольного кольца [78].

В последнее время большое внимание уделяется изучению транс-диоксиминых Co(III) общего состава  $[\text{Co}(\text{HD})_2\text{L}(\text{SeCN})]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где HD — остаток диметилглиоксима, а L — 3-цианпиридин [79], 4-цианпиридин, пиридин, 4-аминопиридин [80], 2-аминопиридин [81],  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PPh}_2(n\text{-Bu})$ ,  $\text{PPh}_2\text{Me}$ ,  $\text{P}(n\text{-Bu})_3$ ,  $\text{P}(\text{OPh})_3$ ,  $\text{P}(\text{O}-n\text{-Bu})_3$ ,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ,  $\text{P}(\text{O}-\text{изо-Pr})_3$ , 4-ацетилпиридин [82], пиперидин, 3-хлорпиридин,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PrNH}_2$  [83]. Во всех этих соединениях связь SeCN-групп с центральным атомом осуществляется через селен. Установлено наличие антибактериальной активности и расширен антимикробный спектр действия диоксиминых этого типа (где L — различные сульфаниламиды [84, 85] и сульфанилпиридины [86—88]) по сравнению с исходными комплексами и сульфанилпиридинами.

Получены транс-[ $\text{Co}(\text{HDph})_2\text{LNCSe}\text{H}_2\text{O}$ , где HD — остаток дифенилглиоксима, а L — *n*-аминобензольсульфогуанидин [89], *n*-аминобензольсульфо-2-пиридин [88], сульфанил-4-пиридин [86]. Термическая устойчивость комплексов с последним лигандом зависит от природы ацидологанда X (Cl, Br, I, NCO, NCS, NCSe), достигая наибольшего значения у селеноцианатного комплекса [86].

В растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью, например в дихлорметане, образуются двуядерные комплексы вида транс-[ACo(HD)<sub>2</sub>—SeCN—Co(HD)<sub>2</sub>SeCN], где HD — остаток диметилглиоксима, A =  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PPh}_2(n\text{-Bu})$ ,  $\text{P}(\text{OPh})_3$ ,  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ; в этих комплексах концевые SeCN-группы координируются кобальтом через атом селена независимо от природы A [82]. Из хлороформа выделены мостиковые комплексы  $\{\text{RCo}(\text{HL})_2\}-\text{NCSe}-\{\text{Co}(\text{HL})_2\text{Q}\}$ , где R =  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CF}_3$ , Q — пиперидин [83].

Получены также  $[\text{Co}(\text{HL})_2\text{NO}_2\text{NCSe}]$ , где HL — остаток метилизопропилглиоксима [90], и новые хелаты Co(III):  $[\text{CoZQ}_2]\text{SeCN}(\text{H}_2\text{Z}$  — тетрадентатный лиганд, представляющий собой основание Шиффа из ацетилацетона и этилендиамина — этилендиамино-бис-ацетилацетон, а Q — амины:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ , *n*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHNH}_2$  [91]. Выделены плохо растворимая в воде и устойчивая к действию минеральных кислот комплексная кислота  $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCSe})_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$ , а также целый ряд ее солей (DH — остаток 1,2-циклогександиондиоксима) [92] и  $\text{H}[\text{Co}(\text{HL})_2(\text{NCSe})_2]$ , где HL — остаток диаминоглиоксима [93].

#### IV. РАЗНОЛИГАНДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, ВКЛЮЧАЮЩИЕ ЛИГАНДЫ С ДОНОРНО-АКТИВНЫМ КИСЛОРОДОМ

Большинство из рассматриваемых здесь соединений представлены в табл. 3. Во всех соединениях, включающих диметилсульфоксид (ДМСО), последний связан с центральным атомом через кислород. Способ же координации SeCN-групп зависит как от природы центрального атома, так и от состава комплекса (табл. 3). В изоструктурных комплексах  $M(\text{ДМСО})_4(\text{NCSe})_2$  ( $M=\text{Fe, Co, Mn, Ni}$ ) центральный

ТАБЛИЦА 3

Основные колебательные частоты SeCN-групп,  $\text{см}^{-1}$  \*

Соединение	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CSe})$	$\delta(\text{SeCN})$	Тип координации SeCN-групп	Ссылки
$\text{Bi}(\text{ДМСО})_6(\text{SeCN})_3$	2050, 2110	553	—	Bi—SeCN	[94]
$\text{Bi}(\text{ДМФА})_3(\text{SeCN})_3 \cdot 2\text{ДМФА}$	2110, 2123	545	—	Bi—SeCN	[94]
$\text{Bi}(\text{HMPT})_3(\text{NCSe})_3$	2100	640	—	Bi—NCSe	[95]
$\text{Cd}(\text{ДМСО})_2(\text{SeCN})_2$	2115, 2131	580	—	Cd—SeCN	[96]
$\text{Cd}(\text{HMPT})_3(\text{NCSe})_2$	2195, 2080	575	—	Cd—NCSe, Cd—SeCN—Cd	[97]
$\text{Co}(\text{ДМСО})_4(\text{NCSe})_2$	2095	610	—	Co—NCSe	[96]
$\text{Co}(\text{HMPT})_2(\text{NCSe})_2$	2082	650	425	Co—NCSe	[97]
$\text{Cr}(\text{HMPT})_3(\text{NCSe})_3$	2080, 2095, 2410	620	405, 442	Cr—NCSe	[95]
$\text{Fe}(\text{ДМСО})_4(\text{NCSe})_2$	2081, 2030	610	—	Fe—NCSe	[96]
$\text{GaA}_3(\text{NCSe})_3$	2070	625	—	Ga—NCSe	[36]
$\text{GaD}(\text{NCSe})_3$	2062, 2082, 2100	620	—	Ga—NCSe	[36]
$\text{Ga}\{\text{OP}(\text{C}_8\text{H}_7)_3\}_3(\text{NCSe})_3$	2070, 2170	650	432	Ga—NCSe	[37]
		617			
$\text{Ga}\{\text{OPPh}_3\}_3(\text{NCSe})_3$	2070, 2055	618	—	Ga—NCSe	[37]
$\text{In}(\text{ДМФА})_3(\text{NCSe})_3$	2070	618	—	In—NCSe	[36]
$\text{In}(\text{ДМСО})_3(\text{NCSe})_3$	2065, 2080	615	—	In—NCSe	[36]
$\text{In}(\text{HMPT})_3(\text{NCSe})_3$	2073, 2095	650	432	In—NCSe	[95]
$\text{La}(\text{HMPT})_3(\text{NCSe})_3$	2070	605	426	La—NCSe	[95]
$\text{LnD}_2(\text{NCSe})_3$ ( $\text{Ln}=\text{Ce, La, Lu, Nd}$ )	2050—2060	—	—	Ln—NCSe	[39]
$\text{LnD}_3(\text{NCSe})_3$	2060—2080	—	—	Ln—NCSe	[39]
( $\text{Ln}=\text{Ce, Pr, Eu, La, Lu, Gd, Nd, Sm}$ )					
$\text{LnD}_4(\text{NCSe})_3$ ( $\text{Ln}=\text{La, Ce, Pr, Nd, Lu}$ )	2060—2065	—	—	SeCN—	[39]
$\text{Ln}(\text{HMPT})_5(\text{NCSe})_3$ ( $\text{Ln}=\text{Ce, Pr, Nd}$ )	2070—2080	605—610	~430	Ln—NCSe	[98]
$\text{Ln}(\text{HMPT})_4(\text{NCSe})_3$ ( $\text{Ln}=\text{La, Sm—Lu}$ )	2050—2090	~615	~440	Ln—NCSe	[93, 95]
$\text{Mn}(\text{ДМСО})_4(\text{NCSe})_2$	2075	610	—	Mn—NCSe	[96]
$\text{Mn}(\text{HMPT})_2(\text{NCSe})_2$	2065	645, 655	426, 420	Mn—NCSe	[97]
$\text{Ni}(\text{ДМСО})_4(\text{NCSe})_2$	2098	618	—	Ni—NCSe	[96]
$\text{Ni}(\text{HMPT})_2(\text{NCSe})_2$	2138, 2110	620	—	Ni—NCSe—Ni; Ni—NCSe	[94]
$\text{Pb}(\text{ДМСО})_2(\text{NCSe})_2$	2096, 2141	543	403	Pb—NCSe—Pb	[25]
$\text{Sc}(\text{HMPT})_3(\text{NCSe})_3$	2060, 2085	650	440	Sc—NCSe	[95]
$\text{ScD}_3(\text{NCSe})_3$	2060	—	—	Sc—NCSe	[39]
$\text{ScD}_4(\text{NCSe})_3$	2052, 2062	—	—	SeCN—	[39]
$\text{UO}_2(\text{ДМСО})_3(\text{NCSe})_2$	2046, 2069	630	—	U—NCSe	[46]
$\text{UO}_2(\text{Diox})_3(\text{NCSe})_2$	2050	635	—	U—NCSe	[15]
$\text{UO}_2\text{D}_2(\text{NCSe})_2$	2060, 2070	—	—	U—NCSe	[46]
$\text{UO}_2\text{A}_3(\text{NCSe})_2$	2055	592	—	U—NCSe	[46]
$\text{VO}(\text{HMPT})_3(\text{NCSe})_2$	2100, 2110	—	—	V—NCSe	[99]
$\text{YD}_2(\text{NCSe})_3$	2065	—	—	Y—NCSe	[39]
$\text{YD}_3(\text{NCSe})_3$	2070, 2085	—	—	Y—NCSe	[39]
$\text{YD}_4(\text{NCSe})_3$	2065	—	—	SeCN—	[39]
$\text{Y}(\text{HMPT})_3(\text{NCSe})_3$	2050, 2060, 2070	635	436	Y—NCSe	[95]
$\text{Zn}(\text{HMPT})_2(\text{NCSe})_2$	2090	650	425	Zn—NCSe	[97]

