

Прямой синтез координационных соединений из нульвалентных металлов и органических лигандов

А.Д.Гарновский, Б.И.Харисов, Г.Гохон-Зоррилла, Д.А.Гарновский

Научно-исследовательский институт физической и органической химии

Ростовского государственного университета

344104 Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194/3, факс (863–2)28–5667

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет

119899 Москва, Ленинские горы, факс (095)932–8846

Автономный университет Ново Леона, факультет общей химии

64000 Монтеррей, Ново Леон, Апардо 1864, Мексика, факсы (52)8372–3309, 8376–5375

Обобщены и систематизированы данные по прямому синтезу координационных соединений из нульвалентных металлов и органических лигандов. Рассмотрено получение металлокомплексов в газовой и жидкой фазах. Показано, что прямые синтезы являются одностадийными и позволяют получать все типы координационных соединений — молекулярные и π -комплексы, металл-хелаты, ди- и полиядерные структуры. Обсуждены вопросы конкурентного реагирования в ходе прямого синтеза комплексов амбидентных лигандных систем.

Библиография — 289 ссылок.

Оглавление

I. Введение	215
II. Газофазный синтез	216
III. Жидкофазный синтез	220
IV. Электросинтез координационных соединений	226
V. Другие методы прямого синтеза координационных соединений	231
VI. Заключение	231

I. Введение

В настоящее время для синтеза координационных соединений применяются самые разнообразные методы.^{1–5} Металлокомплексы получают главным образом при

непосредственном взаимодействии компонентов (лигандов и источника металла-комплексобразователя),^{1–7} в результате обмена лигандов^{6–8} и металлов,⁶ в условиях темплатного синтеза,^{7–10} включающего и метод возникающих реагентов.[†] В перечисленных реакциях источником металла служат соли или карбонилы.[‡] Вместе с тем давно известно, что координационные соединения могут быть получены в результате прямого синтеза из нульвалентных металлов. Впервые возможность применения компактных металлов для синтеза координационных соединений была показана Гердесом¹¹ и Л.А.Чугаевым,¹² получившими металлокомплексы в процессе электролиза. Впоследствии были разработаны методы получения комплексных соединений в условиях газофазных реакций,^{13–15} окислительного растворения нульвалентных металлов в неводных средах^{16,17} и твердой фазе.^{18,19} Указанные методы стали основой нового направления в синтетической химии — прямого синтеза координационных и металлоорганических соединений из нульвалентных металлов. Отдельные аспекты этой проблемы освещены в серии обзоров^{13–17,20–25} и монографиях.^{4,26–28} Однако в целом прямой синтез металлокомплексов не нашел отражения в обзорных и монографических публикациях по координационной химии.^{2–5}

А.Д.Гарновский. Доктор химических наук, профессор, заведующий отделом координационной химии НИИФОХ РГУ. Область научных интересов: химия координационных соединений и гетероциклов, направленный синтез азотсодержащих лигандов и металлокомплексов заданного типа и структуры, конкурентная координация, кислотно-основное взаимодействие и принцип ЖМКО.

Б.И.Харисов. Кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры радиохимии Химического факультета МГУ. Область научных интересов: синтез, изучение свойств и строения гетерометаллических и комплексных соединений.

Г.Гохон-Зоррилла. Доктор философии, национальный исследователь химического факультета Автономного университета в Монтеррее. Область научных интересов: синтез комплексных соединений переходных металлов с органическими лигандами, кинетика и катализ процессов гидрогенизации, применение ультразвука и УФ-облучения в исследовании химических процессов.

Д.А.Гарновский. Кандидат химических наук, научный сотрудник отдела химии координационных соединений НИИФОХ РГУ. Область научных интересов: химия металлокомплексов органических соединений.

Дата поступления 13 октября 1994 г.

† Формирование лигандов в условиях комплексообразования из составных частей на матрице металла.

‡ В темплатных синтезах широко применяется модификация комплексов.^{7–10}

В этой связи авторы настоящего обзора поставили своей целью обобщить современные данные по прямому синтезу координационных соединений из нульвалентных металлов и органических лигандов. Особое внимание обращено на типы лигандных систем и комплексов, образующихся в ходе этих реакций.

При изложении материала мы придерживались классификации координационных соединений, приведенной в обзоре²⁹. Согласно этой классификации металлокомплексы делятся на молекулярные, хелатные, π -комплексы и многоядерные структуры. Такая классификация не противоречит делению комплексов, используемому в современной координационной химии (см., например, работу⁵).

Для освещения проблемы прямого синтеза координационных соединений из нульвалентных металлов и органических лигандов в целом мы сочли возможным использовать отдельные положения и ссылки из ранее вышедших обзоров^{13–15} и монографии²⁶.

II. Газофазный синтез

1. Методика, условия, аппаратура, реагенты

Координационные соединения в газовой фазе получают в вакуумной установке путем непосредственного взаимодействия парообразных атомарных металлов и лигандов.^{14, 15, 20, 21, 26, 30–36} Однако проведение этих реакций ограничено устойчивостью комплексов в высокотемпературной среде; зачастую такие реакции сопровождаются разложением координационных соединений и превращением лигандных систем (см., например, обзор¹⁵). Поэтому наибольшая эффективность в газофазных синтезах достигается при соконденсации паров металлов и лигандов при низких температурах (криосинтез).^{13–15, 25, 26, 30, 31} Интервал рабочих температур составляет обычно от 10 до 273 К, хотя в отдельных случаях используются как высокие (295–325 К),^{37–39} так и низкие (~ 4 К) температуры.⁴⁰

Криосинтетические реакции рассмотрены в обзорах^{25, 41} и монографии⁴². При этом подчеркнуто,⁴¹ что криосинтез с участием газообразных металлов является необратимым процессом, так как в нем используются чрезвычайно высокие пересыщения паровой фазы по металлу. Пар металла, полученный при высоких температурах (2000–2500 К), транспортируется в вакууме как поток атомов, реагирующих при низких температурах с конденсированной фазой лиганда.

Механизм соконденсации атомарных металлов с лигандными системами на примере прямого синтеза и разложения дибензолхрома рассмотрен в работе¹⁵. Показано, что термодинамически разрешены реакции, протекающие с образованием дибензолхрома из газообразного хрома и твердого, жидкого или газообразного бензола при температурах 77, 298 и 1000 К соответственно. Элементарные акты реакций синтеза-распада бисареновых комплексов рассмотрены в публикациях^{43, 44}.

Установки для проведения прямого синтеза металлокомплексов в газовой фазе в целом имеют несложные конструкции, так как являются обычными высоковакуумными системами.^{15, 45, 46} Варианты установок отличаются различным решением проблемы испарения металла и подачи лиганда в реакционную камеру.

Технология испарения металлов разработана достаточно хорошо. Этот процесс осуществляется в основном четырьмя методами:¹⁵ 1) из резистивно нагретого испарителя, 2) в результате индукционного нагрева контейнера с металлом, 3) электронной бомбардировкой и 4) действием луча лазера на образец металла. Преимущества и недостатки каждого из указанных методов получения парообразных металлов, способы подачи в реакционную камеру лигандов и выделения координационных соединений, образующихся в реакциях прямого синтеза, рассмотрены в статье¹⁵. Указанные спо-

собы испарения позволяют получать в парообразном состоянии практически все металлы Периодической системы,^{13–15, 26} в том числе и тугоплавкие — хром, молибден и вольфрам.^{14, 15, 30, 31, 34, 47–50}

В качестве лигандов в газофазном синтезе используются органические системы — главным образом непредельные, ароматические и гетероароматические соединения и их производные. Среди непредельных углеводородов с учетом максимально возможного числа электронов, которое может отдавать металлу лиганд этого типа, целесообразно выделить моно-,^{14, 15, 26, 37–40} диолефины,^{14, 15, 26, 30, 51–54} циклические ди-^{13–15, 26, 51, 55–57} и триены.⁵⁷ В качестве лигандной системы используются также ацетилен и его производные.^{14, 15, 20, 26, 37, 53, 54} Наиболее широко среди лигандов газофазного синтеза координационных соединений представлены ароматические углеводороды, особенно бензол и его производные,^{14, 15, 47–49, 58–62} а также гетероароматические лигандные системы, такие как тиофен²⁶ и пиридин.^{15, 17, 26, 30, 63}

Кроме указанных соединений в качестве лигандов используются кислородсодержащие органические производные — эфиры,²⁶ кетоны (в частности, ацетон),^{53, 64} β -дикетоны,^{15, 35, 36} органические кислоты,¹⁵ их ангидриды¹⁵ и хлорангидриды.¹⁴

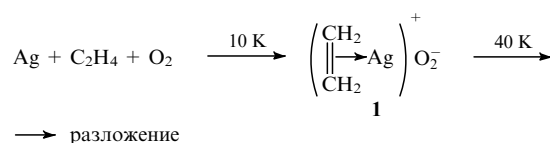
Выделяют два типа превращений, протекающих в газовой фазе с образованием металлокомплексов,¹⁵ — реакции присоединения атомов металлов и реакции внедрения металлов по связи C–X (X = H, Hal).¹⁵ Первые объединяют широкий круг указанных выше лигандов и реакций, приводящих в основном к получению π -комплексов. Вторые сопровождаются образованием металлоорганических соединений с σ -связями металл — углерод.^{15, 25, 26, 31, 32, 65}

2. Координационные соединения

а. Газофазный синтез π -комплексов

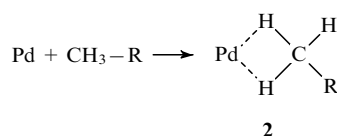
Металлокомплексные соединения, полученные с применением газофазного синтеза, представлены преимущественно двумя типами: π -комплексами и металл-хелатами.

Простейшие π -комплексные соединения синтезированы при взаимодействии парообразных металлов с алкенами (моноолефинами). Соко конденсация паров серебра и этилена в присутствии кислорода при 10 К приводит к неустойчивому этилсеребряному комплексу **1**, разлагающемуся при нагревании до 40 К.²⁶

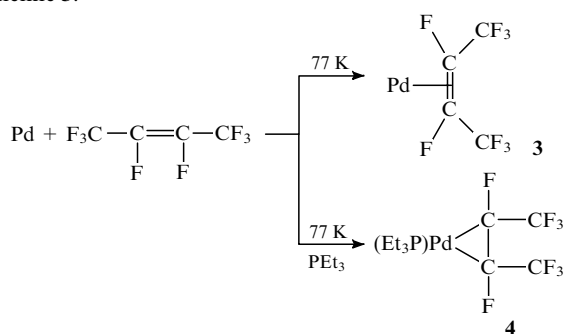


Описаны этиленовые комплексы с медью (аргон, 295 и 325 К, давление 50–600 Торр),³⁷ никелем (гелий),⁴⁰ палладием (гелий, 300 $\pm$ 5 К, 0.5–0.8 Торр)³⁸. Изучена кинетика газофазных реакций нейтральных атомов переходных металлов с олефинами на примере взаимодействия иттрия, молибдена, циркония и ниобия с этиленом, пропеном, бутеном и изобутеном.³⁹ Найдены эффективные константы скорости рассматриваемой реакции (гелий, 300 К, 0.5–0.8 Торр) и показано, что в этих условиях иттрий, цирконий и ниобий взаимодействуют с указанными выше алкенами быстро, а молибден — медленно.³⁹ Кинетические данные, свидетельствующие о взаимодействии моноолефинов с 3d- и 4d-металлами, приведены в публикациях^{38, 40, 53}. Так, в работе³⁸ сообщается о синтезе комплексов скандия, титана, ванадия и никеля с алкенами. Здесь же приведены эффективные константы скорости взаимодействия никеля и палладия с этиленом, пропеном и 1-бутеном при давлении 0.5–0.8 Торр

в среде гелия. Особо подчеркнута образование устойчивых аддуктов палладия с алканами, которым приписана структура донорно-акцепторных π -комплексов **2**, не укладывающаяся в представления об обычных π -комплексах.

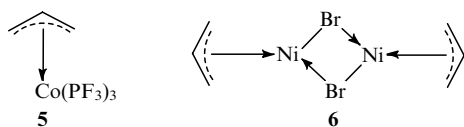


При взаимодействии этилена с железом образуются аддукты 1:1 (см.⁵³), а с медью — 1:2 (см.³⁷). Комплекс меди охарактеризован с позиций термодинамики. Следует отметить, что для комплексов металлов с олефинами, полученных в условиях синтеза в газовой фазе, данные рентгеноструктурного анализа (РСА) в литературе отсутствуют. Поэтому для понимания способа координации металла в олефиновых комплексах полезны представления, развитые в работе³⁹, и предложенная там схема донорно-акцепторной модели связи металл—алкен. В рассматриваемую связь существенный вклад вносит σ -взаимодействие. К π -комплексам приводит взаимодействие не только с алкенами, но и с их галогензамещенными. Так, в монографии²⁶ описана реакция, в ходе которой из перфторбутена образуется координационное соединение **3**.

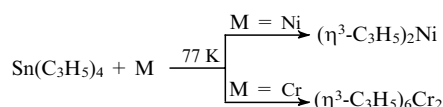


Этот же процесс в присутствии триэтилфосфина приводит к σ -комплексу **4** (см.^{14,15}). Однако строение комплексных соединений **3** и **4** нельзя считать строго доказанным.

Известны газофазные реакции алкенов и их галогензамещенных производных с металлами, сопровождающиеся получением π -аллильных комплексов. В частности, при взаимодействии (77 K) пропена с атомарным кобальтом в присутствии трифторида фосфора образуется π -аллильный комплекс **5**.^{26,30} Реакция бромпропена с атомарным никелем при 77 и 298 K приводит к бисаллильному производному **6**.²⁶



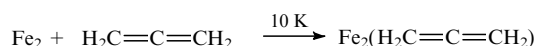
Источниками аллильных лигандов могут служить и металлоорганические соединения, о чем свидетельствуют реакции образования π -аллильных комплексов никеля и хрома.^{15,26}



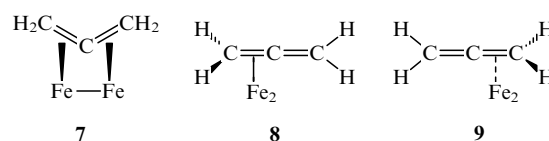
Ациклические диеновые углеводороды образуют в газовой фазе серию π -комплексов, в которых неопределенные лиганды выступают преимущественно в качестве η^4 -донор-

ных молекул.^{14,15,17,26,30,51–53,66} Основная часть комплексов этого типа синтезирована на основе 1,3-бутадиена, для которого выделены пять видов координационных соединений составов 1:1, 1:2 и 1:3 (металл:диен), а также 1:1: L_n и 1:2: L_n (металл:диен:другой лиганд(L), где L = CO, PF₃, PR₃). Комплексы состава 1:1, согласно данным работы⁵³, образуются при взаимодействии 1,3-бутадиена с железом при комнатной температуре и давлении 100 Торр, а состава 1:1: L_n — в реакции указанного диена и триметилфосфита.¹⁵ Для кобальта и железа возможно образование координационных соединений состава 1:2 (см.^{15,26}). Наиболее распространенный тип комплексов 1:2: L_n включает комплексы железа,^{14,15,51} кобальта,^{15,66} хрома^{14,67} и рутения.⁵² В частности, рутений образует устойчивые аддукты Ru(η^4 -C₄H₆)₂L, где L = PF₃, CO и *t*-BuNC.⁵² Комплексы состава 1:3 (M = Mo, W)^{15,66} охарактеризованы данными РСА, которые свидетельствуют о равной удаленности атомов молибдена и вольфрама от всех атомов углерода бутадиенового лиганда.

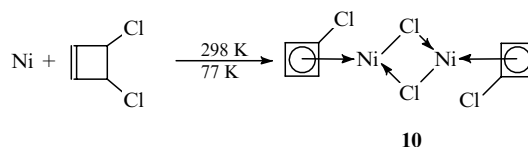
Своеобразно протекает фотохимический криосинтез комплексов железа с участием аллена в твердом аргоне (10 K).⁵⁴ С помощью метода фурье-ИК-спектроскопии в этом процессе зафиксировано образование биядерных π -комплексов железа.⁵⁴



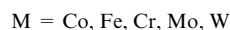
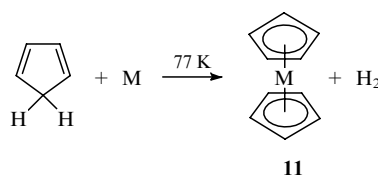
Для этих π -комплексов предложено строение, описываемое формулами **7–9**.



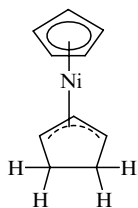
Важное место среди координационных соединений, синтезированных в газовой фазе из атомарных металлов, занимают комплексы циклоолефинов.^{14,15,26,50,55,57} Циклобутадиеновые комплексы представлены соединением **10**, полученным в результате следующего превращения:²⁶



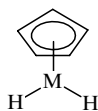
На основе цикlopentadiена и его замещенных было синтезировано наибольшее число η^5 -координированных комплексов общей формулы **11**.^{14,15,20,50,55,57,68} В ходе реакции происходит замещение атомов водорода на металл и ароматизация лигандной системы.



При введении в рассматриваемый процесс атомарного никеля протекает реакция внутримолекулярного дегидрирования-гидрирования цикlopentadiенильных лигандных колец, продуктом которой является комплексное соединение **12**.



12

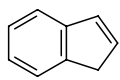


13

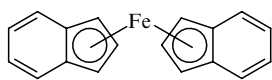
M = Cr, Mo, W

При взаимодействии циклопентадиена с атомарными хромом, молибденом или вольфрамом образуются и моноциклопентадиенилгидридные комплексы **13**.¹⁴

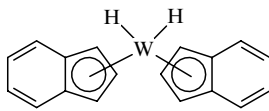
Реакция индена **14** с железом и вольфрамом приводит к комплексным соединениям **15–18**, для которых характерна своеобразная связевая изомерия, обусловленная участием в координации циклопентадиенильных и бензольных колец.²⁶



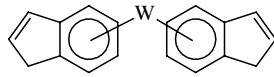
14



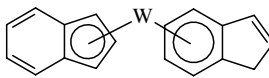
15



16



17



18

Это интересное явление рассмотрено на ограниченном числе объектов, и причины, вызывающие его, пока не ясны.

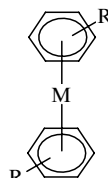
Известны смешанно-лигандные циклопентадиенилкарбонильные ($C_5H_5M(CO)_2$), циклопентадиенилпентаметилциклопентадиенильные ($C_5H_5MC_5Me_5$) и циклопентадиенил-ацетиленовые ($C_5H_5M(C_2H_2)_2$) комплексы родия и иридия.⁵⁶

В газофазном синтезе с участием атомарных металлов получены π -комплексы циклогекса-1,3-диена (CHD), циклоокта-1,3- и -1,5-диенов (COD).^{15, 26, 57} Образующиеся в ходе этих превращений комплексные соединения имеют составы MLL'_n , ML_2 и ML_2L' , где L — диен; $L' = H, CO, PF_3, PR_3, Ph_2PCH_2CH_2PPh_2, BuNC$; M = Fe, Cr, Mn. Конденсацией атомарного марганца с циклогекса-1,3-диеном при 77 К с последующим нагреванием конденсата до 293 К получен комплекс $Mn(\eta^4-1,3-CHD)_2CO$.⁵⁷ Его строение доказано методом РСА и поэтому не вызывает сомнений.⁵⁷ В тех же условиях синтезированы комплексные соединения марганца на основе циклоокта-1,3-диена, имеющие составы $Mn(\eta^5-C_8H_{11})(CO)_3$ и $Mn(\eta^3-C_8H_{13})(CO)_4$, в которых произошло дегидрирование-гидрирование лигандной системы.⁵⁷ Процессы соконденсации 1,3- и 1,5-циклооктадиенов с металлами детально рассмотрены в обзоре¹⁵ и монографии²⁶. (Новых работ, касающихся лигандов этого типа, не появлялось.) Наибольший интерес среди результатов, приведенных в обзоре¹⁵, представляет факт изомеризации 1,3-COD при комплексообразовании с хромом в 1,5-диеновую лигандную систему. Рентгеноструктурный анализ показал, что строение комплекса $C_8H_{11}Cr(PF_3)_3$ такое же, как (η^4 -циклооктадиенил)гидридотрис(трифторфосфин)хрома.

Имеется относительно мало данных по газофазному синтезу π -комплексов циклотриенов. Вместе с тем препятствий для его осуществления нет: так, на основе циклопента-

триена (C_7H_8) получены, хотя и с низким выходом (5–8%), комплексы $[Mn(\eta^4-C_7H_8)_2CO]$ и $[Mn(\eta^5-C_7H_9)(CO)_3]$ (криосинтез при 77 К).⁵⁷

Использование в качестве лигандов ароматической (формально гексатриеновой) системы бензола, его гомологов и замещенных открыло широкие возможности для газофазного синтеза разнообразных π -комплексов аренов. В настоящее время ареновые π -комплексы, структура которых описывается преимущественно формулой **19**, получены в условиях газофазного синтеза практически со всеми переходными металлами и разнообразными η^6 -ароматическими лигандными системами.



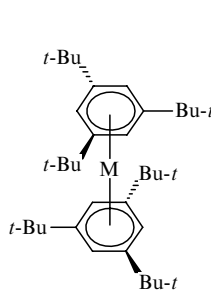
19

Ранние публикации по газофазному синтезу, свойствам и строению комплексов типа **19** обобщены в обзорах^{13–15, 30, 47} и монографии²⁶. Следует особо выделить статью⁴⁸, в которой описано 38 бисареновых сэндвичевых комплексов типа **19** ($R = F, Cl, CF_3, Alk, OAlk, NAlk_2, COOAlk$), полученных соконденсацией металла и лигандов при 77 К и давлении $5 \cdot 10^{-4}$ Торр. Комплексы охарактеризованы спектрами ЯМР ^{13}C , оценена их сравнительная термическая стабильность.

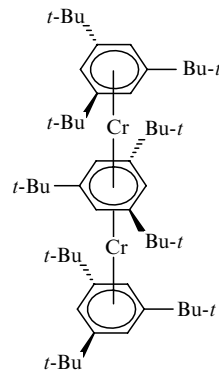
В обзоре⁴⁷ описано большое число бисареновых комплексов хрома, в том числе и содержащих координационно активные по отношению к атому указанного металла фрагменты (атом фосфора, связи $C \equiv C$ и $C \equiv N$) и полиядерные ароматические соединения.

Получена серия π -комплексов, содержащих в ароматических ядрах такие заместители, как ферроцен (выход 1%),⁶⁹ $PrCO$ (4%), CH_2Ph (48%) и CH_2CH_2OH (5%).⁷⁰

При реакции паров атомарных иттрия, титана, гафния, ниобия, хрома, молибдена и вольфрама с 1,3,5-три-*tert*-бутилбензолом получены бисареновые комплексы **20** общей формулы $M[(\eta^6-C_6H_3(t-Bu)_3)_2]$.^{59–61} Реакции протекают при 77 К, выходы продуктов составляют 20 (M = W), 30 (M = Cr, Mo) и 40% (M = Y, Ti, Zr, Hf).

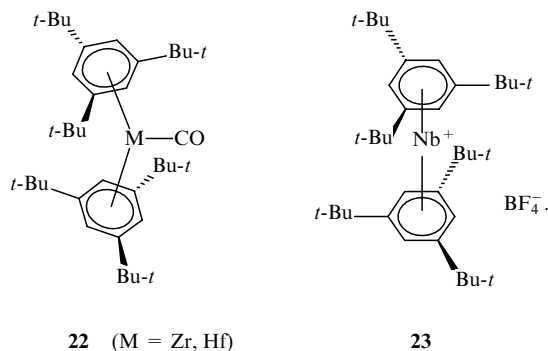


20



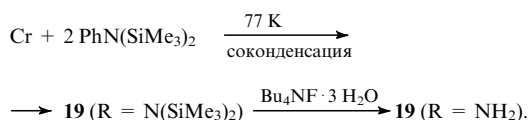
21

В случае хрома наряду с бисареновыми соединениями **20** с выходом 2% образуется трехпалубный комплекс **21** состава $Cr_2[\eta^6-C_6H_3(t-Bu)_3]_2[\mu-\eta^6:\eta^6-C_6H_3(t-Bu)_3]$.⁶¹ Реакции циркония и гафния в присутствии монооксида углерода приводят к 18-электронному стабильному аддукту циркония **22** и аналогичному малоустойчивому комплексу гафния. Реакция комплекса **20** (M = Nb) с $AgBF_4$ в толуоле сопровождается образованием тетрафторборатного комплекса, содержащего устойчивый 16-электронный катион **23**.



Строение комплексов **20–23** доказано методами масс- и ЯМР ^1H спектроскопии.⁶¹ Иттриевый комплекс **20** интересен тем, что является парамагнитным ($\mu_{\text{eff}} = 1.74 \mu_{\text{B}}$ при комнатной температуре), он дает четкие сигналы ЭПР в метилциклогексановом растворе при 77 К; для ^{89}Y значение $g_{\parallel} = 2.085$ (дублет), $g_{\perp} = 2.005$, $A = 3.0 \text{ мТ}$. Рентгеноструктурные исследования показали, что этот комплекс содержит параллельные бензольные кольца и является первым представителем η^6 -координационных соединений $\text{Y}(0)$.⁶⁰

Хромовый комплекс **19** с диалкиламинозаместителем ($\text{R} = \text{NMe}_2$) известен более 20 лет,^{15, 48} его строение доказано методом РСА,⁷¹ однако аналогичный комплекс с анилином долго не удавалось получить. Недавно⁴⁹ соконденсацией хрома с бис(триметилсилил)аминобензолом при 77 К получен комплекс **19** ($\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), который после обработки тетрабутиламмонийфторидтригидратом в тетрагидрофуране при 298 К дает бис(анилин)хромовый комплекс **19** ($\text{R} = \text{NH}_2$). Описываемое превращение протекает по следующей схеме:



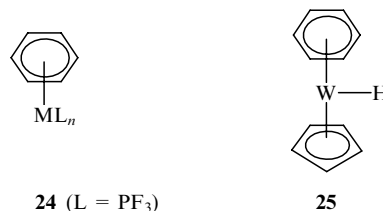
Комплекс **19** ($\text{R} = \text{NH}_2$) с $T_{\text{пл}} = 501 \text{ К}$ охарактеризован данными элементного анализа, ЯМР ^1H , ^{13}C и масс-спектрами, изучены его восстановительный потенциал и бренстедовская основность. Показательно, что при взаимодействии бис(π -анилин)хрома и его π - N,N -диметиланилинового аналога с HBF_4 в эфире протонирование осуществляется по атомам азота.

Синтезированы бисареновые π -комплексы металлов, которые ранее не вовлекались в реакции рассматриваемого типа, в частности, титана.^{49, 72} Так, взаимодействием этилбензола при 77 К в вакууме получен комплекс **19** ($\text{M} = \text{Ti}$, $\text{R} = \text{Et}$) с выходом $\sim 100\%$.⁷² Изучение свойств η^6 -нафталиновых комплексов хрома показало, что при соконденсации металла и нафталина или его Me -производных (L) при 193 К кроме бис(η^6 -нафталин)хрома(0) получена серия координационных соединений общей формулы $(\eta^6\text{-арен})\text{CrL}_3$, где арен — C_{10}H_8 , $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Me}$ и $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Me}_2$; $\text{L} = \text{CO}$, PMe_3 , $\text{P}(\text{OMe})_3$ и PF_3 . Комплексы охарактеризованы спектрами ЯМР ^1H . Подчеркнуто, что атомарный хром взаимодействует с 1,4-диметилнафталином стереоспецифично, образуя преимущественно (до 95%) изомер, в котором металл связан с незамещенным ароматическим ядром.

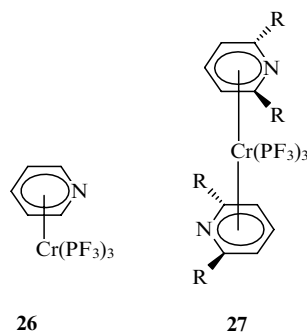
Изучению устойчивости, физико-химических свойств и структуры бисареновых комплексов, полученных газофазным синтезом, посвящено большое число работ (см., например,^{13–15, 26, 30, 49, 71}). Синтез и распад бисареновых комплексов рассмотрены в работах^{74, 75}. Возможность использования метода аддитивных схем для расчета ΔH парообразных бисареновых комплексов показана в статье⁷⁶. Получены

и интерпретированы электронные^{77, 78} и флуоресцентные⁷⁹ спектры комплексов молибдена. Исследованы окислительно-восстановительные свойства бисареновых производных нульвалентных металлов.⁸⁰

Кроме бисареновых соединений типа **19**, **20**, **22**, **23** в условиях газофазного синтеза получены моноареновые (**24**) и цикlopentadiенилареновые (**25**) комплексы.^{14, 15}

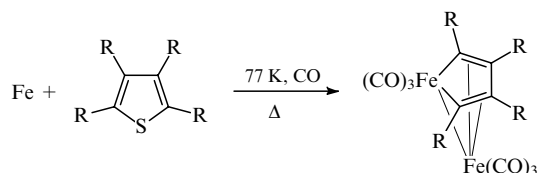


Комплексные соединения гетероароматических систем, полученные в результате газофазного синтеза, представлены π -комплексами пиридина и его C -метилзамещенных. На примере соконденсации хрома с пиридином в присутствии трифторида фосфора была впервые показана возможность участия в координации гетероароматической π -системы пиридинового цикла и получен π -комплекс **26**.³⁰



Низкотемпературное взаимодействие атомарного хрома и 2,6-диметилпиридина привело к сэндвичевому π -комплексу — бис(2,6-диметилпиридин)хрому (**27**, $\text{R} = \text{Me}$).⁶³ Его строение доказано методом РСА.⁸¹ При использовании в том же синтезе триметилсилильных производных пиридина удалось получить бис(η^6 -пиридин)хром (**27**, $\text{R} = \text{H}$).⁸² Подчеркнем, что ни один из бис(η^6 -пиридин)металлокомплексов не удалось получить обычным путем.^{83, 84}

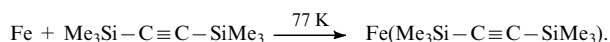
В обзоре⁸⁵ показано, что тиофен не вступает в реакции с нульвалентными металлами, однако известно превращение, сопровождающееся десульфированием гетероядра.²⁶



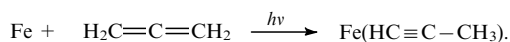
Этот факт свидетельствует о кардинальной перестройке тиофеновой системы в ходе реакции комплексообразования. Он должен быть учтен при дальнейших исследованиях газофазного синтеза металлокомплексов с участием гетероароматических систем, π -донорная активность которых не вызывает сомнений.^{85–87}

Газофазный синтез с участием нульвалентных металлов и алкинов, как показано в обзоре¹⁵, приводит в основном к тримеризации лигандных систем с образованием бензола и его замещенных. Это же подтверждают данные, суммированные в монографии²⁶. Вместе с тем в этой же публикации

приведена реакция, свидетельствующая об образовании комплексов металлов с алкинами.



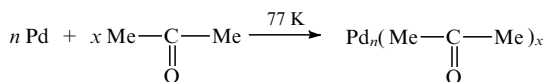
Подтверждения возможности синтеза металлокомплексов алкинов в атомарных синтезах были получены и в последующих публикациях^{20, 37, 53, 54, 88}. При соконденсации никеля,⁸⁸ железа⁵³ и меди^{37, 88} с ацетиленом при 10 К образуются комплексы $\text{M}(\pi\text{-C}_2\text{H}_2)_n$, где $n = 1, 2$. Показательно, что комплекс железа и метилацетилена того же состава был получен в ходе реакции аллена с железом при 10 К (аргон, облучение видимым светом).⁵⁴ Реакция протекает по следующей схеме:



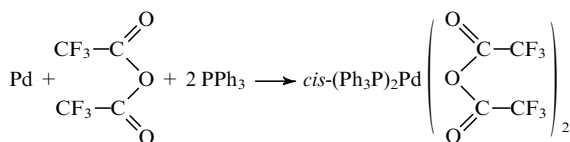
Последнее соединение при УФ-облучении превращается в σ -комплексы $\text{H}-\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ и $\text{H}_3\text{C}-\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{CH}$.⁵⁴

Выше было показано, что при взаимодействии ацетилена, циклопентадиена и марганца в условиях криосинтеза образуется смешанно-лигандный комплекс $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{HC}\equiv\text{CH})_2$.⁵⁶

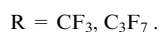
Комплексы, полученные в газофазных синтезах из атомарных металлов и кислородсодержащих лигандов, представлены относительно малым числом примеров. Ароматические спирты, эфиры, кетоны и кислоты ведут себя как обычные η^6 -ареновые лиганды, образуя замещенные бис(η^6 -арен)металлокомплексы типа **19** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,⁷⁰ OAlk ,^{14, 15} COAlk ,⁷⁰ COOAlk ,¹⁵ где $\text{Alk} = \text{Me}, \text{Pr}$). Спирты в газофазном синтезе образуют алкоголяты металлов. На основе ацетона и атомарного палладия получены стабильные комплексы, образующие в неводных растворах коллоидные системы с размером частиц ~ 8 нм. Предполагается,⁶⁴ что в этом случае протекает следующая реакция присоединения металла к кетону:



Однако строение образующихся продуктов реакции детально не изучено. Реакции присоединения протекают и при взаимодействии палладия с ангидридом трифторуксусной кислоты в присутствии трифенилфосфина.¹⁵



Вместе с тем известно,¹⁴ что взаимодействие хлорангидридов карбоновых кислот с атомарным палладием в газовой фазе приводит к продуктам внедрения указанного металла по связи $\text{C}-\text{Hal}$. Примером такой реакции является превращение



Приведенный в этом разделе материал свидетельствует о широких возможностях газофазного синтеза при получении разнообразных π -комплексов металлов.