\* В табл. 3 приняты следующие сокращения: А — антипригид; Д — дигидрипиримидин; HMPT — гексаметилфосфортиамид; Diox — 1,4-диксантан.

атом имеет октаэдрическую конфигурацию  $\text{Mo}_4\text{N}_2$ , вероятно, с *транс*-положением изоселеноцианатогрупп [96]. В соединении  $\text{Cd}(\text{ДМСО})_2 \cdot (\text{NCSe})_2$  атомы кадмия соединяются в бесконечные цепи мостиковыми  $\text{SeCN}$ -группами. Молекулы ДМСО дополняют полиэдр до октаэдра. Расстояния равны:  $\text{Cd—Se}$  2,773;  $\text{Cd—N}$  2,26;  $\text{Cd—O}$  2,30 Å; углы  $\text{SeCN}$  и  $\text{CdNC}$  равны 171,5 и 172,6° соответственно [100]. Аналогичное строение, по-видимому, имеет  $\text{Pb}(\text{ДМСО})_2(\text{NCSe})_2$  [25]. В  $\text{M}(\text{МФА})_4 \cdot (\text{NCSe})_2$  и  $\text{M}(\text{ДМАА})_4(\text{NCSe})_2$  ( $\text{M} = \text{Mn, Co, Ni, Zn}$ , МФА—N-метилформамид, ДМАА—N, N-диметилацетамид) связь  $\text{SeCN}$ -групп с центральным атомом осуществляется через азот, а связь органического лиганда — через кислород [73, 101, 102].

Структурное исследование кристаллов  $\text{Ni}(\text{ДМАА})_4(\text{NCSe})_2$  показало, что они относятся к моноклинной сингонии с параметрами решетки:  $a = 7,67$ ;  $b = 10,40$ ;  $c = 9,74$  Å;  $\gamma = 114^\circ$ . Кристаллы этого соединения изоструктурны кристаллам *транс*- $\text{Ni}(\text{ДМАА})_4(\text{NCSe})_2$ , в которых  $\text{SeCN}$ -группы связаны с никелем через азот, а молекулы ДМАА — через кислород [74].

Из спиртовых растворов, содержащих  $\text{Cd}(\text{SeCN})_2$  и ДМФА, выделено соединение  $\text{Cd}(\text{ДМФА})_2(\text{NCSe})_2$ . Оно содержит мостиковые  $\text{SeCN}$ -группы, а связь N,N-диметилформамида с кадмием происходит через кислород [103], как и в других соединениях, представленных в табл. 3. Известно большое число селеноцианатных соединений, содержащих антипирин А и диантамирилметан D (табл. 3). Во всех соединениях органический лиганд связан с центральным атомом через кислород, занимая при этом одно (антипирин) или два (диантамирилметан) координационных места. Изучены также селеноцианаты галлия и индия, содержащие алкил- или арилфосфиноксиды [37]. Как видно из табл. 3, во всех случаях имеет место связь  $\text{M—NCSe}$ , а центральный атом приобретает октаэдрическую конфигурацию.

Авторы работы [104] изучили экстракцию селеноцианатов урана Iа хлороформными растворами некоторых кислородсодержащих органических реагентов. Методом сдвига равновесия установлен состав экстрагирующихся соединений:  $\text{UO}_2\text{L}_3(\text{NCSe})_2$  ( $\text{L}$  — антипирин, трифенилфосфиноксид, гексаметилфосфортиамид) и  $\text{UO}_2\text{L}_2(\text{NCSe})_2$  ( $\text{L}$  — диантамирилметан и фенилдиантамирилметан) [104].

Селеноцианатные соединения, содержащие гексаметилфосфортиамид (НМРТ), легко образуются при действии НМРТ на ацетоновые или спиртовые растворы селеноцианатов соответствующих металлов [95—99] (табл. 3). Во всех соединениях НМРТ связан с центральным атомом через кислород. Соединения состава  $\text{M}(\text{НМРТ})_2(\text{NCSe})_2$  ( $\text{M} = \text{Mn, Co, Zn}$ ) изоструктурны. Изучение магнитных свойств и электронных спектров поглощения указывает на тетраэдрическое строение соединения кобальта. Однако соединение никеля неизоструктурно аналогичным соединениям кобальта, цинка и марганца. С другой стороны, значение магнитного момента, равное 3,6  $\mu_B$ , исключает плоскостное строение  $\text{Ni}(\text{НМРТ})_2(\text{NCSe})_2$ . Вероятно, никель в рассматриваемом соединении имеет координационное число 5 за счет мостиковых  $\text{SeCN}$ -групп. На воздухе соединение легко присоединяет воду, превращаясь в дигидрат. В последнем, судя по электронным спектрам поглощения и величине магнитного момента (3,02  $\mu_B$ ), никель имеет октаэдрическую конфигурацию, а  $\text{SeCN}$ -группы связаны с никелем через атом азота [97]. В  $\text{Cd}(\text{НМРТ})_2(\text{NCSe})_2$  имеются мостиковые и изоселеноцианатогруппы с тетраэдрическим окружением атома кадмия [97].

Все соединения состава  $\text{M}(\text{НМРТ})_3(\text{NCSe})_2$ , приведенные в табл. 3, содержат изоселеноцианатогруппы. Это несколько неожиданно для висмута, поскольку для него более характерно образование связей  $\text{Bi—SeCN}$  [95, 99]. Очевидно, «обращение» связи  $\text{SeCN}$ -групп в данном случае вызвано стерическими препятствиями, создаваемыми гексаметилфосфортиамидом.

Синие кристаллы  $\text{VO}(\text{НМРТ})_3(\text{NCSe})_2$  получены при добавлении к ацетоновому раствору  $\text{VOCl}_2$  избытка  $\text{KNSe}$  и НМРТ. Соединение

изоструктурно аналогичному тиоцианату. Для тио- и сelenоцианатного соединений значения  $\nu(\text{VO})$  совпадают ( $965 \text{ см}^{-1}$ ), что может служить доказательством транс-положения по отношению к ванадильному кислороду молекул НМРТ, а не XCN-групп [99].