6. Газофазный синтез металл-хелатов

Синтезированные в газовой фазе металл-хелаты относятся главным образом к одному классу комплексов — β -дикетонатам переходных и непереходных металлов. Это объясняется высокой устойчивостью β -дикетонатов и β -дикетонатов в условиях газофазного синтеза.^{15, 35, 36}

В ранних работах (см., например,¹⁵) были описаны газофазные синтезы ацетилацетонатов металлов с общей формулой $\text{M}(\text{acac})_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Sn}$) и $\text{M}(\text{acac})_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$). Выходы комплексов, полученных соконденсацией паров ацетилацетона и указанных атомарных металлов в условиях криосинтеза, колебались в пределах от 10 до 32%. Однако позже (см., например,^{35, 36}) удалось получить серию β -дикетонатов при температурах 363–543 К ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ti}, \text{Hf}$ и Zr) с выходами, близкими к количественным (90–100%). При этом было подчеркнуто,³⁶ что прямой синтез — наиболее перспективный метод промышленного получения β -дикетонатов. Производительность установки по проведению синтеза рассматриваемых комплексов резко возрастает при использовании лигандов в виде аэрозоля, что позволяет вводить в реакционную зону значительные количества β -дикетонатов с одновременной регулировкой их концентрации. Среди других работ этого направления следует отметить криосинтез координационных соединений, содержащих радионуклиды, в частности ацетилацетонат ^{63}Ni (см.⁸⁹).

Представляет интерес возможность использования газофазного синтеза для получения различных металл-хелатов (см. работу⁹⁰).

Анализ приведенных в настоящем разделе данных свидетельствует о больших возможностях газофазного синтеза при получении π -комплексов металлов с олефиновыми и ароматическими лигандами. Вместе с тем, примеры использования в этих синтезах гетероароматических и хелатообразующих лигандов весьма ограничены и не позволяют пока сделать выводов о перспективах получения в газофазных реакциях металлокомплексов гетероциклов и внутрикомплексных соединений.

III. Жидкофазный синтез

Синтезы координационных соединений из нульвалентных металлов в жидкой фазе объединяют три типа реакций — непосредственное взаимодействие нульвалентных металлов и лигандов, окислительное растворение компактных металлов в неводных средах и электросинтез. В результате этих превращений образуются преимущественно молекулярные аддукты и внутрикомплексные соединения, а также отдельные π -комплексы и многоядерные кластеры.

1. Синтез комплексных соединений при непосредственном взаимодействии нульвалентных металлов и лигандов

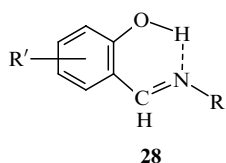
Метод прямого взаимодействия металлов с лигандами в отличие от газофазных синтезов не требует специальной аппаратуры — эти реакции протекают в обычных условиях.

Рассматриваемый метод широко применяется для синтеза отдельных видов π -комплексов и металл-хелатов, хотя удается получить и другие типы координационных соединений. Как указано в обзоре¹⁷, метод прямого взаимодействия металлов и лигандов с успехом применяется для получения π -аллильных комплексов палладия (реакция между бромпропеном и палладием при 353 К в атмосфере азота), комплексного соединения 1,5-циклооктадиена с празеодимом (в ТГФ), циклопентадиенильных производных европия и иттербия (в среде жидкого аммиака).

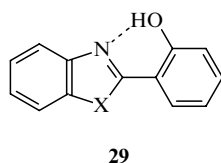
Образование внутрикомплексных соединений в рассматриваемых синтезах затруднено в основном из-за химической

инертности *d*- и *f*-металлов, являющихся комплексообразователями в реакциях замещения атомов водорода хелатообразующих лигандов.³ Однако для отдельных лигандных систем и нульвалентных металлов удалось выделить металл-хелаты с удовлетворительными выходами. Так, изучено взаимодействие ацетилаcetона с серией *d*-металлов (Ti, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Pd) и показано, что железо образует бис- и трисацетилацетонаты, тогда как остальные металлы ведут себя в инертной атмосфере пассивно.

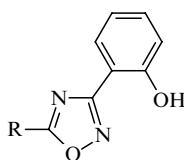
Весьма эффективно взаимодействуют с нульвалентными металлами лиганды, содержащие группу OH в орто-положении к C=N-группе — салицилальдоксим (**28**, R = OH),^{17,91} салицилаль-*o*-аминофенол (**28**, R = C₆H₄OH-*o*),⁹² 2-*o*-гидроксибензилбензозолы (**29**),⁹³ 3-гидроксибензил-5-R-1,2,4-оксадиазолы (**30**, R = Me, Ph, PhCH₂),^{92,94} 3-*o*-гидроксибензил-1,2,4-триазолы (**31**, X = NH, NPh) и 3,5-ди(*o*-гидроксибензил)оксадиазол (**32**).⁹⁵



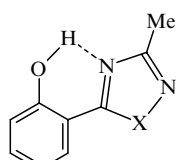
R = OH, C₆H₄OH-*o*, Py;
R' = H, OMe



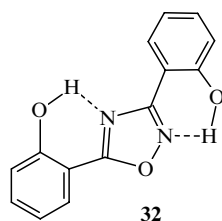
X = NH, NR', O, S



R = Me, Ph, CH=CH₂



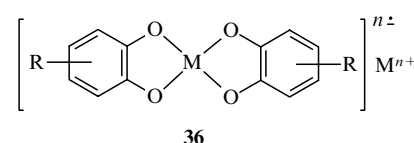
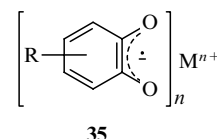
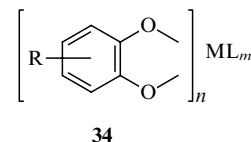
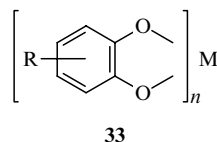
X = NH, NPh



В качестве растворителей в этих синтезах использованы эфир, фенол, фенол, ацетилаcetон, диметилформамид (ДМФА). Выходы комплексов колеблются в пределах 80–100%. Описываемые комплексные соединения имеют составы ML₂ (**28** (R = OH)–**31**) и ML (**28** (R = C₆H₄OH-*o*), **32**) в зависимости от основности лигандов (LH или LH₂). Комплексы ML интересны тем, что имеют ди-(**28**) или олигомерное (**32**) строение и являются представителями многоядерных соединений.^{29,96,97} Полимерный характер комплексов, полученных на основе лиганда **32**, подтверждают магнетохимические⁹⁸ и ЭПР-спектральные измерения: они свидетельствуют о наличии в рассматриваемых комплексах меди(II) и кобальта(II) обменно-связанных ионов, входящих в полимерную координационную структуру типа LH(ML)_nLH (*n* = 1, 2, ..., ∞).⁹⁵ При этом в исследованных комплексах меди имеет место обменное взаимодействие антиферромагнитного типа с обменным интегралом *J* ≈ –100 см^{–1}, а в координационных полимерах кобальта наблюдается ферромагнитный обмен с *J* ≈ 20–30 см^{–1} (см.⁹⁵).

Весьма активными лигандами являются *o*-хиноны,^{17,99–112} особенно содержащие *трет*-бутильные заместители. На их основе получены комплексы *o*-бензохинонов,

o-семихинонов и пирокатехинов, имеющие радикальную природу и играющие важную роль в координационной химии.^{106–108} В неводных растворителях (гексане, диметоксигексане, толуоле, ТГФ, хлороформе) преимущественно методом ЭПР обнаружено образование комплексов типа **33**–**36** (R = 3,5- или 3,6-(*t*-Bu)₂).



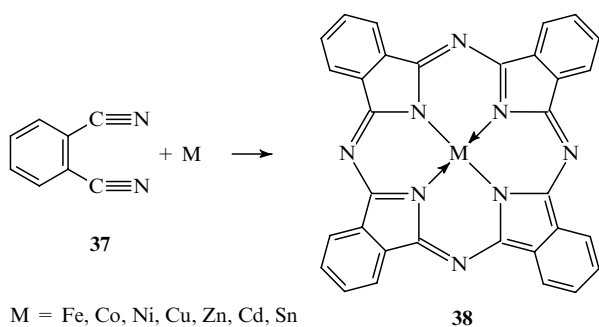
Образование радикальных *o*-семихинолятов типа **33** зафиксировано для таллия,¹⁰⁹ индия,¹⁰² цинка,^{100,103,110} кадмия,^{100,103,110} магния,¹⁰³ бария,¹⁰³ алюминия,¹⁰⁰ галлия¹⁰⁵ и олова.⁹⁹ Аддукты **34** характерны для меди и серебра (L = PPh₃, *m* = 2, *n* = 1),¹⁷ а также индия (L = phen, *m*, *n* = 1).¹⁰² В обзоре¹⁷ и публикациях^{99,110} приведены данные об анионо-радикальных солях типов **35** и **36**. Комплексы металлов с пирокатехинами могут быть получены и на основе тетрагалогено-*o*-хинона, например Sn(X₄C₆O₂)₂ (X = Cl, Br).¹⁰²

Наибольший интерес для изучения свойств и строения комплексов типа **33** представляют данные работ^{103,105}. В первой из них препаративно выделены и охарактеризованы комплексы 3,5-ди-*трет*-бутил-1,2-*o*-бензохинона (L) с магнием, барием, цинком и кадмием и их аддукты с пиридином, 2,2'-дипиридилем и *N,N,N',N'*-тетраметилэтилен-диамином (L') составов ML₂ и ML₂ · *n* L' (*n* = 1, 2). Комплексы **33** и их аддукты с L' получены при взаимодействии указанных выше нульвалентных металлов и лигандов в толуоле; детальные ЭПР-спектральные исследования подтвердили их бирадикальную природу и позволили установить конформацию бирадикальных лигандов. Работа¹⁰⁵ по-святила галлиевому трирадикальному комплексу с 3,5-ди-*трет*-бутил-1,2-*o*-бензохиноном **33** (*n* = 3). Это соединение получено при нагревании галлия и лиганда в кипящем толуоле (в атмосфере аргона) и охарактеризовано данными РСА. Комплекс имеет вид трехлопастного пропеллера с атомом галлия в центре; длина C—C-связи, находящейся между хелатообразующими атомами кислорода составляет 1.439(12) Å, что свидетельствует о семихинонной природе лигандов. Показательно, что эта величина мало отличается от длины той же связи (1.433 Å), в структурно охарактеризованном ранее хромовом аналоге.¹¹² Галлиевый комплекс **33** (*n* = 3) обладает ферромагнитными свойствами: его магнитный момент при 320 К составляет 2.95 μ_B, а при 9 К — 3.58 μ_B, далее вновь понижается и при 2 К имеет значение 3.26 μ_B.

Таким образом, в приведенных исследованиях получены прямые доказательства образования радикальных комплексов в ходе взаимодействия нульвалентных металлов с *o*-дихинонами, разработаны методики синтеза этих координационных соединений и установлены особенности их строения и физико-химических свойств.

В ряде случаев взаимодействие нульвалентных металлов с лигандом сопровождается темплатным превращением, при этом получают макроциклические хелаты. Стала класси-

ческой давно известная темплатная реакция прямого синтеза из нульвалентных металлов и динитрила *o*-фталевой кислоты (1,2-дицианобензола) **37** макроциклических фталоцианиновых комплексов **38**.^{9, 10, 17, 113, 114}



Формирование фталоцианиновых комплексов **38** протекает в высококипящих растворителях — α -метил- и α -хлорнафталине, нитро-*o*-дихлор-, трихлорбензоле и хинолине. Кроме лиганда **37** в рассматриваемое превращение вводились *o*-цианобензамид, фталимид и дииминоизоиндолин.^{17, 113}

В заключение этого раздела отметим, что при непосредственном взаимодействии металлов и лигандов образуются молекулярные комплексы.¹⁷ Такие комплексные соединения, например, получены для спиртов и карбоновых кислот с аминами (Py, Bipy, Phen).^{115–117}

2. Синтез комплексов при окислительном растворении металлов

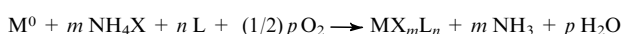
В отличие от рассмотренных выше методов прямого синтеза окислительное растворение металлов в жидкой фазе, сопровождающееся образованием координационных соединений, протекает в присутствии окислителей.^{14, 16, 17, 118–153} Простейшая схема этого превращения может быть следующей:¹⁶



где M — металл, Ox — окислитель, L — комплексообразователь (лиганд), Red — восстановленная форма окислителя, P — продукты взаимодействия компонентов среды.

В качестве окислителей в старых исследованиях (см. литературу в обзоре¹⁷, а также¹³⁰) применялись галогены, позже стали широко использовать галогеноводороды^{17, 126, 129, 132, 138, 148–150} и галогензамещенные углеводороды.^{118–120, 124–127, 131, 133, 137, 148, 150} Этот переход не случаен — синтез координационных соединений с использованием галогеноводородов и особенно галогенуглеводородов протекает в донорно-акцепторных неводных растворителях в мягких условиях без использования агрессивных сред и специальной аппаратуры. Кроме указанных окислителей в отдельных синтезах применялись сульфаты, перхлораты, броматы и хроматы некоторых металлов,¹⁷ хлорид ртути⁴ и нетрадиционные окислительные агенты^{4, 128} — соли нитрозония (NO^+X^-), арилдиазония ($ArN_2^+X^-$) и трифенилкарбеня ($Ph_3C^+X^-$, X = BF_4 , ClO_4 , PF_6).

Весьма эффективными реагентами при получении координационных соединений с помощью окислительного растворения металлов являются соли аммония.^{153–171} Разработан простой и доступный метод получения комплексов металлов, в основу которого положена следующая реакция:^{153, 156, 166, 169}



Отметим, что в это же превращение легко вступают и оксиды металлов.^{153, 168, 169, 172–176}

Наиболее часто в жидкофазных синтезах используются кобальт,^{16, 17, 119, 120, 130, 155, 156, 158} никель,^{16, 17, 120, 160, 161, 164} железо,^{16, 17, 118, 120, 130, 134, 145} цинк,^{153, 159, 166, 169} и медь.^{16, 17, 118, 121, 123, 127, 134, 135, 137, 141, 142, 146, 153, 159, 166, 169}

Много работ посвящено изучению растворения металлов платиновой группы и получению в этих синтезах комплексных соединений палладия,^{16, 17, 124, 129, 131, 133, 134, 136, 143} платины^{129, 131, 133, 134} и родия.^{129, 131} Большое внимание было уделено получению в окисляющих донорно-акцепторных средах комплексов золота^{132, 134, 138, 148, 150} и серебра.^{138, 139} В отдельных публикациях описано получение из нульвалентных металлов комплексов титана,¹¹⁹ хрома,^{125, 134} марганца,¹¹⁹ кадмия,¹⁶³ ниобия,¹²⁶ тантала¹²⁶ и европия.¹²⁸ В работе¹⁷⁷ высказано предположение о возможности образования комплексов редкоземельных элементов (Ln) в системе $Ln-PBu_3-CCl_4$, но их синтез не описан.

Растворители, которые в большинстве случаев являются лигандами, представлены в основном соединениями с N- и O-донорными атомами, такими как ацетонитрил (AN),^{16, 17, 118, 128, 129, 146} бензонитрил (BN)¹³⁰ алифатические амины (AM),^{130, 164, 166, 167, 169} пиридин (Py),^{16, 17, 133, 178} диметилсульфоксид (DMSO),^{16, 17, 118, 120, 130, 138, 139, 143, 146, 148–150} диметилформамид (DMF),^{16, 17, 118, 119, 124, 126, 137, 146, 155, 164} формамид (FA), монометилформамид (MFA), диметил-ацетамид (DMA)^{121, 123, 141, 145}, а также спирты^{157, 160} и пропиленкарбонат (PK).¹⁴² Кроме указанных соединений в качестве N-доноров выступают азолы,¹³⁷ 2,2'-бипиридил (Bipy),^{16, 17, 121, 123, 130, 142} 1,10-фенантролин (Phen)^{123, 131} и аденин,¹³⁷ а в качестве O-доноров — мочевины,¹²⁵ пиридин-*N*-оксид,^{120, 133, 178} трифенилфосфиноксид,^{120, 178} диметилглиоксим^{130, 179} и β -дикетоны.^{130, 151, 152, 179} В качестве лиганда с донорным атомом фосфора был использован трифенилфосфин.¹³⁰

Комплексные соединения, полученные в результате окислительного растворения нульвалентных металлов, представлены всеми типами комплексов,¹⁷ однако их соотношение далеко неодинаково.

Известен единственный пример π -комплекса, полученного окислительным растворением меди(0) в системе 1,5-COD–DMF– CCl_4 . В синтезированном комплексном соединении состава $[Cu(COD)Cl]_2$ медь стабилизирована мягкой лигандной системой циклооктадиена в низшей степени окисления (+1), что подтверждает диамагнетизм рассматриваемого комплекса.^{16, 179} Этот результат согласуется с известным положением о том, что в рамках принципа жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) мягкие основания (лиганды) стабилизируют низшие степени окисления комплексообразователей.¹⁸⁰

Немногочисленны также ди- и полиядерные комплексы, синтезированные в окислительных системах.^{16, 17, 118, 123, 141, 171, 181}

Основную массу комплексов, полученных рассматриваемым методом, составляют молекулярные комплексы и металл-хелаты.

а. Синтез молекулярных комплексов

Среди молекулярных комплексов в соответствии с подходом, предложенным в обзоре¹⁶, можно выделить два вида соединений — нейтральные и ионные. К первым относятся, например, аддукты с общей формулой $MX_m L_n$, где M = Co,^{16, 178} Cr,¹²⁵ Ni,^{16, 178} Fe,^{118, 178} Cu,^{16, 118, 137, 146, 178} Pd,^{131, 133, 146} Pt,¹³¹ Rh,¹³¹ Zn,^{159, 166, 169} Cd,¹⁶³ Au,^{132, 148, 150} Ag,¹³⁸ MoO_2 ,¹⁶ WO_2 ,¹⁶ Eu;¹²⁸ L = DMSO,^{16, 17, 118, 146, 148–150} DMF,^{16, 17, 118, 137, 146} DMA,¹⁶ AN,^{16, 17, 118, 128, 146} Py,^{133, 177} $Py-O$,^{133, 178} Ph_3PO ,¹⁷⁷ X = Cl, Br, NCS, BF_4 ; m, n = 1–3. Координационные соединения второго вида представлены комплексами железа:^{16, 17, 118} *cis,trans*- $[Fe^{III}(DMF)_n Cl_2] \cdot [Fe^{III}Cl_4]$, (n = 3, 4);

cis-[Fe^{III}(DMSO)₄Cl₂]Cl, *cis*-[Fe^{III}(DMSO)₄Cl₂][FeCl₄], [Fe^{III}(DMSO)₅Cl][FeCl₄]₂, [Fe^{III}(DMSO)₅Cl][Fe₂Cl₆O], [Fe^{II}(AN)₆][Fe^{III}Cl₄]₂ и [Fe^{II}(BN)₆][Fe^{III}Cl₄]₂; меди¹⁴⁶ — [Cu^I(AN)₄]BF₄, [Cu^I(Me₃S)₃]I₄, [Cu^{II}(DMSO)₅](BF₄)₂, [Cu^{II}(DMSO)₄(AN)₂](BF₄)₂, [Cu^{II}(DMSO)₄DMF·AN](BF₄)₂ и [Cu^{II}(DMSO)₄AN·H₂O](BF₄)₂; кобальта¹⁶ — [Co^{II}(DMSO)₆][Co^{II}Cl₄]; хрома¹²⁵ — [NH₂Me₂][CrCl₆]Cl; палладия — [NH₄]₂[PdCl₄]₁₂₉, [NH₂Me₂]₂[PdBr₄]₁₂₄, [NH₂Bz₂]₂[PdBr₄]₁₂₄, [NHMe₃]₂[PdBr₄]₁₃₃, [Me₃NOH]₂[PdBr₄]₁₃₃, [(PyO)₂H]₂[Pd₂Cl₆]₁₃₃ и [PdL₂Br₂][PdBr₄] (где L = Ph₃BuP)₁₃₁; платины¹²⁹ — [NH₂Me₂]₂[PtCl₆], [PtLBr₂][PtBr₄]; родия — [NH₂Me₂]₄[RhCl₆]Cl₁₂₉, [PyH][RhPy₂Br₄], [Ph₃BuP][Rh(CO)₅Br₄]₁₃₁ и [Ph₃BuP][Rh(CO)Br₄(EtOH)]₁₃₁; титана¹²⁶ — [NH₂Me₂]₄[TiOF₄][TiF₆]·HF·H₂O; циркония¹²⁶ — [NH₂Me₂]₂[ZrOF₄]·2HF; ниобия¹²⁶ — [NH₂Me₂]₂[NbOF₃][NH₂Me₂F]·4HF; тантала — [NH₂Me₂][TaOF₃][NH₂Me₂]·HF; золота^{148, 150} — [Me₃S][AuBr₄], [Me₃S][AuBr₄(Me₂S)]·H₂O, [Me₃SO]·[AuBr₄]·H₂O, [Me₂BuSO][AuBr₄]·H₂O, [Me₃S]₂·[Au₂Br₈]·2DMSO·H₂O, [Me₃S][Au₂Br₇(Me₂S)]·3H₂O и серебра¹³⁹ — [Me₂S⁺·CH₂CO₂R][AgX₂][−].

Строение указанных выше диметилсульфоксидных комплексов исследовано методом РСА (см. ссылки в работе¹¹⁸).

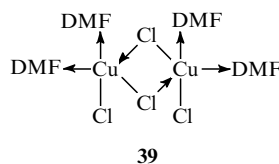
Приведенные выше комплексы интересны не только необычностью составов, но и тем, что в некоторых из них комплексообразователи имеют различную степень окисления (например, комплексные соединения железа). Другой особенностью комплексов, полученных в окислительных донорно-акцепторных системах, является стабилизация в них нехарактерных степеней окисления металлов. Так, наряду с обычно реализуемыми степенями окисления металлов, в частности, для меди +1 и +2, в системе Cu–DMF–SO–CCl₄–TU (TU — тетраметилтиурамдисульфид) по данным работы¹⁴² образуются диамагнитные† комплексы Cu(+3).

Использование той же системы в случае палладия, как считают авторы статьи¹⁴³, приводит к промежуточным комплексам одновалентного палладия. В результате окисления Au⁰ хлористым(бромистым) водородом в DMSO выделены комплексы одно- и трехвалентного золота — [(Me₂S)AuBr] и [(Me₂S)AuBr₃]_{132, 148, 150}. Подчеркнем, что комплексные соединения трехвалентных меди и золота, как и одновалентного палладия, встречаются сравнительно редко.

В обзоре¹⁶ подчеркнуто, что рассматриваемые комплексы могут содержать в качестве лигандов как компоненты реакционной смеси (растворители, дополнительные лигандные системы), так и продукты превращений этих компонентов. Это положение нашло наглядное подтверждение в случае использования в качестве лигандов амидов^{16, 118, 123, 141, 179} и сульфоксидов.^{132, 144, 148–150} В системе M⁰–амид–Ох образуются разнообразные комплексы, характер которых определяется природой амидного лиганда, металла и окислителя. Как показано в обзоре¹⁶ (см. также ссылки в нем), из системы DMF–Fe–CCl₄ выделены и охарактеризованы комплексы с трансформированными лигандными фрагментами — [(Me₂NCH)₂CH]–[Fe^{III}(DMF)₆][Fe^{III}Cl₄]₄ и [MeNH₃]₄[Fe^{II}Cl₆]·H₂O. Реакция протекает с разрывом связей в молекуле DMF: N–CH₃, NC–O и N–CHO.

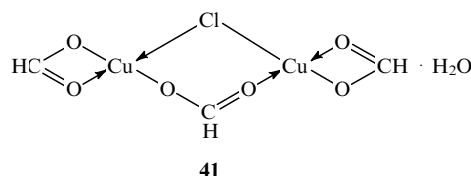
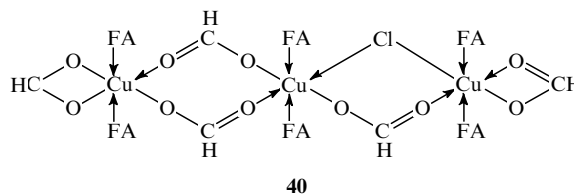
Подобным образом ведут себя амиды в окислительной системе, содержащей медь и CCl₄; наряду с тем, что выделен и структурно охарактеризован комплекс **39** с неизменным лигандом DMF, образуются комплексные соединения с существенно измененной лигандной системой.

В той же системе, например, формамид (FA) образует¹⁴¹ три вида комплексных соединений: [Cu(HCOO)₂(FA)₂], [Cu₃Cl(H-



COO)₅(FA)₆] и [Cu₂Cl(HCOO)₃]·H₂O, а метилформ-амид¹⁴¹ — тетрамерный кластер [(MeNH₃)Cu(HCOO)₃]₄. Комплекс [Cu(HCOO)₂(FA)₂], получен также при растворении меди в формамиде в присутствии кислорода воздуха и α,α'-дипиридила.¹²³ Ему на основании данных РСА приписано полимерное строение, и установлена его принадлежность к сетчатым карбоксилатам. Атом меди, занимая центр инверсии, координирует атомы кислорода двух молекул формамида и четырех формиатных групп. Координационный полиэдр — тетрагональная бипирамида. В формиатной группе и формиатидной молекуле длины связей близки к стандартным значениям. В тетрамерном соединении [(MeNH₃)Cu(HCOO)₃]₄ отдельные трехмерные формиат-купрат-анионные фрагменты связаны водородными связями NH...O с катионами метиламмония.¹⁴¹ Расстояние N...O составляет 2.81 Å. Строение комплексных соединений [Cu₃Cl(HCOO)₅(FA)₆] и [Cu₂Cl(HCOO)₃]·H₂O может быть представлено формулами **40** и **41** соответственно.

Формирование формиатных комплексов меди в системах Cu–FA(или MFA)–CCl₄ объяснено гидролизом формамида



и метилформамида в условиях окисления меди в присутствии CCl₄.¹⁴¹

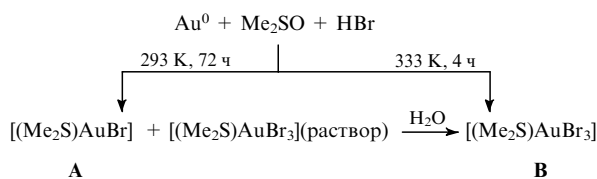
Анализ приведенных данных показывает, что состав комплексов, образующихся при окислении Cu⁰ в системе CCl₄–амид, определяется в основном природой амидного лиганда: в случае DMF образуются комплексные соединения типа [Cu_nCl_{2n}(DMF)_m], тогда как FA и MFA гидролизуются, и продукты их гидролиза выступают в качестве лигандов. Кроме того, на состав и строение комплексов, образующихся в системе Cu⁰–CCl₄–DMF, оказывает влияние соотношение компонентов:¹⁷⁹ при [CCl₄] = [DMF] ≫ [Cu⁰] выделен комплекс [CuCl₂(DMF)₂]₂, а при [CCl₄] ≈ [DMF] ≈ [Cu⁰] — [Cu₃Cl₆(DMF)₂] и [Cu₄OCl₆(DMF)₆].

Диметилацетамид образует¹⁴⁵ в системе DMA–Fe–CCl₄ комплекс [Fe^{II}Fe^{III}Cl₈(DMA)₆] с неизменной лигандной системой. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что в кристалле этого комплекса атомы железа находятся в типичном октаэдрическом и тетраэдрическом окружении в соотношении 1:2. Координация DMA происходит через атомы кислорода. Этот способ координации рассматриваемого лиганда вытекает и из данных ИК-спектроскопии: наблюдается значительное понижение валентных

† Диамагнетизм, однако, не является безусловным доказательством степени окисления меди, так как среди комплексов трехвалентной меди немало парамагнитных соединений.³ Ион Cu³⁺ имеет d⁸-электронную конфигурацию, как и Ni²⁺.

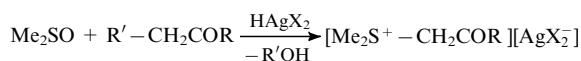
колебаний карбонильной группы в комплексе ($\sim 1600 \text{ см}^{-1}$) по сравнению с аналогичным поглощением свободного DMA (1655 см^{-1}). Еще более глубоким изменениям подвергается диметилформамид в системах DMF–Pd–PhCH₂Br (см.¹⁶), DMF–Pt–HCl (см.¹²⁹) и DMF–Rh–HCl (см.¹²⁹). Во всех случаях выделены аммонийгалогенидные ионные комплексы — [Me₂N(PhCH₂)₂][PdBr₄], [H₂NMe₂]₂[PtCl₆] и [H₂NMe₂]₄[RhCl₆]Cl соответственно. Строение описываемых комплексов доказано¹²⁹ для комплекса платины методом PCA, для родия — методами PCA, магнитной восприимчивости, электронной и фотоэлектронной спектроскопии.

Диметилсульфоксид, подобно ДМФА, образует комплексные соединения, содержащие в качестве лигандной системы молекулу ДМСО (см.^{16, 17, 118, 130}) или продукты превращения этого лиганда и окисляющего агента.^{132, 138, 139, 143, 148–150} Молекулярные аддукты ДМСО, как указано выше (см.^{16, 17, 118, 130}), получены в системах DMSO–M⁰–CCl₄, где M = Fe, Co. В случае Pd, Au и Ag происходит деоксидирование молекулы сульфоксида и образование комплексов сульфидов. При окислении палладия в присутствии ДМСО и HBr происходит образование комплекса (Me₂S)PdBr₂;¹⁶ при использовании в качестве окислителя Cl₄ получается комплекс PdI(MeS)·H₂O.¹⁴³ Окисление нульвалентного золота в системе DMSO–RX (R = H, Bu; X = Cl, Br) сопровождается образованием серии рассмотренных выше диметилсульфидных комплексов.^{132, 148, 150} Один из процессов, протекающих в этом случае, описывается схемой¹³²



Строение комплексных соединений **A** и **B** установлено методом PCA. При этом показано, что в кристаллах комплекса **A** существуют цепочечные межмолекулярные контакты Au...Au и межмолекулярные контакты Au...Br, дополняющие плоскостную координацию атомов золота до искаженной бипирамидальной. Вместе с тем в системе DMSO–Au⁰–BuBr получен комплекс с неизменной лигандной системой^{148, 150} — бутилдиметилхлоросульфоновая соль [Me₂SO(Bu)][AuBr₄]. В смешанном соединении {[Me₂S]₂[Au₂Br₃]·2DMSO·H₂O} наряду с деоксидированной молекулой серосодержащего лиганда присутствует также DMSO.^{148, 150}

Серебро в тех же системах образует триметилсульфониевые соли [Me₃S]AgBr₂ и [Me₃S]Ag₂X₃, где X = Br, I.¹³⁸ При добавлении в реакционную смесь кетонов синтезированы ионные комплексные соединения [R₂S–CH₂COR][AgX₂[–]] (R = Me, Ph) являющиеся карбонилсодержащими сульфониевыми солями галогенидов серебра. Авторы работы¹³⁹ полагают, что образование указанных комплексов происходит в результате конденсации ДМСО с кетонами в кислой среде в присутствии галогенидов серебра по схеме

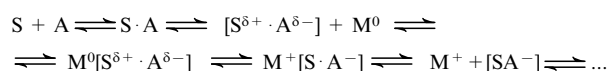


Конденсация происходила при растворении серебра в смеси DMSO–HBr при 333 К в течение 3 ч или при двухдневном стоянии с последующим добавлением кетонов (ацетона или ацетофенона). Аналогичные комплексные соединения, содержащие в качестве X иод, получены при взаимодействии

Me₂S·I₂ с ацетоном с добавлением AgI и смеси иодистоводородной кислоты со спиртом или при растворении комплекса [Me₃S]Ag₂I₃ в смеси DMSO–HI при нагревании с добавлением спиртового раствора ацетона.¹³⁸ Строение карбонилсодержащих комплексных соединений доказано методом PCA.