Из ацетона выделены сelenоцианаты лантаноидов с ионаметилимидоfosфорамидом (NIPA):  $\text{Ln}(\text{NIPA})_3(\text{NCSe})_3$  ( $\text{Ln}=\text{Pr, Nd, Sm}$ ) и  $\text{Ln}_2(\text{NIPA})_5(\text{NCSe})_3$  ( $\text{Ln}=\text{Gd, Tb, Er, Tm, Lu}$ ), изоструктурные аналогичным тиоцианатам. Как и в случае тиоцианатов, для сelenоцианатов наблюдается понижение координационного числа от девяти ( $\text{Pr, Nd, Sm}$ ) до восьми ( $\text{Gd—Lu}$ ) [105].

## V. КООРДИНАЦИОННЫЕ СЕЛЕНОЦИАНАТЫ АЦИДОТИПА

Координационные соединения ацидотипа, содержащие в анионе только SeCN-группы, могут быть получены (за исключением соединений ртути) лишь из неводных растворов. Как видно из табл. 4, во всех рассматриваемых соединениях сохраняется наиболее характерный для металла-комплексообразователя способ координации SeCN-групп [1,109]. Интересно, что в соединениях  $(\text{UrtH})_2[\text{M}(\text{NCSe})_4]$  ( $\text{M}=\text{Co, Ni}$ , а  $\text{Urt}$  — уротропин) октаэдрическое окружение центрального атома достигается не только за счет SeCN-групп, но и с помощью катиона [106].

ТАБЛИЦА 4  
Основные колебательные частоты SeCN-групп в сelenоцианатах ацидотипа,  $\text{см}^{-1}$ \*

Соединение	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CSe})$	$\delta(\text{SeCN})$	Тип координации SeCN-групп	Ссылки
$(\text{UrtH})_2\text{Co}(\text{NCSe})_4$	2083, 2095	—	—	Co—NCSe	[106]
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Ga}(\text{NCSe})_6]$	2075	615, 635	—	Ga—NCSe	[36]
$[\text{Ph}_3\text{As}]_3[\text{Ga}(\text{NCSe})_6]$	2060	612	—	Ga—NCSe	[37]
$\text{Ba}[\text{Ga}(\text{NCSe})_4] \cdot 6\text{ГФ}$	2075	612	440	Ga—NCSe	[37]
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Zn}(\text{NCSe})_6]$					
$\text{Ln} : \text{Dy}$	2047	644	434	Dy—NCSe	[107]
Er	2050	646	435	Er—NCSe	[107]
Nd	2058	615	428	Nd—NCSe	[107]
Pr	2058	613	425	Pr—NCSe	[107]
Ho	2048	642	433	Ho—NCSe	[107]
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{MoO}(\text{NCSe})_5]$	2060	650	470	Mo—NCSe	[17]
$\text{K}_2\text{Nb}(\text{NCSe})_6$	1985, 2070	710, 740	490, 459	Nb—NCSe	[92]
$\text{KNb}(\text{NCSe})_6$	1918, 1961	740, 972	449, 459	Nb—NCSe	[92]
$(\text{UrtH})_2\text{Ni}(\text{NCSe})_4$	2098, 2105	606	438, 426, 431	Ni—NCSe	[106]
$\text{KTa}(\text{NCSe})_6$	1925, 1972 2001, 2075	763, 779	449, 455	Ta—NCSe	[92]
$\text{Li}_3[\text{Bi}(\text{SeCN})_6] \cdot 3\text{Act}$	2410	545	405	Bi—SeCN	[108]
$[\text{Ph}_3\text{As}] [\text{Ta}(\text{NCSe})_6]$	1925, 1981, 2035	749	468	Ta—NCSe	[92]
$\text{Na}_3[\text{Bi}(\text{SeCN})_6]$	2073, 2085, 2110	535, 548	405	Bi—SeCN	[108]
$\text{Ca}_3[\text{Bi}(\text{SeCN})_6]_2 \cdot 10\text{Diox}$	2412	—	400	Bi—SeCN	[108]
$\text{Sr}_3[\text{Bi}(\text{SeCN})_6]_2 \cdot 2\text{Diox}$	2100	532	400	Bi—SeCN	[108]
$\text{Mn}_3[\text{Bi}(\text{SeCN})_6]_2 \cdot 10\text{Diox}$	2120	530	400	Bi—SeCN	[108]
$\text{KBa}[\text{Bi}(\text{SeCN})_6] \cdot 2\text{Act}$	2093	545, 557	500	Bi—SeCN	[108]
$\text{Li}_2\text{Bi}(\text{SeCN})_5 \cdot 3\text{Diox}$	2085, 2130	545, 573	403, 455	Bi—SeCN—Bi	[108]
$\text{Mg}_2[\text{Bi}(\text{SeCN})_6]_2 \cdot 9\text{Diox}$	2131	—	406	Bi—SeCN—Bi	[108]
$\text{Pb}[\text{Hg}(\text{SeCN})_3]_2$	2124, 2140, 2158	535, 545	405	Hg—SeCN—Hg	[93]
$\text{KCd}(\text{SeCN})_3$	2096, 2113, 2122, 2132	540, 547	405, 420	Cd—SeCN—Cd	[93]
$\text{KHg}(\text{SeCN})_3$	2122, 2142	535, 543	—	Hg—SeCN—Hg	[93]
$\text{KPb}(\text{SeCN})_3$	2080, 2118, 2140	532, 579	420	Pb—SeCN—Pb	[25]
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{UO}_2(\text{NCSe})_5]$	2050, 2070	610	—	U—NCSe	[15]
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_3[\text{UC}_2(\text{NCSe})_5]$	2040, 2060	625	—	U—NCSe	[15]

\* В табл. 4 приняты следующие сокращения:  $\text{Urt}$  — уротропин;  $\text{Diox}$  — 1,4-диксант;  $\text{Act}$  — ацетон.

Синтезом ранее методом [110] выделены и изучены  $[(C_2H_5)_4N]_2 \cdot [Fe(NCSe)_6]$ ,  $[(C_2H_5)_4N]_3[Fe(NCSe)_5H_2O]$ ,  $[(C_4H_9)_4N]_2[Fe(NCSe)_4]$ ,  $[(C_4H_9)_4N]_3[Fe(NCSe)_6]$ , являющиеся высокоспиновыми комплексами и содержащие изоселеноцианатогруппы [111]. Подобный характер координации обнаружен также и в октаэдрических соединениях  $R_4[Co(NCSe)_6]$ ,  $R_3[Fe(NCSe)_5H_2O]$ ,  $R_3[V(NCSe)_6]$ ,  $R_3[Mo(NCSe)_6]$ ,  $R_3[MoO(NCSe)_5]$ , где  $R = (C_2H_5)_4N^+$  [112] и в  $R_3[Cr(NCSe)_6]$ , где  $R' = K^+$ ,  $(C_4H_9)_4N^+$  [113].

При взаимодействии  $[(C_4H_9)_4N]_2Re_2Cl_8$  с KNCSe в этаноле или ацетонитриле удалось выделить соединение рения  $[(C_4H_9)_4N]_2 \cdot [Re_2(NCSe)_8]$ . Судя по величине  $\nu(CN)$ , равной  $2050 \text{ cm}^{-1}$ , SeCN-группы связаны с атомом рения через азот [114]. В ацетоне пентахлорид рения в присутствии SeCN-ионов образует комплексы полимерного строения за счет мостиковых SeCN-групп [115].

Для элементов пятой группы из ацетонитрильных растворов получены соединения  $K[M(NCSe)_6]$  (где  $M = Nb, Ta$ ),  $K_2[Nb(NCSe)_6]$ ,  $[Ph_3As] \cdot [Ta(NCSe)_6]$  [116]. Из ацетонитрила удалось также выделить соединения  $K_2[Zr(NCSe)_6]$  и  $K_2[Hf(NCSe)_6]$  [117],  $[(C_2H_5)_4N]_4[Pa(NCSe)_8]$  и  $[(C_2H_5)_4N]_4[U(NCSe)_8]$  [118]. Рентгеноструктурное исследование показало, что последние два соединения изоструктурны и относятся к тетрагональной сингонии (параметры решетки:  $a = 11,82$  и  $c = 23,49 \text{ \AA}$  — для первого,  $a = 11,80$  и  $c = 23,36 \text{ \AA}$  — для второго соединения) [118].