Изоструктурные соединения (X = Br, I; R = Me) содержат цепочку из тетраэдрических анионов [AgX₄][–], в которых наблюдаются небольшие различия длин связей AgX и значительные угловые искажения (до 20°). Структура аналогичного комплекса при R = Ph и X = Br построена из тетраэдрических анионов [AgBr₄][–], объединенных общими ребрами тетраэдра в бесконечную цепочку.¹³⁹ Предложенные схемы взаимодействия сульфоксидов с нульвалентными металлами в донорно-акцепторных средах опираются на литературные данные по химии сульфоксидов и результаты исследования рассматриваемых окислительных процессов.^{148–150}

В работах^{16, 17, 140, 146} предпринята попытка описать механизм окислительного растворения металлов. Первоначально (см. библиографию в обзорах^{16, 17}) предполагалось, что эти процессы протекают через промежуточное образование активных комплексов окислителя и растворителя, обладающих повышенной способностью связывать электроны металла и тем самым облегчать его окисление. Схема такого процесса ориентировочно была представлена следующим образом:



где S — растворитель, A — окислитель (акцептор электронов). Обсуждена роль металлов и кислорода в рассматриваемых окислительных процессах.^{16, 17} Однако доказательств приведенной выше схемы пока недостаточно.

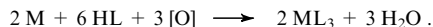
В этой связи более привлекательной представляется концепция донорно-акцепторных электроно-транспортных систем (DAETS).^{140, 146} Согласно этим представлениям в окислительных средах образуются дипольные ионные соединения, моделирующие промежуточные продукты взаимодействия DAETS. В доказательство протекания процесса окисления металлов в неводных средах с формированием DAETS исследовано взаимодействие ионных соединений типа [Me₂EtS=O][BF₄][–], [Me₂NCH=OEt][BF₄][–] и [Me₃S=O]⁺ с металлической медью.¹⁴⁶ При этом выделена серия комплексов, содержащих этот металл в степени окисления, равной единице ([Cu^I(AN)₄][BF₄], Cu^I[Me₃S⁺]₃I₄ и Cu^IPy) и двум ([Cu^{II}(DMSO)₃][BF₄]₂, [Cu^{II}(DMSO)₄(AN)₂][BF₄]₂, [Cu^{II}(DMSO)₄AN·H₂O][BF₄]₂ и Cu^{II}(DMSO)₂·AN·DMFA][BF₄]₂). Смешанно-лигандные комплексы, содержащие одновременно молекулы DMSO, DMFA и AN получены из раствора DAETS [Me₂EtS=O][BF₄][–]–Cu–DMSO при добавлении смеси DMFA и AN. Показательно, что некоторые из указанных комплексов могут быть получены и в обычных условиях окислительного растворения меди. Строение комплекса [Cu^I(AN)₄][BF₄][–] установлено методом PCA.

Комплексные соединения, содержащие в качестве лиганда ДМСО, интересны тем, что, как полагают авторы работы¹⁴⁶ на основании данных ИК-спектроскопии, в них осуществляются три различных способа связывания молекулы ДМСО с двухвалентной медью — через атомы кислорода, серы и с участием обоих донорных центров. В связи с тем, что наиболее распространенным способом связывания Cu^{II} и ДМСО является координация металла с атомом кислорода,¹⁸⁰ результаты работы¹⁴⁶ требуют дополнительных доказательств, в частности, исследования структуры комплексов двухвалентной меди с ДМСО методом PCA.

6. Синтез металл-хелатов

Внутрикомплексные соединения, полученные в окислительных донорно-акцепторных системах в присутствии хелатообразующих лигандных систем, представлены ацетилацетонатами,^{16, 130, 151, 179} карбоксилатами,¹⁵² диметилглиоксимами,^{142, 143} 8-оксихинолятами^{16, 179} и дитиокарбаматами^{142, 143} переходных металлов. Ацетилацетонаты $\text{Co}(\text{acac})_2$ и $\text{Fe}(\text{acac})_3$ образуются в окисляющей системе $\text{acacH} - \text{DM} - \text{SO} - \text{BN}$ (где BN — бензонитрил) в атмосфере азота.¹³⁰ Кислород воздуха способствует не только ускорению растворения кобальта, но и образованию $\text{Co}(\text{acac})_3$. Такой же комплекс выделен в присутствии триэтиламина, который не координируется с металлом рассматриваемого ацетилацетоната. Напротив, такие N-доноры, как Py и α, α' -Bipy (L), образуют с ацетилацетонатами аддукты $\text{M}(\text{acac})_2 \cdot n\text{L}$, где M = Co, Fe; $n = 1, 2$. Описан и комплекс $\text{Cu}(\text{acac})_2$, полученный в окисляющей системе, включающей галогеноуглеводород.^{16, 179} Недавно¹⁵¹ изучено окислительное растворение иттрия в системах, содержащих ацетилацетон в качестве основного компонента, а также ацетон, эфир, диоксан, AN, Py, α, α' -Bipy, DMSO, DMF, пирролидон-2 и уксусную кислоту (AcOH). Из смесей Y — acac — Me_2CO (эфир, диоксан, AN) выделены комплексы одного и того же состава $\text{Y}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В системах acac — Py, α, α' -Bipy, DMSO, DMFA, PK или AcOH соответственно образуются комплексы $\text{Y}(\text{acac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Py}$, $\text{Y}(\text{acac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1/2\text{Bipy}$, $\text{Y}(\text{acac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMSO}$, $\text{Y}(\text{acac})_3 \cdot 5/3\text{H}_2\text{O} \cdot 1/3\text{DMF}$, $\text{Y}(\text{acac})_3 \cdot 5/3\text{H}_2\text{O} \cdot 1/3\text{PK}$ и $\text{Y}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.¹⁵¹

Прямое растворение нульвалентных висмута и сурьмы в присутствии окислителя было использовано для получения карбоксилатов указанных металлов.¹⁵² Реакция протекает по схеме



Таким способом были получены формиат и ацетат висмута (окислители — кислород воздуха или H_2O_2), ацетат и трифторацетат сурьмы (окислители — азотная кислота, перекись ацетила или ацилнитраты).

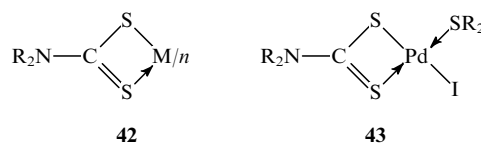
Легко проходят синтезы координационных соединений в окисляющих металл донорно-акцепторных системах, если в качестве лиганда использовать диметилглиоксим.^{16, 17, 130, 179, 182} Диметилглиоксим, как известно,^{3, 12} является классическим хелатообразующим лигандом. На его основе получены внутрикомплексные соединения типа ML_2 , где LH — DGI. Однако использование метода окислительного растворения металлов позволяет получить не только комплекс ML_2 , но и $\text{MX}_n(\text{LH})_m$ и $\text{MX}_{n-p}(\text{LH})_m\text{L}_p$. Кроме того, известны смешанно-лигандные комплексы — $\text{MX}_n(\text{LH})_m \cdot p\text{Solv}$, где Solv — DMSO и DMF. Комплекс первого вида образуется в системе $\text{Ni}^0 - \text{LH} - \text{AN} - \text{CCl}_4$.¹⁷⁹ Координационные соединения второго вида представлены комплексами $[\text{CuCl} \cdot \text{LH}]$, полученными в системе $\text{Cu}^0 - \text{LH} - \text{EtOH} - \text{CCl}_4$.^{17, 179} третий вид соединений объединяет комплексы $[\text{CoX}_2(\text{LH})\text{L}]$, где X = Cl, Br, I,^{130, 179, 182} формулы которых записаны, как $\text{H}[\text{CoX}_2\text{L}]$. Один из описываемых комплексов этого вида (X = Cl) является диамагнитным,¹⁷⁹ что свидетельствует о вхождении в его состав кобальта в степени окисления +3.

Сольватированные комплексы включают ряд соединений, например $[\text{CuCl}_2(\text{LH})_2\text{DMSO}]$ ¹⁷⁹ и $[\text{NiCl}_2(\text{LH})_2] \cdot \text{DMF}$.^{17, 130} Получение комплексов с полностью сохраненной лигандной системой (LH) имеет принципиальное значение для координационной химии хелатообразующих лигандов с кислотной ЕН-группой, которым в последнее время уделяется большое внимание.^{7, 183}

Диметилдитиокарбаматы меди¹⁴² и палладия¹⁴³ были синтезированы в окислительных системах, содержащих FA,

DMF, DMSO или PK, Cl_4 и тетраметилтиурам (или его катион). Получена серия комплексов меди, содержащих, по-видимому, как Cu(II), так и Cu(III) — $[\text{CuI}(\text{Me}_2\text{NCS}_2)_2]\text{CHI}_3$, $[\text{Cu}_2\text{I}(\text{Me}_2\text{NCS}_2)_3]$, $[\text{Cu}_2\text{SCN}(\text{Me}_2\text{NCS}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Me}_2\text{NH}_2][\text{CuCO}_3(\text{Me}_2\text{NCS}_2)] \cdot \text{Cu}_2\text{S}$, $[\text{Cu}_3\text{I}_2(\text{Me}_2\text{NCS}_2)_5]$ и палладия — $\text{PdI}[\text{Me}_2\text{NCS}_2]$, $\text{Pd}[\text{Me}_2\text{NCS}_2][\text{Me}_2\text{S}]$ и $\text{Pd}_3\text{I}_3[\text{Me}_2\text{NCS}_2]_3[\text{Me}_2\text{S}]$.

Наличие диметилдитиокарбаматного фрагмента для рассматриваемых комплексов доказано данными ИК-спектров, а для координационных соединений **42** (M = Cu^{2+} , $n = 2$)† и **43** методом PCA.^{142, 143}



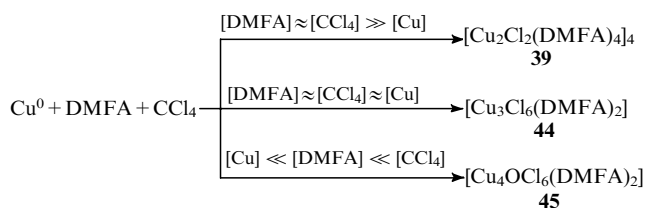
R = Me, Et

Приведенный в настоящем разделе материал свидетельствует о принципиальной возможности получения внутрикомплексных соединений при окислительном растворении металлов в донорно-акцепторных средах. Однако для этого направления прямого синтеза металлокомплексов известно мало хелатообразующих лигандных систем.^{3, 6, 7, 9, 10, 182}

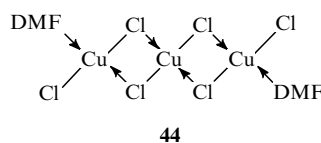
в. Синтез ди- и полиядерных комплексов

Безусловный интерес с позиций химии ди- и полиметаллических координационных соединений^{29, 97, 184–186} представляют многоядерные комплексы, синтезированные в результате окислительного растворения нульвалентных металлов в донорно-акцепторных системах. К комплексам этого типа могут быть отнесены описанные выше ди- и трехъядерные соединения меди **39–41**, а также ионные соединения железа, палладия, золота и серебра, содержащие в молекуле несколько атомов металла.

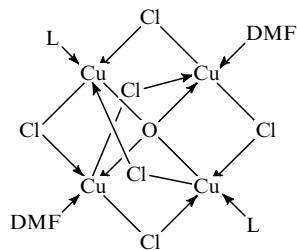
Преимущество прямого синтеза заключается в возможности направленного получения комплексов с различным содержанием атомов металла. Так, в системе $\text{Cu}^0 - \text{DMF} - \text{CCl}_4$ при варьировании соотношения компонентов были получены двух-, трех- и четырехъядерные кластерные структуры.¹⁸¹ Реакции описываются следующей схемой:



Строение комплексов **39**, **44**, **45** доказано методом PCA.^{118, 181}

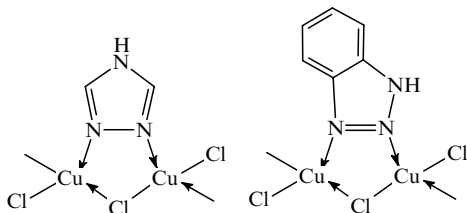


† Комплекс **42** получен при медленной возгонке при 473–493 К соединения $[\text{Cu}_3\text{I}_2(\text{Me}_2\text{NCS}_2)_5]$.

45, L = DMF,¹⁸¹ Me₂NH¹⁷¹

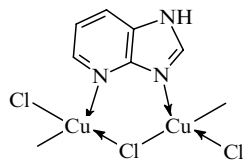
Близкие по структуре к комплексу **45** кластеры, содержащие тот же металлоостов, описаны в работе¹⁷¹. Их общая формула — Cu₄OCl₆ · n(CH₃)₂NH · mSolv, где n = 4, m = 0 ÷ 2, Solv = MeOH, DMSO.

Биметаллические соединения **46–48** с двумя атомами хлора образуются в системе Cu⁰–DMF–L, где L — азотистые гетероциклы: 1,2,4-триазол, бензотриазол и адеин.¹³⁷ Подчеркнем, что авторы работы¹³⁷ приписали комплексу **48** ошибочную формулу, включив в координацию атом азота NH-пиррольного фрагмента, который, как известно,^{29, 187–190} практически лишен донорных свойств.



46

47



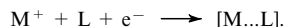
48

Что же касается выполнения мостиковой функции триазольным лигандом в комплексах **46** и **47**, то в этом сомнений нет: такой способ координации триазолов и их производных однозначно доказан методом PCA (см. библиографию в обзоре¹⁹⁰).

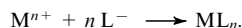
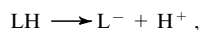
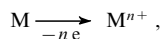
В заключение укажем на относительно слабую изученность физико-химических свойств и структуры описываемых здесь координационных соединений. Особенно это замечание относится к практической неизученности магнитных свойств ди- и полиядерных комплексов, ряд из которых (например, комплексы **39–41**, **44**, **45**) представляют несомненный интерес как магнитно-обменные кластеры.

IV. Электросинтез координационных соединений

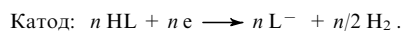
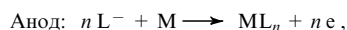
Электросинтез является не только самым старым,^{11, 12} но и одним из наиболее доступных препаративных методов получения координационных соединений.^{4, 17, 22–24, 27, 191–194} Электросинтезы проводят с использованием растворяющихся анодов или катодов, причем реакции с участием первого из указанных электродов представлены особенно широко. Сущность электросинтеза комплексных соединений описывается простой схемой²²



Если в процессе участвуют лиганды (LH) с кислотной ЕН-группой (Е = NR, O, S, Se), то протекают следующие реакции:¹⁷



В последнем случае механизм предполагает анодное растворение металла с последующим комплексобразованием.^{4, 24}



Таким образом, электрохимические реакции не требуют применения окислителей или восстановителей. Это придает им определенную привлекательность.⁴ Другие важные преимущества электросинтеза координационных соединений перед обычными синтетическими методами заключаются в возможности их регулировки, получении труднодоступных соединений и проведении процессов в мягких условиях с высокими выходами.^{17, 27} Наиболее широко в качестве растворителей в электросинтезах используют спирты, THF, DMF, DMSO, AN, Py, а также пропиленкарбонат, сульфолан, диглим и гексаметилфосфортриамид. С помощью электросинтеза могут быть получены все типы координационных соединений, но особенно широко этот метод применяется в настоящее время для получения молекулярных комплексов и внутрикомплексных соединений.

а. Электросинтез молекулярных комплексов

Молекулярные комплексы, полученные с использованием электросинтеза, представлены разнообразными аддуктами органических N-, P-, O-доноров с галогенидами (псевдогалогенидами) и органогалогенидами металлов.^{4, 23, 24, 27, 195–199} Первые имеют общую формулу MX_n · pL, вторые — R_mMX_{n-m} · pL, где М — металлы первой (Cu, Ag, Au),^{27, 197} второй (Zn, Cd),^{23, 27, 199} третьей (Ga, In),^{23, 27} четвертой (Sn, Pb, Ti, Zr, Hf),^{23, 24, 195} пятой (V)²³, шестой (Cr),^{23, 196} седьмой (Mn)²⁴ и восьмой (Co, Ni, Pd)^{23, 27, 198} групп; L = AN, Py, Bipy, o-Phen, этилендиамин (En), имидазол, PR₃, R₂PCH₂CH₂PR₂,^{23, 27} DMSO, диоксан, мочевины,^{23, 27} R = Alk, Ar; X = OH,¹⁹⁹ Hal,^{23, 27} CN,²³ NCO,¹⁹⁷ и ClO₄.^{197, 198} m, n, p = 1 ÷ 3.