Селеноцианаты уранила  $[(C_4H_9)_4N]_3[UO_2(NCSe)_5]$  и  $[(C_2H_5)_4N]_3 \cdot [UO_2(NCSe)_5]$  удалось выделить из метанола [15]. Во всех упомянутых выше соединениях присутствуют изоселеноцианатогруппы. Для селеноцианатов висмута более характерно образование связи  $Bi—SeCN$ ; мостиковые селеноцианатогруппы присутствуют в соединениях ртути, свинца, кадмия (табл. 4).

Среди разнолигандных комплексов ацидотипа наиболее изучены соединения ртути и кадмия (табл. 5). Синтез  $K_2[Cd(SeCN)_2(SCN)_2]$ ,  $K_4[Cd(SeCN)_4(SCN)_2] \cdot 0,5 \text{ Act}$ ,  $K_2[Cd(SeCN)_2(Hal)_2]$  (где  $Hal = Cl, Br$ ),  $K_4[Cd(SeCN)_4I_2] \cdot 0,5 \text{ Act}$ ,  $K_2[Cd(SeCN)_3I] \cdot \text{Act}$  осуществлен кристаллизацией из ацетоновых растворов, содержащих  $CdX_2$  ( $X = SCN^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) и KNCSe в соотношении 1:2 или 1:4 [120, 124]. Из данных ИК-спектроскопии следует, что в  $K_2[Cd(SeCN)_2(SCN)_2]$  имеются как концевые  $Cd—SeCN$ , так и мостиковые  $Cd—SeCN—Cd$ -связи [120]. Мостиковые SeCN-группы присутствуют также в  $K_2[Cd(SeCN)_2(Hal)_2]$ , в то время как в соединении  $K_4[Cd(SeCN)_4I_2]$  группы SeCN связаны с центральным атомом через селен [120, 124]. Для кадмия получены также соединения, включающие наряду с SeCN-группами нелинейные  $N(CN)_2$  и  $C(CN)_3$ -группы (см. табл. 5). Во всех этих соединениях, кроме  $K_2[Cd\{C(CN)_3\}_2(NCSe)_2]$ , присутствуют изоселеноцианатогруппы. Последнее соединение содержит мостиковые SeCN-группы.

Из ацетона выделены соединения ртути  $K_2[Hg(SeCN)_2A_2]$ , где  $A = Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SCN^-$  [124]. В них, а также в  $Ba[Hg(SeCN)_2(SCN)_2] \cdot 2\text{Act}$ , присутствуют SeCN-группы, связанные со ртутью через селен, хотя в случае  $K_2[Hg(SeCN)_2Br_2]$  можно говорить о наличии SeCN-мостиков, имея в виду полосу при  $2138 \text{ cm}^{-1}$  [122]. Мостиковые SeCN-группы имеют место и в соединении  $Ba[Hg(SeCN)_2Br_2] \cdot \text{Act}$ .

При растворении  $Hg(SeCN)_2$  в ацетоновых растворах  $M(NCSe)_2$  ( $M = Mn, Co$ ) образуются соединения  $M[Hg(SeCN)_2(SCN)_2]$  [124]. Аналогично получены соединения  $M[Hg(XCN)A_2]$ , где  $M = Mn, Co, Ni, Zn, Cu$ ;  $X = S, Se$  [123]. Как видно из табл. 5, в спектрах всех соединений типа  $M[Hg(SeCN)_2(SCN)_2]$ , где  $M = Mn, Co, Ni, Zn$ , присутствуют высокочастотные компоненты  $\nu(CN)$ , расположенные в области  $2135—2160 \text{ cm}^{-1}$ , что свидетельствует о наличии в этих соединениях мостиковых XCN-групп. Мостиковые XCN-группы обнаружены и в  $Cu[Hg(SeCN)_2(SCN)_2]$  [123].

При взаимодействии  $M(SCN)_2$  ( $M = Ni, Zn, Ba$ ) с  $Hg(SeCN)_2$  в этаноле или ацетоне получены соединения  $NiHg(SCN)_2(SeCN)_2 \cdot \text{Act}$ ,  $ZnHg(SCN)_2(SeCN)_2$ ,  $BaHg(SCN)_2(SeCN)_2 \cdot 2\text{Act}$  [28]. Взаимодействи-

ТАБЛИЦА 5

Основные колебательные частоты в разнолигандных комплексах,  $\text{см}^{-1}$ 

Соединение	SeCN-группы			Другие ацидогруппы			Ссылки
	$\nu$ (CN)	$\nu$ (CSe)	$\delta$ (SeCN)	$\nu$ (CN)	$\nu$ (CS)	$\delta$ (SCN)	
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{Au}(\text{CN})_2(\text{SeCN})_2]$	2139	533	—	2176	—	—	[119]
$\text{K}_2\text{Cd}(\text{SeCN})_2(\text{SCN})_2$	2113, 2123, 2135	543, 552	413, 442	2090, 2094	722, 729	438, 444, 458, 473	[120]
$\text{K}_2\text{Cd}(\text{SeCN})_2\text{Cl}_2$	2095, 2110, 2119, 2122	543, 550, 80	403, 402	—	—	—	[120]
$\text{K}_2\text{Cd}(\text{SeCN})_2\text{Br}_2$	2109, 2151	545, 582	404	—	—	—	[120]
$\text{K}_4\text{Cd}(\text{SeCN})_4(\text{SCN})_2 \cdot 0.5\text{Act}$	2113, 2122, 2132	540, 551	415, 425	2050, 2091	722, 730, 750	438, 446, 460	[120]
$\text{K}_2\text{Cd}(\text{SeCN})_3\text{I} \cdot \text{Act}$	2096, 2112, 2132	534, 632	403	—	—	—	[120]
$\text{K}_4\text{Cd}(\text{SeCN})_4\text{I}_2 \cdot 0.5\text{Act}$	2074, 2111	540	418	—	—	—	[120]
$[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Cd}\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2(\text{NCSe})_2]$	2080	590	410	2225, 2165	—	—	[121]
$\text{K}_4[\text{Cd}\{\text{N}(\text{CN})_2\}_4(\text{NCSe})_2]$	2105, 2120	—	405	2160	—	—	[121]
$\text{K}_2[\text{Cd}\{\text{C}(\text{CN})_3\}_2(\text{NCSe})_2]$	2125, 2150	590	400	2170, 2220	—	—	[121]
$\text{K}_4[\text{Cd}\{\text{C}(\text{CN})_3\}_2(\text{NCSe})_2]$	2080, 2110	594	415	2180, 2205, 2240	—	—	[121]
$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SeCN})_2\text{Br}_2]$	2125, 2138	531, 539	425	—	—	—	[122]
$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SeCN})_2\text{I}_2]$	2118	546, 621	443	—	—	—	[122]
$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SeCN})_2(\text{SCN})_2]$	2110	548	424	2110	728	—	[122]
$\text{Ba}[\text{Hg}(\text{SeCN})_2\text{Br}_5] \cdot \text{Act}$	2107, 2119, 2138, 2143, 2154	545, 557	410	—	—	—	[122]
$\text{Ba}[\text{Hg}(\text{SeCN})_2(\text{SCN})_2]$	2120	553, 570	403, 457, 470	2080	747	—	[122]
$\text{Mn}[\text{Hg}(\text{SeCN})_2(\text{SCN})_2]$	2120, 2135	622	402, 420	2120, 2135	790, 805	—	[123]
$\text{Co}[\text{Hg}(\text{SeCN})_2(\text{SCN})_2]$	2139, 2146	639	426, 436	2139, 2146	801	—	[123]
$\text{Ni}[\text{Hg}(\text{SeCN})_2(\text{SCN})_2]$	2160	609	413, 425	2160	768	—	[123]
$\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SeCN})_2(\text{SCN})_2]$	2158	630	404, 420	2158	798, 730	—	[123]
$\text{Cu}[\text{Hg}(\text{SeCN})_2(\text{SCN})_2]$	2160, 2180	623	405, 427	2160, 2180	760, 830	—	[123]

ем  $\text{BaBr}_2$  с  $\text{Hg}(\text{SeCN})_2$  в смеси ацетон — вода получен комплекс  $\text{BaHg}(\text{SeCN})_2\text{Br}_2\cdot\text{Act}$  [28]. Из ацетона обменной реакцией между  $\text{KNCSe}$  и *транс*- $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{Au}(\text{CN})\text{Cl}_2]$  выделено соединение *транс*- $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{Au}(\text{CN})_2(\text{SeCN})_2]$  [119]. Для висмута также синтезированы соединения смешанного типа  $\text{K}_3[\text{Bi}(\text{SeCN})_3(\text{SCN})_3]$ ,  $\text{K}_2[\text{Bi}(\text{SeCN})_2\cdot\cdot(\text{SCN})_3]$ ,  $\text{KBi}(\text{SeCN})(\text{SCN})_3$  [125].

При взаимодействии водного раствора  $\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COO})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с сelenоцианатом калия получен комплекс  $\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\cdot\text{KNCSe}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , в котором SeCN-группы являются мостиковыми [126, 127]. Проведено сравнительное исследование соединений  $\text{Rh}(\text{RCOO})_2\text{KNCSe}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{Cl}, \text{C}_2\text{H}_5$ ). В них SeCN-группы являются мостиковыми, а соединениям можно приписать формулу  $\text{K}[\text{Rh}(\text{RCOO})_4\text{NCSe}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [126].

Из неводных растворов получены соединения бериллия:  $[\text{Be}(\text{DMFA})_3\text{Cl}]\text{SeCN}\cdot 3,5 \text{ DMFA}$  и  $\text{K}[\text{Be}(\text{DMFA})(\text{NCSe})_3]\cdot 4\text{DMFA}$  [128], а также ряд соединений кобальта, марганца и цинка:  $\text{K}_2[\text{M}(\text{NCS})_2(\text{NCSe})_2]\text{nDiox}$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$ ) и  $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NCSe})_2\cdot\cdot(\text{NCS})_2]\cdot 5,5 \text{ Diox}$ , в которых SeCN-группы связаны с центральным атомом через азот [129]. В электронных спектрах соединений кобальта отмечена только одна полоса поглощения около  $16000 \text{ cm}^{-1}$ , указывающая на тетраэдрическое окружение атома кобальта. На примере сelenоцианатов кобальта  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{NCSe})]$ ,  $\text{Cs}_3[\text{Co}(\text{CN})_5\text{SeCN}]$ ,  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_3[\text{Co}(\text{CN})_5\text{SeCN}]$ ,  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_3\cdot\cdot[\text{Co}(\text{CN})_5\text{NCSe}]$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_5(\text{SeCN})]$  удалось проследить влияние размера внешнего катиона на координацию SeCN-группы. При  $\text{M}=\text{K}$ ,  $\text{Cs}$  образуется  $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{SeCN}]^{3-}$ , при  $\text{M}=(\text{CH}_3)_4\text{N}$  — смесь  $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{SeCN}]^{3-}$  и  $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{NCSe}]^{3-}$ , а при  $\text{M}=(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$  образуется  $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{NCSe}]^{3-}$ .

Для  $\text{Fe}(\text{III})$  из ацетона выделено соединение  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3\cdot\cdot[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NCSe})]$  [131]. Получен ряд смешанных соединений  $\text{CrO}(\text{III})$ :  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Cr}(\text{CN})(\text{NCSe})_5]$ ,  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Cr}(\text{CN})_2\cdot(\text{NCSe})_4]$ ,  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Cr}(\text{CN})_3(\text{NCSe})_3]$ ,  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Cr}(\text{CN})_4(\text{NCSe})_2]$  [132]. При исследовании электронных спектров поглощения оказалось, что полоса при  $18000 \text{ cm}^{-1}$ , обусловленная  $d-d$ -переходом, смещается в высокочастотную область при уменьшении числа сelenоцианатных групп от шести до двух. В том же порядке уменьшается интенсивность полосы переноса заряда в области  $28500-30500 \text{ cm}^{-1}$  [132].

Синтезированы полимерные соединения кобальта, никеля и ртути, содержащие SCN и SeCN-группы [133, 134]. Изучено строение  $\text{MHg}(\text{SeCN})_4$ , где  $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}$  [135]. Мостиковые связи  $\text{Co}-\text{NCSe}-\text{Ag}$  обнаружены в  $\text{Co}[\text{Ag}(\text{SeCN})_2]_2$  [136], а связи  $\text{M}-\text{NCSe}-\text{Hg}$  — в  $(\text{SeCN})_2\text{L}_2\text{M}(\text{NCSe})_2\text{Hg}(\text{PPh}_3)_2$ , где  $\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ , а  $\text{L}$  — никотин-амид [137].

## VI. СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ СВЯЗИ МЕТАЛЛ-ФОСФОР, МЕТАЛЛ-УГЛЕРОД И НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Из неводных растворов получен ряд соединений металлов с трифенилфосфином ( $\text{Ph}_3\text{P}$ ) и трифениларсином ( $\text{Ph}_3\text{As}$ ). Так, в *транс*- $\text{Rh}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{NCSe}$ ,  $\text{Ir}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CO}(\text{Act})\text{NCSe}$ ,  $\text{Au}(\text{Ph}_3\text{P})\text{SeCN}$  и  $\text{Au}(\text{Ph}_3\text{As})\text{SeCN}$  группы SeCN связаны с атомами родия и ирида через азот, а с золотом — через селен [138]. Соединение  $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\cdot\cdot(\text{SeCN})_2$ , по мнению авторов [139], имеет в твердом состоянии связи  $\text{Pd}-\text{SeCN}$ .

Взаимодействием  $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{Ph}_3\text{P})$  с избытком  $(\text{NCSe})_2$  в бензоле получены оранжевые кристаллы  $\text{Ru}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{NCSe})_2$ . Синтезирован целый ряд соединений ирида:  $[\text{IrL}_2(\text{SeCN})_2]\text{BPh}_4$  (где  $\text{L}=\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2$ ),  $\text{Ir}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{SeCN})_2\text{Cl}$ ,  $\text{Ir}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}(\text{SeCN})_2$  [140]. *транс*- $\text{M}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{SeCN})_2$  ( $\text{M}=\text{Pt}, \text{Pd}$ ) получены при взаимодействии эквивалентных количеств  $(\text{NCSe})_2$  и соответствующих  $\text{ML}_4$  в бен-

золе [140]. В *транс*-[ $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtHSeCN}$ ] и [ $\{(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{P}\}_2\text{PtHSeCN}$ ] NCSe-группы связаны с платиной через атом азота [141].

Получен димер [ $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{NCSe})_2$ ] с мостиковой функцией SeCN-группы, при взаимодействии которого с трифенилfosфином в абсолютном эфире образуется комплекс  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{SeCN})(\text{Ph}_3\text{P})$ , который, однако, в чистом виде не выделен [142]. Из метанольного раствора выделено соединение  $[\text{MoOCIL}]Cl$ , где  $L = 1,2$ -бис-дифенилfosфиноэтан [143]. Взаимодействием  $\text{CoLBr}$  ( $\text{HL} = \text{P}(\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{R})\text{O}(\text{OEt})_2$ ,  $\text{R} = \text{N}(\text{Et}_2)$ ) и  $\text{CoL}'\text{Br}$  ( $\text{HL}' = \text{P}(\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{R})\text{O}(\text{OEt})_2$ ,  $\text{R} = \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) с  $\text{KNCSe}$  в сухом ацетоне получены пентакоординационные комплексы  $\text{CoLNCSe}$  и  $\text{CoL}'(\text{NCSe})$ , которые имеют триголовально-бипирамидальное строение [144]. Органический лиганд в обоих случаях является тридентатным; он координирован атомом кобальта через кислород  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{P}=\text{O}$ -групп и через атом азота, причем один из атомов кислорода является мостиковым [144].