В условиях электросинтеза при анодном растворении кадмия в ацетонитрильном растворе, содержащем N-(гидроксипропил)салицилиденимин и фенантролин, вместо хелата азометина²⁰⁰ получен аддукт Cd(OH)₂ · (Phen)₂.¹⁹⁹ Строение этого молекулярного комплекса доказано методом PCA: соединение имеет октаэдрическое строение с координационным узлом CdN₄O₂.¹⁹⁹ К этому же типу координационных соединений могут быть отнесены ионные комплексы катионного^{4, 23, 24, 195, 197, 198} и анионного^{23, 24, 195, 196} типов. Катионные комплексы представлены достаточно широким кругом соединений,^{23, 27} синтезированных в результате анодного растворения металлов в органических растворителях, содержащих сильные минеральные кислоты — HBF₄ или HClO₄. Источником перхлорат-анионов являются также аммонийные соли хлорной кислоты (см., например,^{197, 198}).

При электролитическом растворении металлов (Zn, Cd, In, Ti, V, Cr, Co, Ni, Fe) в ацетонитрильном растворе или DMSO в присутствии HBF₄ получена серия катионных комплексов с общей формулой [ML_n][BF₄]_m, где L = AN, DMSO;

$n = 4, 6$ и $m = 2, 3$.^{23, 27} Электрохимическое растворение медного анода в АН в присутствии 2,2'-Bipy, 2(1H)пиридоина и перхлората тетраметиламмония приводит к бис(2,2'-бипиридил)изоцианатперхлорату меди(II) — $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{N}-\text{CO})]\text{ClO}_4$. Катион рассматриваемого комплекса, согласно данным PCA,¹⁹⁷ представляет квадратную пирамиду с изоцианатной группой в вершине. Последняя координирована с медью через атом азота, что представляет интерес для обсуждения амбидентного связывания псевдогалогенидных ионов.^{180, 201} Проведение электросинтеза с кобальтовым анодом в тех же условиях в присутствии 1,10-фенантролина способствует образованию комплексного соединения — $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{Phen})_2]\text{ClO}_4$.¹⁹⁸ Катион этого комплекса по данным PCA имеет октаэдрическое строение за счет бидентатного связывания фенантролинового лиганда (N,N-координация) и карбонатного иона (O,O-координация).¹⁹⁸

Среди анионных комплексов описаны соединения типа $[\text{Et}_4\text{N}]_m[\text{MBr}_4]$, образовавшиеся в ходе электросинтеза с участием нульвалентных металлов, брома и тетраэтиламмоний-бромидов в бензоильно-метанольном растворе.^{23, 24} В качестве металлов использованы Au, Cd, In, Sn, Ti, Hf, Th, Co, Ni, Fe. К молекулярным комплексам могут быть отнесены полученные в условиях электросинтеза аддукты тиолатов металлов с N-, P- и S-донорными лигандами.^{202–205} Так, при электролизе на медном аноде в ацетонитрильном растворе на фоне Et_4NCl в присутствии *o*-метилтиофенола и 1,10-фенантролина образуется комплекс $[\text{Cu}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{Me-}o)(\text{Phen})_2] \cdot \text{AN}$, структура которого доказана методом PCA.²⁰³ В режиме гальваностатического электролиза в среде ацетона или АН получена серия комплексов с общей формулой $\text{M}(\text{SR})_2\text{L}_2$, где $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{R} = \text{Ph}, 2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H}, 3\text{-MeC}_6\text{H}_4, 2\text{-C}_{10}\text{H}_7$; $\text{L} = o\text{-Phen}, \text{Bipy}$.²⁰⁴ Магнетохимические измерения (для комплекса $[\text{Co}(\text{SPh})_2(\text{Phen})_2]$ величина $\mu_{\text{ef}} = 2.70$ мБ, а для никелевого аналога — 3.30 мБ) и состав комплексных соединений свидетельствуют об октаэдрической конфигурации. Реализация последней однозначно доказана для катиона комплекса $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{SPh})_2(\text{Phen})_2]\text{ClO}_4$ методом PCA.²⁰⁴ При электрохимическом растворении меди в ацетонитрильном растворе тиолов и лигандов (L) синтезированы²⁰⁵ аддукты общей формулы $\text{CuSR} \cdot n\text{L}$, где $\text{R} = \text{Ph}, o, m, p\text{-MeC}_6\text{H}_4, 2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H}$; $\text{L} = \text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2, \text{PhNCS}, t\text{-BuNCS}, \text{PPh}_3$; $n = 0.5, 1.5$ и 2.

6. Электросинтез π -комплексов

Публикации^{4, 22, 24, 27} содержат обобщенные данные по электрохимическому синтезу π -комплексов переходных металлов. Они охватывают электросинтезы металлокомплексов циклоолефинов (например, медного комплекса циклооктадиена — $\text{Cu}(\text{COD})_2\text{ClO}_4$,²⁷ никелевого производного циклооктатетраена — $\text{Ni}(\text{COT})$ ²² и бис(η^5 -циклопентадиенил)металлических производных типа **11** ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}$ ^{4, 22, 27}). Ферроцен **11** ($\text{M} = \text{Fe}$) был впервые получен при электрохимическом растворении железного анода в диметилформамидном растворе циклопентадиенилгаллия.⁴ Аналогичные марганцевые и никелевые комплексы синтезированы в результате электролиза литиевых, натриевых или калиевых солей циклопентадиена в растворе ТГФ.⁴ Однако впоследствии была показана возможность получения металлоценовых комплексов непосредственно из циклопентадиена и его производных.^{206, 207} В этой связи особый интерес представляет электросинтез металлоценовых комплексов типов **11** и **15** из СН-кислот общей формулы RH , где $\text{R} = \text{cyclo-C}_5\text{H}_5, \text{MeC}_5\text{H}_4, 2,4\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_3, \text{C}_5\text{Me}_5$, инденил и флуоренил.²⁰⁷ Показано, что путем электролиза на растворимых анодах ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) и платиновом катоде в растворах ацетонитрила ($\text{AN} - \text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ и $\text{AN} - \text{THF}$ на фоне Bu_4NBr) могут быть получены π -комплексы R_2M .²⁰⁷ $\text{R} = \text{C}_5\text{H}_5, 2,4\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_3$; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}$; $\text{R} = \text{MeC}_5\text{H}_4$, флуоренил, $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}$; $\text{R} = \text{инденил}, \text{M} = \text{Fe}$. Кроме того, были синтезированы

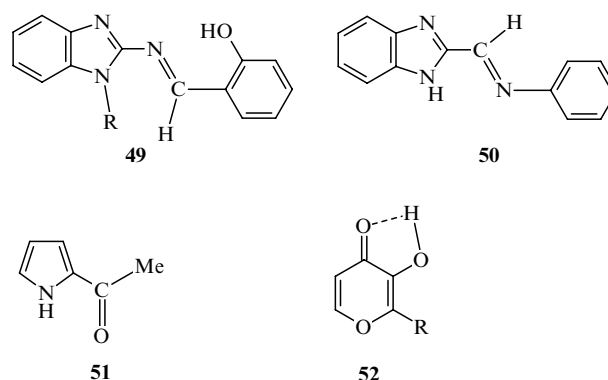
циклопентадиенильные π -комплексы: $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{CuPPh}_3, [\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{Br}, [\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot (\text{CoCl}_4)], [\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CoBF}_4)]$.

Приведенные выше примеры электросинтеза свидетельствуют об ограниченном применении этого метода для получения π -комплексов металлов, причем эта ситуация сохраняется вплоть до настоящего времени.

в. Электросинтез металл-хелатов

Еще недавно в реакциях электросинтеза внутрикомплексных соединений (ВКС) были использованы лишь отдельные хелатообразующие лиганды: диметилглиоксим,^{4, 12, 17, 27} β -дикетоны,^{17, 23, 27} основания Шиффа (**49**, **50**),^{4, 17, 24, 27} азолы,^{4, 17, 27} *o*-гидроксифенилазолы и бензолы (**29**),^{17, 27} 2-ацетилпиррол (**51**)²³ и 3-гидрокси-4-пирон (**52**).²³

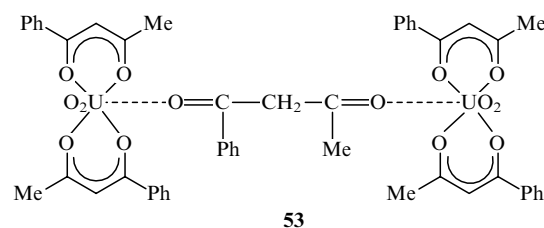
В настоящее время осуществлен электросинтез ВКС с металлоциклами различной звенности и различным (N-, O-, S-) лигандным окружением.



Среди хелатов с шестичленным металлоциклом следует отметить полученные электрохимическим путем комплексы β -дикетонов^{36, 195, 209–211} и азометинов.^{200, 212–223} Так, описан электросинтез β -дикетонатов кадмия,²⁰⁹ тория¹⁹⁵ и диспрозия.²¹⁰ При этом структура аддукта $\text{Cd}(\text{acac})_2 \cdot \text{Phen}$ доказана методом PCA.²⁰⁹ Систематическое исследование³⁶ показало, что на основе разнообразных β -дикетонов и их фторпроизводных в условиях электросинтеза образуются с хорошим выходом β -дикетонаты составов ML_2 ($\text{M} = \text{Ni}$), ML_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{In}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ti}, \text{Zr}$), ML_4 ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$), $\text{ML}_2 \cdot \text{Solv}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Fe}$), ML_3Cl ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$), $\text{TiL}_2(\text{OMe})_2$ и ZrL_3OMe . Синтезы этих хелатов проведены с использованием жидких β -дикетонов или их 15–20%-ных растворов в метаноле, этаноле, АН, DMF на фоне LiCl , LiBr , NH_4Cl или Bu_4NBF_4 .

Электрохимическое окисление урана приводит к хелатам типа UL_4 и UO_2L_2 ($\text{LH} - \beta$ -дикетон).²¹¹ Кроме этих комплексов выделено соединение состава $\text{UO}_2\text{L}_2(\text{HL})_{0.5}$, которому приписана структура **53**, обоснованная данными ИК-спектроскопии,²¹¹ но требующая, на наш взгляд, более строгих доказательств.

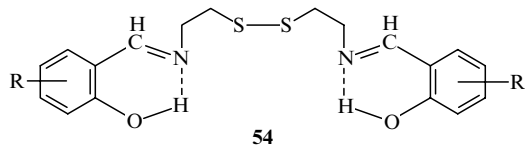
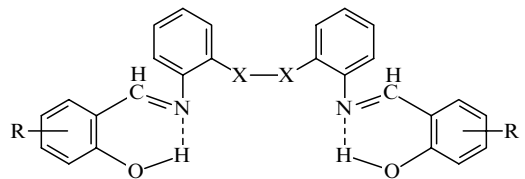
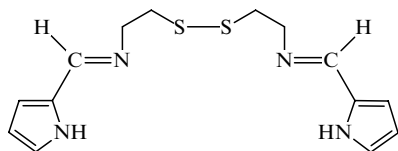
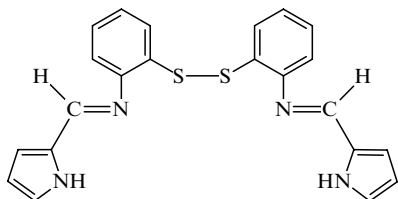
Внутрикомплексные соединения оснований Шиффа синтезированы методом электросинтеза в ацетонитрильном растворе лигандов при использовании платинового электрода (катода) и анода из металла-комплексобразователя.



Наряду с комплексами, содержащими при атоме азота азометиновой группы алкильные или арильные заместители ($\text{R} = i\text{-Pr}, \text{Bu}, p\text{-MeC}_6\text{H}_4, p\text{-ClC}_6\text{H}_4, p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$),²⁰⁰ электро-

химическим методом синтезировано большое количество *o*-гидроксиазометинов, содержащих при указанном атоме азота координационно-активные фрагменты **28** ($R = 2\text{-Py}$; ^{212, 214} $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Py}$ -2; ^{213, 215} $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ²¹³), **54**, ²¹⁷ **55** ($X = \text{S}$, ^{218, 220, 223} Se ²²²), **56** ²¹⁶ и **57**. ²¹⁶

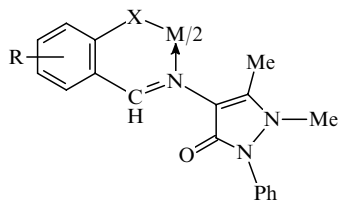
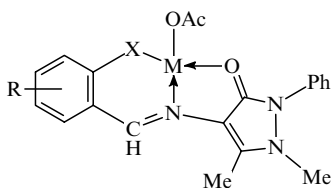
Анализ данных РСА свидетельствует, ²¹⁴ что в медном комплексе лиганда **28** ($R = 2\text{-Py}$ -3-Me, $R' = 5\text{-OMe}$) атом азота пиридинового цикла в координации не участвует, т.е.

**54****55** ($X = \text{S}, \text{Se}$)**56****57**

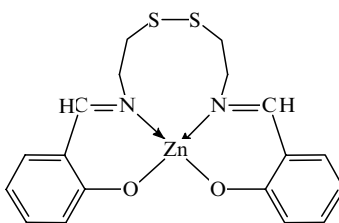
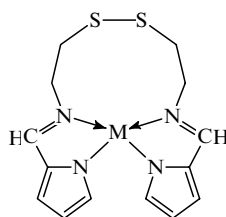
эта формально тридентатная лигандная система ведет себя как бидентатная и в описываемых комплексных соединениях реализуются металлоциклы MN_2O_2 с участием фенольного кислорода и азометинового азота. Такая же ситуация характерна для медного комплекса, полученного на основе лиганда **28** ($R = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Py}$, $R' = 4,6\text{-(OMe)}_2$). Этот комплекс имеет плоско-квадратное строение с некоординированным атомом азота пиридинового цикла. ²¹³ Вместе с тем результаты РСА указывают на участие в координации пиридинового цикла в никелевом комплексе *N*-(2-пиридилэтил)-салицилиденимина **28** ($R = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Py}$), что приводит к октаэдрическому полиэдру — NiN_4O_2 . ²¹⁵ Описанные результаты представляют несомненную ценность для понимания вопроса о конкурентной координации в ряду формально тридентатных лигандных систем — различного способа их связывания в зависимости от электронной конфигурации металлов и структуры образуемых ими комплексов. ^{7, 208, 224 – 226}

К таким же амбидентным лигандным системам могут быть отнесены азометины, содержащие при атоме азота антипириновый фрагмент. ²¹⁹ На их основе электрохимическим методом получены ВКС типа **58** ($X = \text{O}$), состава ML_2 . ²¹⁹ В таких ВКС предполагается как участие, ²²⁷ так и

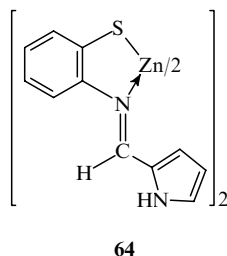
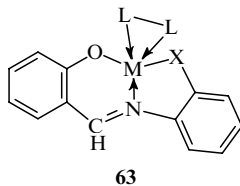
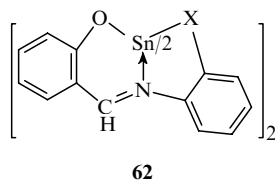
неучастие в координации, кроме фенильного кислорода и азометинового азота, атома кислорода карбонильной группы. ^{219, 227} Электрохимический метод в этом случае имеет то преимущество, что при его использовании образуются комплексы только состава ML_2 (**58**), тогда как в обычных условиях при использовании ацетатов металлов выделены координационные соединения двух типов — ML_2 (**58**) и MLAcO (**59**). ²²⁷

**58****59**

Своеобразно ведут себя в условиях электролиза формально шестидентатные лигандные системы **54–57**. Для лиганда **54** в реакции комплексообразования дисульфидная структура сохраняется неизменной. ²¹⁷ Для комплекса предложено строение **60**. Координационный полиэдр представляет собой тетраэдр, образованный при участии атомов фенольного кислорода и азометинового азота. ²¹⁷

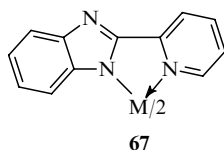
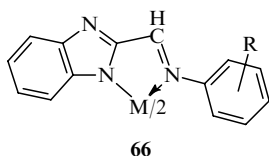
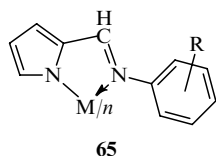
**60****61** ($M = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$)

Аналогичное строение без участия в координации атомов серы имеют, очевидно, комплексы состава ML (**61**), полученные на основе лигандов **56** и **57**. ²¹⁶ В остальных случаях в условиях электролиза наблюдается разрыв связей $X-X$ ($X = \text{S}, \text{Se}$) и образование комплексов со сравнительно редко встречающимся N_2X - или $\text{N}_2\text{O}_2\text{X}$ -лигандным окружением. ^{7, 208} Методом РСА доказано, что на основе соединения **55** формируются два типа комплексов — **62** ($X = \text{S}$, ²¹⁸ Se ²²²) и **63** ($M = \text{Zn}$, $L-L = 2,2'\text{-Bipy}$, ²²⁰ $M = \text{Co}$, $L-L = o\text{-Phen}$ ²²³).