Получены также комплексы  $M(\text{CO})_5(\text{RSeCN})$ , где  $M$  — хром или вольфрам,  $\text{R}$  — алкил или арил. В твердом виде соединения неустойчивы к действию тепла и света. Группа  $\text{SeCN}$  координируется центральным атомом через атом азота [145]. Из неводных растворов получено соединение  $\text{R}_2\text{TiSeCN}$  ( $\text{R}$  — фенил- или *o*, *m*, *n*-толил), в которых, судя по данным ИК-спектроскопии,  $\text{SeCN}$ -группы связаны с таллием через селен [146]. Кипячением  $(\text{CH}_3)_2\text{NBCl}$  с небольшим избытком  $\text{AgSeCN}$  в бензole в атмосфере азота получен  $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{BSeCN}$  [147]. Выделено соединение  $[\text{CuLNCSe}] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ , где  $L$  — макроцикл (1,1-дифтор-4,5,11,12-тетраметил-1-бор-3,6,10,13-тетрааза-2,14-диоксоциклотетрадека-3,5,10,12-тетраен) [148].

Взаимодействием  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{V}$  и  $\text{Cp}_2\text{Cr}$  ( $\text{Cp}$  — циклопентадиенил) с  $(\text{SeCN})_2$  и  $\text{Se}(\text{CN})_2$  в эфире в атмосфере азота получены трудно растворимые комплексы  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NCSe})_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CN})(\text{NCSe})$ ,  $\text{Cp}_2\text{V}(\text{NCSe})_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{Cr}(\text{NCSe})(\text{SCN})$ ,  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CN})(\text{NCSe})$ , где  $\text{M}=\text{V}$ ,  $\text{Cr}$  [149].

В работе [150] упоминается о синтезе соединений  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{RhL}(\text{SeCN})_2$ ,  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ . Этот комплекс получен при взаимодействии  $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{RhLCl}_2$  с  $\text{NCSe}^-$ , где  $\text{L}=\text{CNR}'$ , а  $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_{11}$ ;  $\text{SeCN}$ -группы координированы родием через селен.

Описан синтез соединения  $\text{CF}_3\text{HgSeCN}$  [151]. При взаимодействии  $\text{Cu}(\text{SeCN})_2$  с двукратным избытком  $\text{CpFeC}_5\text{H}_4\text{HgCl}$ , где  $\text{Cp}$  —  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ , выделен  $\text{CpFeC}_5\text{H}_4\text{SeCN}$  [152].

Проведено рентгеноструктурное исследование соединения  $\text{KSe}(\text{SeCN})_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  [153]. Селенотриселеноцианат-ионы димеризованы в почти плоские группы. Все шесть цианогрупп димерного аниона располагаются по одну сторону от его средней плоскости. Определены длины связей  $\text{C}\equiv\text{N}$  (1,21—1,45 Å) и  $\text{Se}-\text{C}$  (1,808—1,876 Å).

В аналогичном по составу соединении рубидия  $\text{RbSe}(\text{SeCN})_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  ионы селенотриселеноцианата объединяются в близкие по геометрии димеры, которые можно рассматривать как две молекулы селенодиселеноцианата, объединяющиеся через мостиковые атомы селена двух селеноцианатных ионов. Восемь атомов селена димера лежат примерно в одной плоскости, по одну сторону от которой располагаются шесть цианогрупп. Координация центральных атомов селена плоскоквадратная, четыре короткие связи  $\text{Se}-\text{Se}$  (2,391—2409 Å) находятся в *транс*-положении к четырем длинным (3,127—3,331 Å) [154].

Исследована также структура соединения  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}] \cdot [\text{C}_4\text{H}_9\text{Te}(\text{SeCN})_2]$ . Доказана его изоморфность с соответствующим тиоцианатом [155]. Параметры моноклинной решетки селеноцианата:  $a=15,840$ ;  $b=9,341$ ;  $c=23,384$  Å;  $\beta=100,67^\circ$ ;  $Z=8$ ; пространственная группа  $C2/c$ . Координация атомов  $\text{Te}$  в анионах — плоскотреугольная за счет фенильного атома углерода. Группировки  $\text{Se}-\text{Te}-\text{Se}$  почти линейны; селеноцианатная группа линейна.

Таким образом, поскольку  $\text{SeCN}$ -ионы довольно устойчивы в нейтральных средах, применение последних открывает широкие перспективы для синтеза новых соединений, включающих  $\text{SeCN}$ -группы. Дальнейшее изучение этого класса соединений позволит найти пути их практического использования, например в аналитической химии, при получении селенидов тяжелых металлов, физиологически активных препаратов [156].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Голуб А. М., Скопенко В. В. Успехи химии, 1965, т. 34, с. 2098.
2. Порай-Кошиц М. А., Цинцадзе Г. В. В сб.: Кристаллохимия. Итоги науки. М.: Изд. ВИНИТИ АН СССР, 1967, с. 168.
3. Колебательные спектры в неорганической химии. Ред. Харитонов Ю. Я. М.: Наука, 1971, с. 161.
4. Bailey R. A., Kozak S. L., Michelsen T. W., Mills W. N. Coord. Chem. Rev., 1971, v. 6, p. 407.
5. Цинцадзе Г. В. Смешанные псевдогалогенидо-аминные соединения некоторых металлов. Тбилиси: Мецниереба, 1974.
6. Maruyama T., Takayanagi A. Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, v. 45, p. 3549.
7. Morsom R. E., Bell C. F. J. Inorg. Nucl. Chem., 1973, v. 35, p. 1865.
8. Ahrlund S., Aazgar E., Kullberg L. Acta Chem. Scand., 1974, v. 28A, p. 855.
9. Satuanarawana D., Sahnu G., Charan Das Rebati. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, p. 2236.
10. Kullberg L. Acta Chem. Scand., 1974, v. 28A, p. 897.
11. Микитченко В. Ф., Скопенко В. В., Скоробагатько Е. П. Вісник Київського ун-ту, сер. ХІМІІ, 1971, № 12, с. 16.
12. Ramakrishna R. S., Thuraisinghen R. J. Inorg. Nucl. Chem., 1973, v. 35, p. 2805.
13. Скопенко В. В., Аласания Р. М., Глушченко Л. В. Укр. хим. ж., 1970, т. 36, с. 129.
14. Скопенко В. В., Микитченко В. Ф. Там же, 1972, т. 38, с. 923.
15. Скопенко В. В., Иванова Е. И. Там же, 1976, т. 42, с. 1011.
16. Скопенко В. В., Иванова Е. И., Григорьева А. С. Там же, 1973, т. 39, с. 754.
17. Голуб А. М., Гречихина В. А., Трачевский В. В., Улько Н. В. Ж. неорг. химии, 1973, т. 18, с. 2119.
18. Голуб А. М., Лишко Т. П., Скопенко В. В. Укр. хим. ж., 1971, т. 37, с. 835.
19. Скопенко В. В., Жумабаев А. Ж. Там же, 1971, т. 37, с. 528.
20. Скопенко В. В., Сливак И. С. Там же, 1975, т. 41, с. 657.
21. Скопенко В. В., Брусиловец А. И., Безродная Л. П. Там же, 1970, т. 36, с. 878.
22. Голуб А. М., Трачевский В. В., Улько Н. В. Ж. неорг. химии, 1978, т. 23, с. 1832.
23. Улько Н. В., Довбня Н. К., Трачевский В. В. Вісник Київського ун-ту, сер. ХІМІІ, 1974, № 15, с. 16.
24. Kullberg L. Acta Chem. Scand., 1974, v. 28A, p. 979.
25. Скопенко В. В., Цинцадзе Г. В., Труба М. А. Вісник Київського ун-ту, сер. ХІМІІ, 1970, № 11, с. 9.
26. Eggli R., Ludwig W. Inorg. Chim. Acta, 1973, v. 7, p. 697.
27. Duggan D. M., Hendrickson D. N., Inorg. Chem., 1974, v. 13, p. 2929.
28. Цинцадзе Г. В., Голуб А. М., Манагадзе А. С., Цивадзе А. Ю. Тр. Грузинск. политехн. ин-та, 1972, № 1 (149), с. 10.
29. Birnbaum E. R. J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, v. 34, p. 3499.
30. Проскина Н. Н., Кабаченко Л. Н. Ж. неорг. химии, 1976, т. 21, с. 2927.
31. Савицкий В. Н., Скопенко В. В. Укр. хим. ж., 1975, т. 41, с. 1038.
32. Скопенко В. В., Галицкая С. М. Там же, 1972, т. 38, с. 799.
33. Скопенко В. В., Зуб Ю. Л., Трашин А. С., Гарновский А. Д., Гиляновский П. В. Там же, 1974, т. 40, с. 920.
34. Савицкий В. Н., Скопенко В. В., Гиляновский П. В., Княжанский М. И., Осинов О. А., Гарновский А. Д., Барковская Ж. К. Там же, 1975, т. 41, с. 1132.
35. Савицкий В. Н., Скопенко В. В., Жумабаев А. Ж., Трачевский В. В. Там же, 1975, т. 41, с. 903.
36. Скопенко В. В., Микитченко В. Ф. Там же, 1971, т. 37, с. 878.
37. Микитченко В. Ф., Скопенко В. В., Цинцадзе Г. В. Там же, 1971, т. 37, с. 1292.
38. Голуб А. М., Лишко Т. П., Цинцадзе Г. В., Скопенко В. В. Ж. неорг. химии, 1972, т. 17, с. 2115.
39. Голуб А. М., Коня М. В., Скопенко В. В., Цинцадзе Г. В. Z. anorg. allgem. Chem., 1970, B. 375, S. 302.
40. Голуб А. М., Коня М. В., Скопенко В. В., Цинцадзе Г. В. Укр. хим. ж., 1970, т. 36, с. 871.
41. Коня М. В. Ж. неорг. химии, 1973, т. 18, с. 2072.
42. Morsom R. E., Bell C. F. J. Inorg. Nucl. Chem., 1973, v. 35, p. 1865.
43. Smith J. N., Brown T. M. Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 2697.
44. Скопенко В. В., Савицкий В. Н., Стаков Д. А. Укр. хим. ж., 1974, т. 40, с. 1129.
45. Burmeister J. L., O'Sullivan Th., Jonnson K. A. Inorg. Chem., 1971, v. 10, p. 1803.
46. Скопенко В. В., Иванова Е. И. Укр. хим. ж., 1970, т. 36, с. 16.
47. König E., Ritter G., Madeja K., Böhmer W. H. J. J. Phys. Chem. Solids, 1972, v. 33, p. 327.

48. Singh P. P., Srivastava A. K., Rivest R. J. Inorg. Nucl. Chem., 1976, v. 38, p. 439.
49. Lim S. W., Schreiner A. F. Inorg. Chim. Acta, 1971, v. 5, p. 290.
50. Cusumano H., Guglielmo G., Marriechi P., Ricevuto V. Inorg. Chim. Acta, 1978, v. 30, p. 29.
51. Dash R. N., Ramana Rao D. V. J. Indian Chem. Soc., 1974, v. 51, p. 211.
52. Patel K. C., Goldberg D. E. Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 759.
53. Micu-Semeniuc R., Silaghi-Dumitrescu L. Stud. Univ. Babes-Bolyai, Ser. Chem., 1974, v. 19, p. 112.
54. Duggan D. M., Hendrickson D. N. Inorg. Chem., 1974, v. 13, p. 2929.
55. Cheorgiu C., Constantinescu M., Constantinescu O., Pocol V. Rev. roumaine chim., 1974, v. 19, p. 1909.
56. Patel K. C., Goldberg D. E. J. Inorg. Nucl. Chem., 1972, v. 34, p. 635.
57. Aggarwal R. C., Vallabhaneni C. S. Transit. Metal. Chem., 1978, v. 3, p. 309.
58. Goodwin H. A., Sylva R. N. Inorg. Chim. Acta, Rev., 1970, v. 4, p. 197.
59. Grecu I., Curea E. Rev. roumaine chim., 1970, v. 15, p. 409.
60. Spencer C. T., Taylor L. T. Inorg. Chem., 1973, v. 12, p. 644.
61. Micu-Semeniuc R., Maccarowici C. Ch., Bossanyi M. Rev. roumaine chim., 1974, v. 19, p. 1157.
62. King A. G., Taylor L. T. J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, v. 33, p. 3057.
63. Циадзе А. Ю., Цинцадзе Г. В., Гонгадзе Н. П., Харитонов Ю. Я. Коорд. химия, 1976, т. 2, с. 18.
64. Циадзе А. Ю., Цинцадзе Г. В., Гонгадзе Н. П., Харитонов Ю. Я. Там же, 1975, т. 1, с. 1386.
65. Циадзе А. Ю., Цинцадзе Г. В., Гонгадзе Н. П., Харитонов Ю. Я. Там же, 1975, т. 1, с. 1212.
66. Циадзе А. Ю., Цинцадзе Г. В., Гонгадзе Н. П., Харитонов Ю. Я. Там же, 1975, т. 1, с. 1085.
67. Цинцадзе Г. В., Циадзе А. Ю., Гонгадзе Н. П. Тр. Грузинск. политехн. ин-та, 1979, № 1 (212), с. 5.
68. Циадзе А. Ю., Цинцадзе Г. В., Гонгадзе Н. П., Харитонов Ю. Я. Коорд. химия, 1975, т. 1, с. 1221.
69. Takemoto Kiichi K., Shirai Hirofusa. J. Japan. Chem., 1973, v. 27, p. 508.
70. Maccarowici C. Ch., Micu-Semeniuc R. Rev. roumaine chim., 1971, v. 16, p. 1367.
71. Das Asoke K., Ramana Rao D. V. Indian J. Chem., 1974, v. 12, p. 898.
72. Цинцадзе Г. В., Гогорашвили П. В., Нагорная Л. К., Цивциадзе Т. В. Тр. Грузинск. политехн. ин-та, 1972, № 5 (153), с. 34.
73. Цинцадзе Г. В., Цивциадзе Т. В., Орбелиадзе Ф. В., Самсонадзе Л. А. Там же, 1973, № 8 (164), с. 133.
74. Singh P. P., Sharma S. B. J. Coord. Chem., 1976, v. 6, p. 65.
75. Скопенко В. В., Савицкий В. Н., Савранский Л. И., Швелашивили А. Е. Коорд. химия, 1976, т. 2, с. 1589.
76. Uhlig E., Borek B. Z. anorg. allgem. Chem., 1976, B. 425, S. 217.
77. Cheorgiu C., Marculescu C. Rev. roumaine chim., 1976, v. 21, p. 707.
78. Артеменко М. В., Слюсаренко К. Ф., Лапина Д. И., Походня Г. А., Супруненко П. А. Укр. хим. ж., 1976, т. 42, с. 790.
79. Шафранский В. Н., Бубуруз Д. Д. Коорд. химия, 1976, т. 2, с. 641.
80. Allison J. L., Burmeister J. L. Inorg. Chim. Acta, 1976, v. 16, p. 185.
81. Бубуруз Д. Д., Шафранский В. Н. Коорд. химия, 1976, т. 2, с. 1504.
82. Burkhardt E. W., Burmeister J. L. Inorg. Chim. Acta, 1978, v. 27, p. 115.
83. Ciszkowski J. M., Crumbliss A. L. Inorg. Chem., 1979, v. 18, p. 638.
84. Шафранский В. Н. В сб.: XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Реф. докл. и сообщений, № 1. М.: Наука, 1975, с. 111.
85. Шафранский В. Н., Бубуруз Д. Д. Ж. неорг. химии, 1976, т. 21, с. 2414.
86. Бубуруз Д. Д., Шафранский В. Н., Харитонов Ю. Я. Там же, 1978, т. 23, с. 3277.
87. Бубуруз Д. Д., Шафранский В. Н., Харитонов Ю. Я. Коорд. химия, 1979, т. 5, с. 108.
88. Шафранский В. Н., Бубуруз Д. Д. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 1133.
89. Шафранский В. Н., Дранка И. В., Фусу И. Л., Бубуруз Д. Д., Райская А. Е. Ж. неорг. химии, 1976, т. 21, с. 3055.
90. Varhelyi Cs., Finta Z., Benkő M. S. Acta chim. Acad. sci. Hung., 1976, v. 89, p. 45.
91. Varhelyi Cs., Gănescu I. Monatsh. Chem., 1978, v. 109, p. 83.
92. Varhelyi Cs., Finta Z., Zsako J. Z. anorg. allgem. Chem., 1970, B. 374, S. 326.
93. Cohen S. G., Parola A., Porsans G. H., Ir. Chem. Rev., 1973, v. 73, N 2, p. 141.
94. Скопенко В. В., Жумабаев А. Ж. Укр. хим. ж., 1971, т. 37, с. 528.
95. Скопенко В. В., Лубянский В. Я., Тряшин А. С. Там же, 1974, т. 40, с. 453.
96. Скогенко В. В., Цинцадзе Г. В., Брусиловец А. И. Там же, 1970, т. 36, с. 474.
97. Тряшин А. С., Скопенко В. В., Стаков Д. А. Ж. неорг. химии, 1973, т. 18, с. 2658.
98. Скопенко В. В., Зуб В. Я., Тряшин А. С. Укр. хим. ж., 1977, т. 43, с. 1136.
99. Скопенко В. В., Голуб А. А. Там же, 1976, т. 42, с. 196.
100. Цинцадзе Г. В., Мерабова И. А., Квиташвили А. И., Товбис А. Б. Тр. Грузинск. политехн. ин-та, 1973, № 8 (164), с. 129.
101. Цинцадзе Г. В., Скопенко В. В., Керселидзе Л. Б. Сообщения АН ГРССР, 1971, т. 61, с. 53.
102. Цинцадзе Г. В., Циадзе А. Ю., Хугашвили Ц. Г., Смирнов А. Н. Там же, 1974, т. 75, с. 337.
103. Цинцадзе Г. В., Квазерели Э. А., Доксопуло Э. П., Лежава А. П., Церцвадзе Д. З. Тр. Грузинск. политехн. ин-та, 1972, № 1 (149), с. 5.