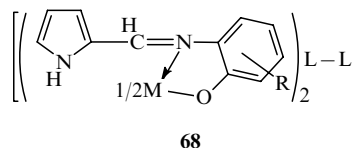
При разрыве дисульфидной связи в лиганде **57** (LH_2) образуется комплекс $\text{Zn}(\text{LH})_2$ (**64**), представляющий, по данным РСА, соединение пирролаль-*o*-аминотиофенола, в котором пиррольные фрагменты не участвуют в координации.²¹⁶ Описанные результаты расширяют возможности синтеза координационных соединений, содержащих в координационном узле донорные атомы N и S(Se), к которым в последнее время проявляется значительный интерес.^{7, 208, 224–227} В этой связи отметим, что комплексы типа **64**, содержащие пятизвенные координационные узлы MN_2X_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$), синтезированы достаточно давно с участием солей металлов или получены в результате темплатного синтеза.^{7, 208}

Другой тип координационных соединений **65–67** с пятичленным металлоциклом MN_4 был получен методом электролиза на основе азометинов альдегидов пятичленных азотистых гетероциклов — пиррол-2-альдегида^{228–237} (комплекс **65**), бензимидазол-2-альдегида^{4, 24} (комплекс **66**), а также 2(2'-пиридил)бензимидазола^{4, 24, 27} (комплекс **67**).



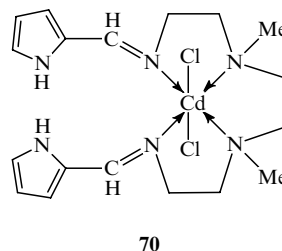
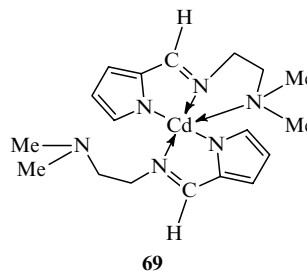
Комплексы **65** являются классическими объектами,^{7, 208, 238–240} однако применение электролиза позволило не только расширить круг подобных соединений, но и способствовало уточнению их структуры и вопросов конкурентного реагирования азольных лигандных систем с нульвалентными металлами. Данные РСА пирролальдиминатов **65**, полученных в условиях электролиза (раствор AN), свидетельствуют, что медный комплекс **65** ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}$, $\text{R} = p\text{-Me}$, $n = 2$) содержит тетраэдрически искаженный металлоцикл CuN_4 ,²²⁹ а хелат трехвалентного кобальта **65** ($\text{M} = \text{Co}^{3+}$, $\text{R} = o\text{-Me}$, $n = 3$) представляет собой октаэдр с координационным узлом CoN_6 .²²⁹ Аналогичное лигандное окружение MN_6 , как свидетельствуют результаты РСА, характерно для аддуктов ВКС никеля **65** ($\text{M} = \text{Ni}$, $\text{R} = \text{H}$, $n = 2$) и кадмия **65** ($\text{M} = \text{Cd}$, $\text{R} = 2\text{-OMe}$, $n = 2$) с дипиридилем.²³¹ Для амбидентных лигандных систем пирролальдиминового типа характерна конкурентная координация и образование трех типов структур: с участием

фенолиминного фрагмента (комплекс **68**),^{232, 235, 237} всех донорных атомов азота (комплекс **69**),²³³ и имино-аминовой группировки (комплекс **70**).²³⁶



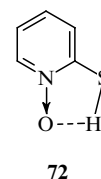
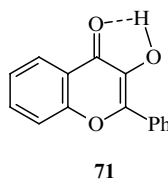
$\text{R} = \text{H}, 4\text{-Me}, 5\text{-Me}, 5\text{-Cl}, 3,5\text{-Me}_2$;

$\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$; $\text{L-L} = \text{AN}, \text{Bipy}, o\text{-Phen}$



Подчеркнем, что в комплексах **68** и **70** пиррольный фрагмент в координации не участвует. Это, возможно, связано с проведением электролиза в ацетонитрильном растворе и присутствием в реакционной среде таких сильных хелатирующих N-доноров, как 2,2'-дипиридил, 1,10-фенантролин или макроциклический фрагмент. Определенным подтверждением этого предположения является факт, что проведение электрохимического синтеза с участием лигандов азольного ряда с меньшей NH-кислотностью, чем пиррол²⁴¹ в спиртовой среде приводит к N-металлзамещенным комплексам **66**, **67**,^{4, 24, 27, 242} Характерно, что N-металлзамещение наблюдается при электрохимическом синтезе в метаноле(этаноле) и для самих азолов.^{27, 242}

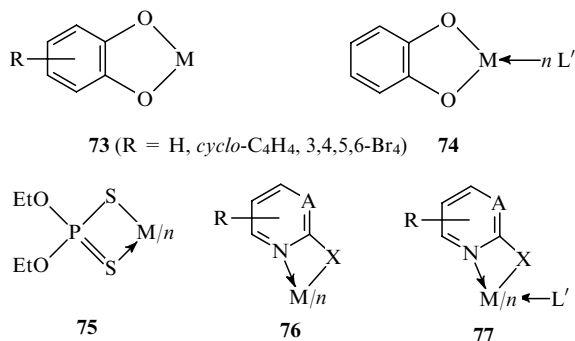
Среди других металл-хелатов с пятичленным металлоциклом отметим комплексы, синтезированные электрохимическим методом на основе бидентатных кислородсодержащих донорных лигандов **52** ($\text{R} = \text{Me}$),²⁴³ **71**²⁴⁴ и N-оксида пиридин-2-тиола (**72**).²⁴⁵



Наличие пятичленных металлоциклов типа MO_4 и MO_2S_2 в этих комплексах доказано методом РСА.^{243–245}

Электрохимически синтезированные ВКС с четырехчленными хелатными узлами представлены комплексами пирокатехинов **73**^{246–248} и их аддуктами с N- и O-основаниями (**74**),^{246–248} диалкилтиокарбаматами (**42**)²⁴⁹ и диалкилдитиофосфатами (**75**),²⁴⁹ 2-пиридином **76** ($\text{X} = \text{O}, \text{A} = \text{CH}$);^{250–252}

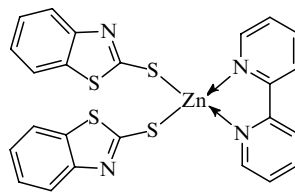
2-пиримидинтиола **76** ($X = S, A = CH$), 2-пи-римидинтиола **76** ($X = S, A = N$)^{255–258} и их молекулярными аддуктами с азинами и бисазинами **77**.^{256–258}



$A = CH, N; X = O, S$

Комплексы **73** и **74** составов ML и $ML \cdot nL'$ соответственно ($M = Zn$ (см.²⁴⁶), Cd (см.²⁴⁶) и Sn (см.²⁴⁷); LH_2 — пирокатехины, $L' = Bipy, Phen, Py, DMSO$; $n = 1, 2$) получены в среде ацетона при использовании в качестве анода указанных выше металлов. В случае индиевого анода в тех же условиях образуется комплекс состава $[In(LH)]$, в котором на металл замещается только один из двух атомов водорода 1,2-дигидроксибензола.²⁴⁸ Электросинтез диалкилдитиокарбаматов **42** ($R = Me, Et$) и диэтилдитиофосфатов **75** осуществлен в ацетонитрильном растворе с анодами из серебра, цинка, кадмия, индия, таллия, кобальта, никеля и железа.²⁴⁹ При добавлении в реакционную смесь 1,10-фенантролина (L') получены аддукты $ML_n \cdot Phen$ ($M = Ga, V, Mn, Co, Fe$). Комплексы охарактеризованы данными элементного анализа, свидетельствующими²⁴⁹ об образовании ВКС состава ML_2 (**42, 75**; $n = 2$), ML (**42**: $M = Ag, Tl$; $n = 1$; **75**: $M = Cu, Tl, Ga$; $n = 1$), а также ML_3 (**42**: $M = Fe, In, Tl$; $n = 3$; **75**: $M = Co$; $n = 3$). Для соединения **75** получены также спектры ЯМР ^{31}P . На основе пиридинона-2 в условиях электросинтеза выделены металл-хелаты двухвалентных железа, меди,²⁵⁰ цинка и кадмия,²⁵¹ кобальта и никеля.²⁵² Наибольший интерес, на наш взгляд, представляют результаты магнетохимических измерений комплексов **76** и **77** ($X = O, A = CH$). В частности, значения μ_{ef} для медных комплексов $[CuL_2] \cdot 3H_2O$ и $[CuL_2 \cdot Phen] \cdot 3H_2O$ составляют 1.5 и 2.4 μ_B соответственно²⁵⁰ и могут быть связаны с обменным взаимодействием антиферромагнитного и ферромагнитного типов.⁹⁸

Известно, что лиганды гетарил-2-онов и гетарил-2-тионов образуют несколько типов комплексов.^{253, 255, 256, 258, 259} Рентгеноструктурные данные свидетельствуют, что для аддуктов 2-пиридинтиола **77** ($A = CH, X = S$: $M = Ni$,²⁵³ $L' = Bipy, R = H, n = 2$; $M = Zn$,²⁵⁴ $L' = Phen, R = H, n = 2$) и 2-пиримидинтиола **77** ($A = N, X = S$: $M = Ni$,²⁵⁵ $L' = Bipy, R = H, n = 2$; $M = Cd$,²⁵⁶ $L' = Phen, R = H, n = 2$; $M = Zn$,²⁵⁷ $L' = Py, R = 4,6-Me_2, n = 2$; $M = Ni, Cd$,²⁵⁸ $L' = Bipy, Phen, n = 1$) характерны структуры, фрагментом которых является металлоцикл MN_2S_2 . Последний образован эндоциклическим атомом азота пиридинового типа и тиольной серой. Аддуктообразующие лиганды (L') приводят к октаэдрической ($Bipy, Phen$),^{253–256, 258} или тригонально-бипирамидальной (Py)²⁵⁷ конфигурациям. Октаэдрическая структура, исходя из магнетохимических данных, приписана аддукту никелевого комплекса бензтиазолил-2-тиона с 2,2'-дипиридиллом ($\mu_{ef} = 3.4 \mu_B$) и 1,10-фенантролином ($\mu_{ef} = 2.9 \mu_B$).²⁵⁹ Однако магнитный критерий вряд ли может быть использован для однозначного выбора между октаэдрическим или тетраэдрическим полиэдрами. Возможность реализации последнего типа полиэдра для аддуктов бензтиазолил-2-тиолатов вполне вероятна с учетом результатов рентгеноструктурных исследований тетраэдрического комплекса **78**.²⁵⁹



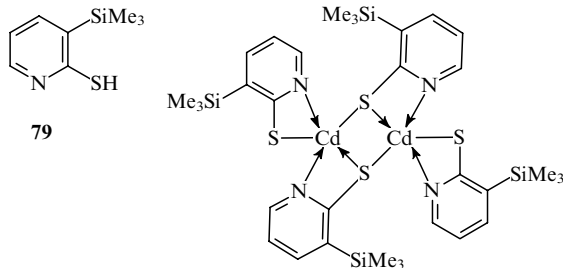
78

Структура **78** интересна и тем, что в ней не реализуется четырехчленный металлоцикл типа MN_2S_2 , характерный для всех описанных выше комплексов 2-азинолов и 2-азинотиолов.

г. Электросинтез ди- и полиметаллических комплексов

Немногочисленные примеры электросинтеза ди- и полиметаллических комплексов свидетельствуют о перспективности этого метода.

Кадмиевый комплекс состава CdL_2 получен в условиях электролиза (AN, Et_4NClO_4) пиридин-2-тиола **79**, содержащего в гетероядре триметилсилильный заместитель.²⁶⁰



80

Последний, в отличие от внутрикомплексных соединений **76–78**, по данным PCA является димером $[CdL_2]_2$ (**80**), который содержит связанные через сульфидные мостики атомы кадмия в тригонально-бипирамидальной координации.²⁶⁰ Не исключено, что аналогичную структуру имеют никелевый и цинковый комплексы пиридин-2-тиола **79**.²⁶⁰ Тетраядерный комплекс $[Cu_4(\mu-C_5H_{11}S)_4 \cdot (Ph_2PCH_2PPh_2)_2]$ был синтезирован при взаимодействии меди с амилсульфидом и бис(дифенилфосфино)метаном в условиях электролиза (AN, Et_4NClO_4).²⁶¹ Согласно данным PCA, в этом комплексе реализуется новый тип восьмизвенной циклической структуры Cu_4S_4 , в которой атомы меди связаны через сульфидные мостики.²⁶¹

Прямым электрохимическим синтезом с участием цинка (или кадмия), тиреола и триэтиламина в ацетонитриле при фоновом электролите Et_4NClO_4 получены комплексы с тетраядерными анионами $[Et_3NH][M_4(SPh)_{10}]^-$, где $M = Zn, Cd$.²⁶² В рассматриваемом анионе ($M = Zn$) реализуется бициклическая структура с терминальной координацией цинка и мостиковыми SPh -фрагментами.²⁶² Как показали рентгеноструктурные исследования, электрохимический синтез позволяет создать на основе 4,6-диметилпиримидин-2-тиона два типа гексаядерных кластерных структур: для Cu_6L_6 — октаэдрический кластер с шестью атомами Cu , каждый из которых тригонально координирован с одним атомом N и двумя атомами S трех различных лигандов,²⁶³ а для Cd_6L_6 — кольцевую систему с шестью атомами кадмия, объединенными сульфидными мостиками.²⁵⁸ В связи с тем, что электросинтез обоих рассматриваемых кластеров проведен в одинаковых условиях (AN, Et_4NClO_4), можно предположить, что определяющим фактором в создании указанных структур является способность атомов-комплексобразователей (Cu^+, Cd^{2+}) образовывать различные полиэдры.

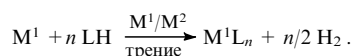
Безусловный интерес представляет возможность получения кластеров на основе электрохимически синтезированных комплексов. Так, из амилсульфида одновалентной меди, полученного в условиях электролиза в ацетонитриле с использованием медного анода²⁰³ и сероуглерода синтезирован восьмидерный кластер $[\text{Cu}_8(\text{SC}_5\text{H}_{11})_4 \cdot (\text{S}_2\text{CSC}_5\text{H}_{11})_{11}]$.²⁶⁴ Взаимодействие электрохимически полученного аддукта кадмиевого комплекса пиримидин-2-тиона с 1,10-фенантролином **77** ($\text{M} = \text{Cd}$, $\text{A} = \text{N}$, $\text{L}' = \text{Phen}$, $\text{R} = \text{H}$, $n = 2$) и гексафторацетилацетоната (F_6acac) двухвалентной меди в среде ацетонитрила приводит к тетрагетероядерному комплексу $[\text{Cu}_2(\text{Phen})(\mu^3\text{-L})_2\text{Cd}_2(\text{F}_6\text{acac})_2] \cdot 2\text{AN}$ (см.²⁶⁵), где L — трианион 1,3,5-трис(трифторметил)циклогексан-1,3,5-триола.

V. Другие методы прямого синтеза координационных соединений

Особо следует выделить синтез комплексных соединений из нульвалентных металлов в плаве^{10, 17, 113} и в условиях граничного трения металлов (трибохимические реакции).^{17–19, 266–279} Выделение этих методов в отдельный раздел связано с тем, что синтезы в плаве и трибохимические реакции могут рассматриваться как твердофазные, сопровождающиеся переходом в жидкую фазу или, что не исключено, как протекающие в плазме.