104. Иванова Е. И., Скопенко В. В. Укр. хим. ж., 1979, т. 45, с. 295.
105. Скопенко В. В., Тряшин О. С., Клунік Л. О. Доп. АН УРСР, сер. Б, 1979, № 3, с. 213.
106. Le Baccon M., Youinou M.-T., Guerchais J. E. Bull. soc. chim. France, 1972, p. 4525.
107. Burmeister J. L., Deardorff E. A. Inorg. Chim. Acta, 1970, v. 4, p. 97.
108. Varhelyi Cs., Zsako J., Finta Z. Stud. Univ. Babes-Bolyai, Ser. Chem., 1970, v. 15, p. 81.
109. Скопенко В. В. Укр. хим. ж., 1972, т. 38, с. 1196.
110. Botar A., Blasius E., Augustin H. Z. anorg. allgem. Chem., 1976, B. 419, S. 171.
111. Burkhardt E. B., Burmeister J. L. Inorg. Chim. Acta, 1978, v. 27, p. 115.
112. Arland S., Avzar E., Kullberg L. Acta Chem. Scand. 1974, 28 A, p. 855.
113. Botar A., Blasius E., Augustin H. Z. anorg. allgem. Chem., 1975, B. 417, S. 89.
114. Hendriksma R. R. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1972, v. 8, p. 1035.
115. Голуб А. М., Стернік Б. О., Улько Н. В. Вісник Київського ун-ту, сер. хІМІІ, № 12, с. 21.
116. Brown T. M., Bush B. L. J. Less-Common Metals, 1971, v. 25, p. 397.
117. Galliart A., Brown T. M. J. Inorg. Nucl. Chem., 1972, v. 34, p. 3568.
118. Al-Kazzaz L. M. S., Bagnall K. W., Brown D., Whittaker B. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, v. 20, p. 2273.
119. Melpolder J. B., Burmeister J. L. Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 911.
120. Цинцадзе Г. В., Харитонов Ю. Я., Цивадзе А. Ю., Голуб А. М., Манагадзе А. С. Ж. неорг. химии, 1970, т. 15, с. 2236.
121. Келер Х., Скопенко В. В., Тряшин А. С., Зуб Ю. Л. Укр. хим. ж., 1974, т. 40, с. 1121.
122. Цивадзе А. Ю., Цинцадзе Г. В., Манагадзе А. С. Сообщения АН ГрССР, 1972, т. 65, с. 65.
123. Цинцадзе Г. В., Цивадзе А. Ю., Манагадзе А. С. Там же, 1972. т. 65, с. 1329.
124. Цинцадзе Г. В., Голуб А. М., Манагадзе А. С. Тр. Грузинск. политехн. ин-та, 1970, № 1 (136), с. 52.
125. Жумабаев А. Ж., Скоробогатько Е. П. Укр. хим. ж., 1972, т. 38, с. 14.
126. Шафранский В. Н., Малкова Т. А., Харитонов Ю. Я. Коорд. химия, 1975, т. 1, с. 375.
127. Шафранский В. Н., Малкова Т. А. Харитонов Ю. Я. Ж. структ. химии, 1975, т. 16, с. 212.
128. Böhland H., Hanay W. Z. Chem., 1975, B. 15, S. 452.
129. Цинцадзе Г. В., Голуб А. М., Манагадзе А. С., Квазерели Э. А. Тр. Грузинск. политехн. ин-та, 1972, № 5 (153), с. 5.
130. Melpolder J. B., Burmeister J. L. Inorg. Chim. Acta, 1975, v. 15, p. 91.
131. Guterman D. F., Gray H. B. Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 1727.
132. Botar A., Blasius E., Augustin H. Z. anorg. allgem. Chem., 1975, B. 417, S. 93.
133. Singh P. P., Gupta A. K. Inorg. Chem., 1978, v. 17, p. 1.
134. Singh P. P., Singh N. J. Mol. Struct., 1979, v. 54, July, p. 207.
135. Nagao M., Inoue H. J. Inorg. Nucl. Chem., 1978, v. 40, p. 1686.
136. Singh P. P., Yadav D. S. J. Mol. Struct., 1979, v. 53, p. 225.
137. Singh P. P., Yadav D. S. Canad. J. Chem., 1979, v. 57, p. 394.
138. De Stefano N. J., Burmeister J. L. Inorg. Chem., 1971, v. 10, p. 998.
139. Burmeister J. L., Hassel R. L., Phelan R. J. Ibid., 1971, v. 10, p. 2032.
140. Faraone F., Sergi S. J. Organometal. Chem., 1976, v. 112, p. 201.
141. Adlard M. W., Socrates G. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, p. 797.
142. Stocco F., Stocco G., Scovell W. M., Tobias R. S. Inorg. Chem., 1971, v. 10, p. 2639.
143. Butcher A. B., Chatti J. J. Chem. Soc., 1971, A, p. 2356.
144. Youinou M.-T., Guerchais J. E. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, p. 293.
145. Quick M. H., Angelici R. J. Inorg. Chem., 1976, v. 15, p. 160.
146. Srivastava T. N., Bajpai K. K. J. Organometal. Chem., 1971, v. 31, p. 1.
147. Hessel B., Leach J. B., Morris J. H., Perkins P. G. F. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, p. 131.
148. Addison A. W., Carpenter M., Lay L. K.-M., Wiggins M. Inorg. Chem., 1978, v. 17, p. 1545.
149. Moran M., Fernandez V. J. Organometal. Chem., 1979, v. 165, p. 215.
150. Faraone F., Marsala V., Tresoldi G. Ibid., 1978, v. 152, p. 337.
151. Flegler K.-H. Diss., Doct. Naturwiss. Bochum: Abt. Chem. Ruhr-Univ., 1975, S. 146.
152. Shu R., Bechgaard K., Cowan D. D. J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 1849.
153. Hauge S. Acta Chem. Scand., 1975, v. 29A, p. 771.
154. Hauge S. Ibid., 1975, v. 29A, p. 843.
155. Hauge S., Vikane O. Ibid., 1975, v. 29A, p. 755.
156. Химия псевдогалогенидов. Ред. Голуб. А. М., Келер Х., Скопенко В. В. Київ: Вища школа, 1981.