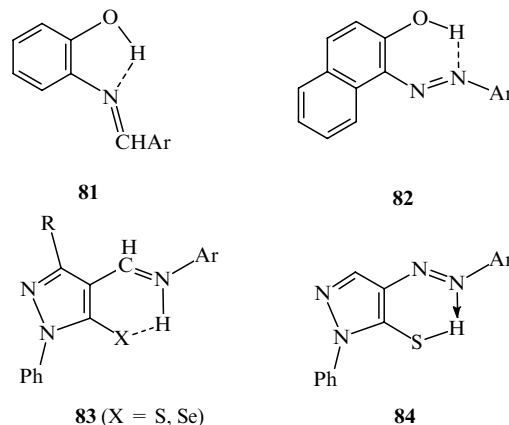
Практически все полученные такими методами комплексы относятся к ВКС. Исключительно активно реагируют медь, никель, кобальт и цинк с расплавленными салицилаль-*o*-аминофенолом (**28**, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OH-}o$, $\text{R}' = \text{H}$), *o*-гидроксифенил-1,2,4-оксадиазолами (**30**) и 8-оксихинолином.¹⁷ Выходы ВКС в этих синтезах достаточно высоки (до 60–70%). В расплавленном состоянии реагируют с медью бензоилацетон и ацетоксим, но реакции протекают медленно и с низкими выходами металл-хелатов. В расплаве смеси твердых реагентов (металла, динитрила *o*-фталевой кислоты или фталимида, а также некоторых других производных) синтезированы макроциклические комплексы, например фталоцианины металлов **38**.¹⁰

Трибохимический метод синтеза координационных соединений основан на получении ВКС в условиях граничного трения в реакторе, представляющем собой модификацию торцевой машины трения.^{17–19} Пара трения изготавливается из металла-комплексобразователя (M^1 — образец) и его сплава (M^2 — контртело). Трибохимические реакции описываются следующим превращением:¹⁹

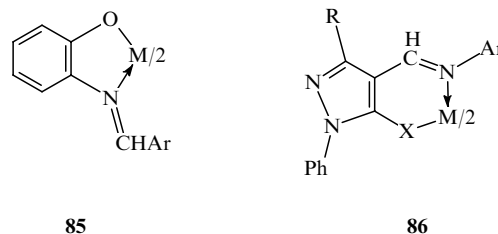


Предложена схема образования комплексов в условиях граничного трения через хемосорбционные процессы, при которых происходит перенос электрона с атома металла на лиганд и переориентация адсорбированных молекул в соответствии с геометрией комплекса.^{17–19} Другой важный фактор успешного проведения трибосинтеза координационных соединений — появление в области фрикционного контакта зон с локальными температурами выше 1273 К. Это приводит к образованию трибоплазмы, в микрообъемах которой происходят реакции комплексобразования.^{19, 267}

В работах^{19, 272, 274, 277–279} развиты представления о трибокоординации и влиянии на нее внешних условий. Установлено, что необходимым условием трибокоординации является наличие в молекулах органических соединений, использованных в качестве лигандов, кислотных НХ-групп ($\text{X} = \text{NR}$, O , S).¹⁹ Благодаря их присутствию трибосинтез ВКС удалось осуществить с участием салицилиденанилина и его производных **28**,^{17–19, 267, 273, 276} арилиден-*o*-аминофенолов **81**,^{17–19} арилазонафтолов **82**,^{17–19, 266} азометинов **83**^{17–19} и азопроизводных пиразольного ряда **84**.^{17–19}



Среди комплексов, полученных на основе лигандных систем **81–84**, следует особо выделить легкообразующиеся в условиях трибосинтеза арилиден-*o*-аминофеноляты **85**,^{17–19} которые в обычных условиях из солей металлов получаются достаточно трудно из-за гидролиза азометиновой связи.^{7, 280}



Отметим успешный трибосинтез металл-хелатов **86** на основе лигандов **83**, к которым проявляется постоянный интерес в связи с тонкими особенностями их стереохимии и стереодинамики.^{7, 208, 281} В условиях граничного трения получены ВКС и других классов лигандных систем. Так, описаны трибосинтезы металл-хелатов β-дикетонатов, в частности 1-тиеноил-3,3,3-трифторацетона.^{270, 275}

Трибохимический метод имеет определенные преимущества, так как позволяет получать комплексы в широком интервале температур в полярных и неполярных средах. Вместе с тем его существенным недостатком являются низкие выходы конечных продуктов (см., например,¹⁸), что делает перспективы применения трибохимического метода в современной синтетической координационной химии неясными.

Определенные успехи достигнуты при использовании для синтеза комплексов из нульвалентных металлов ультразвука.^{282–284} С помощью ультразвука получены ВКС 3*d*-переходных металлов с салицилиденанилинами типа **28**.^{282–284} Однако предстоит еще много работы по усовершенствованию этого варианта активации нульвалентных металлов, чтобы на его основе был создан препаративный метод получения координационных соединений.

VI. Заключение

При оценке материала, приведенного в настоящем обзоре, с позиций современной координационной химии^{3–5, 7, 29, 281} необходимо подчеркнуть следующее.

Во-первых, прямой синтез из нульвалентных металлов позволяет получать все типы координационных соединений. При этом газофазные реакции проводятся в основном с целью получения π-комплексов, а жидкофазный синтез — преимущественно для получения молекулярных аддуктов и металл-хелатов.

Во-вторых, в прямом синтезе могут участвовать разнообразные органические лигандные системы, формирующие молекулярные и π -комплексы, металл-хелаты и кластеры. Это обстоятельство позволяет направленно создавать комплексы с заданной геометрией и способом локализации в них координационной связи (см., например, работы 153, 169, 216, 229–238, 253–258, 263).

В-третьих, в условиях прямого синтеза координационных соединений можно использовать металлы практически всех групп Периодической системы и управлять степенями окисления металлов-комплексобразователей путем подбора лигандов. Особенно перспективным представляется получение этим методом комплексов золота, серебра, и лантанидов. Определенный прогресс в управлении степенями окисления металлов может быть достигнут при правильном подборе лигандных систем с учетом принципа ЖМКО (см.^{180, 285, 286}), а именно, низкие степени окисления металлов должны стабилизироваться мягкими (P-, As-, S-, Se-донорами), а высокие — жесткими (N-, O-донорами) основаниями.

В четвертых, несмотря на широкое использование прямого синтеза для получения металлокомплексов, отдельные его методы требуют совершенствования с целью доведения их до препаративного использования (газофазный синтез и трибосинтез). Для применения некоторых методов целесообразно расширить круг лигандных систем: в газофазном синтезе — хелатирующих лигандов, в жидкофазном — соединений, формирующих π -комплексы и кластерные структуры.

Широкие возможности в изучении продуктов прямого синтеза открываются с использованием ион-циклотронного резонанса (см.^{287, 288}).

Все изложенное показывает перспективность прямого синтеза металлокомплексов и позволяет надеяться на широкое использование этого метода в координационной химии. Об этом же свидетельствует обзор²⁸⁹, посвященный электро-синтезу координационных соединений.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 94-03-09731).

Литература

1. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. (Под ред. И.И.Черняева). Наука, Москва, 1964
2. Руководство по неорганическому синтезу. Т.5, 6. (Под ред. Г.Брауэра). Мир, Москва, 1985–1986
3. *Comprehensive Coordination Chemistry. The Synthesis, Reactions, Properties. V.3–5.* (Ed. G.Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, New York, 1987
4. В.Ю.Кукушкин, Ю.Н.Кукушкин. *Теория и практика синтеза координационных соединений*. Наука, Ленинград, 1990
5. Н.А.Костромина, В.Н.Кумок, Н.А.Скорик. В кн. *Химия координационных соединений*. Высшая школа, Москва, 1990. С.395
6. Д.Ф.Мартин. В кн. *Синтезы неорганических соединений. Т.1* (Под ред. У.Джолли). Мир, Москва, 1966. С.70
7. A.D.Garnovskii, A.L.Nivorozhkin, V.I.Minkin. *Coord. Chem. Rev.*, **126**, 1 (1993)
8. Дж.Кендлин, К.Тейлор, Д.Томпсон. *Реакции координационных соединений переходных металлов*. Мир, Москва, 1970
9. Н.В.Гэрбэлэу. *Реакции на матрицах*. Штиинца, Кишинев, 1980
10. Н.В.Гэрбэлэу, В.Б.Арион. *Темплатный синтез макроциклических соединений*. Штиинца, Кишинев, 1990
11. B.Gerdes. *J. Prakt. Chem.*, **26**, 257 (1882)
12. В.М.Замяткина, Ю.Н.Кукушкин, А.А.Макареня. *Лев Александрович Чугаев*. Наука, Москва, Ленинград, 1973
13. P.L.Timms. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **14**, 121 (1972)
14. K.J.Klabunde. *Acc. Chem. Res.*, **8**, 393 (1975); *Angew. Chem.*, **87**, 309 (1975)
15. Г.А.Домрачев, В.Д.Зиновьев. *Успехи химии*, **47**, 679 (1978)
16. И.П.Лаврентьев, М.Л.Хидекель. *Успехи химии*, **52**, 596 (1983)
17. А.Д.Гарновский, Ю.И.Рябухин, А.С.Кужаров. *Координационная химия*, **10**, 1011 (1984)
18. А.С.Кужаров, А.Д.Гарновский, А.А.Кутыков. *Журн. общ. химии*, **49**, 861 (1979)
19. А.С.Кужаров. Дис. д-ра техн. наук. Ростов. ин-т с.-х. машиностроения, Ростов-на-Дону, 1991
20. R.W.Zoeller, R.J.Klabunde. *Chem. Rev.*, **84**, 545 (1984)
21. P.L.Timms. *Acc. Chem. Res.*, **6**, 118 (1973)
22. H.Lehmkuhl. *Synthesis*, 377 (1973)
23. D.G.Tuck. *Pure Appl. Chem.*, **51**, 2005 (1979)
24. В.А.Конов, В.Ю.Кукушкин, Ю.Н.Кукушкин. *Журн. неорг. химии*, **31**, 1466 (1986)
25. Г.Б.Сергеев. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **35**, 566 (1990)
26. J.R.Blackborow, D.Vonng. *Metal Vapour Synthesis in Organometallic Chemistry*. Springer-Verlag Chemie, Berlin, Heidelberg, New York, 1979
27. А.П.Томилов, И.Н.Черных, Ю.Н.Каргин. *Электрохимия элементоорганических соединений. Элементы I, II, III групп периодической системы и переходные металлы*. Наука, Москва, 1985
28. *Gas Phase Inorganic Chemistry*. (Ed. D.H.Russel). Plenum Press, New York, 1989
29. А.Д.Гарновский. *Координационная химия*, **14**, 579 (1988)
30. P.L.Timms. *Angew. Chem.*, **87**, 295 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **14**, 273 (1975)
31. W.J.Powell, G.A.Ozin. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **23**, 80 (1980)
32. Т.С.Почечутова, В.К.Хамылов, Г.А.Домрачев, Б.В.Жук. *Журн. орг. химии*, **23**, 2156 (1987)
33. P.L.Timms. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 158 (1988)
34. S.W.Buckner, B.S.Freiser. *Polyhedron*, **7**, 1583 (1988)
35. Е.А.Мазуренко, Г.Н.Новицкая, Ж.Н.Бублик, С.В.Волков. *Укр. хим. журн.*, **50**, 227 (1984)
36. Е.А.Мазуренко. Дис. д-ра хим. наук. ИОНХ АН УССР, Киев, 1987
37. M.A.Blitz, S.A.Mithell, P.A.Hackett. *J. Phys. Chem.*, **95**, 8719 (1991)
38. J.J.Caroll, J.C.Weisshaar. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 800 (1993)
39. J.J.Caroll, K.L.Hang, J.C.Weisshaar. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6962 (1993)
40. D.Ritter, J.C.Weisshaar. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6425 (1990)
41. Г.А.Домрачев, Л.Н.Захаров, Ю.А.Шевелев. *Успехи химии*, **54**, 1260 (1985)
42. *Криохимия*. (Под ред. М.Московица, Г.А.Озина). Мир, Москва, 1979
43. Г.А.Домрачев, Л.Н.Захаров, Ю.А.Шевелев. В кн. *Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов*. Наука, Москва, 1986. С.5
44. Г.А.Домрачев, Л.Н.Захаров, Ю.А.Шевелев, Г.А.Разуваев. *Журн. структ. химии*, **27**, 14 (1986)
45. Г.А.Домрачев, Г.И.Андреев, Ю.А.Шевелев, Б.Е.Немцов. *Журн. прикл. химии*, **57**, 1266 (1984)
46. Ю.А.Шевелев. В кн. *Тез. докл. 4-й Всесоюз. конф. по химии низких температур*. Наука, Москва, 1988. С.210
47. Л.П.Юрьева, Н.Н.Зайцев, И.А.Уралев, С.И.Переудова, Д.Н.Кравцов, А.Ю.Васильков, В.А.Сергеев. *Металлоорг. химия*, **3**, 783 (1990)
48. V.Graves, J.J.Lagovski. *Inorg. Chem.*, **15**, 577 (1976)
49. C.Elshenbroich, S.Hoppe, B.Mertz. *Chem. Ber.*, **126**, 399 (1993)
50. P.L.Timms. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1033 (1969)
51. E.A.K. von Gustoff, O.Janicke, O.Wolfbeis, C.R.Eady. *Angew. Chem.*, **87**, 300 (1975)
52. M.Domenico, P.L.Timms. *J. Organomet. Chem.*, **258**, 12 (1983)
53. S.A.Mitchell, P.A.Hackett. *J. Chem. Phys.*, **93**, 7822 (1990)
54. D.W.Ball, R.G.Pong, H.Kafafi. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2864 (1993)
55. J.R.Blackborow, U.Feldhoff, F.-W.Grevells. *J. Organomet. Chem.*, **173**, 253 (1979)
56. G.A.Ozin, D.M.Haddleton, C.J.Gill. *J. Phys. Chem.*, **93**, 6710 (1989)
57. E.P.Kündig, P.L.Timms, B.A.Kelly, P.Woodward. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 901 (1983)
58. F.G.N.Cloke, M.L.Green. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1938 (1981)

59. F.G.N.Cloke, M.F.Lappert, G.A.Lawless, A.C.Swain. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1667 (1987)
60. J.C.Brean, F.G.N.Cloke, A.A.Sameh, A.Salkin. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1668 (1987)
61. F.G.N.Cloke, K.E.A.Courtney, A.A.Sameh, A.C.Swain. *Polyhedron*, **8**, 1641 (1989)
62. H.Brunner, H.Koch. *Chem. Ber.*, **115**, 65 (1982)
63. A.H.Simmons, P.E.Riley, R.F.Davies, J.J.Lagovski. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1044 (1976)
64. G.Gardenas-Trivino, K.J.Klabunde, E.B.Dale. *Langmuir*, **3**, 986 (1987)
65. K.B.Starowiecki, K.J.Klabunde. *Appl. Organomet. Chem.*, **3**, 219 (1989)
66. P.S.Skell, M.J.McGlinchey. *Angew. Chem.*, **87**, 215 (1975)
67. E.A.K. von Gustoff, O.Janicke, O.E.Polansky. *Angew. Chem.*, **84**, 547 (1972)
68. F.N.G.Cloke, J.P.Day. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 967 (1985)
69. Ю.А.Шевелев, М.В.Додонов, Л.П.Юрьева, Г.А.Домрачев, Н.И.Зайцева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1414 (1981)
70. Ю.А.Шевелев, В.Л.Черепнов, Г.А.Домрачев, В.К.Смирнов, П.Г.Семенов, Ю.А.Силкин, Ю.Н.Ильин, А.А.Никонов, О.М.Жерелова. *Докл. АН СССР*, **289**, 640 (1986)
71. V.M.Lynch, M.O.Joon, J.J.Lagowsky, B.E.Davis. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **46**, 1094 (1990)
72. Г.А.Домрачев, Ю.А.Шевелев, И.Г.Андреев, Н.П.Макаренко. В кн. *Химия элементоорганических соединений*. Наука, Горький, 1987. С.15
73. E.P.Kündig, P.L.Timms. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 991 (1980)
74. Г.А.Домрачев. *Проблемы устойчивости металлоорганических соединений в процессах их синтеза и распада*. Наука, Москва, 1985. С.138
75. И.Г.Андреев, А.Г.Базякин, И.Л.Василевская, Г.А.Домрачев, Б.С.Каверин. В кн. *Применение металлоорганических соединений для получения покрытий и материалов. Ч.1. (Тез. докл. 6-го Всесоюз. совещ., Нижний Новгород)*. Наука, Москва, 1991. С.103
76. Н.Т.Кузнецов, В.Г.Севастьянов, И.Ю.Филатов, Л.Н.Захаров, Г.А.Домрачев. *Высокоочищенные вещества*, 42 (1989)
77. С.Ю.Кетков, Г.А.Домрачев. *Оптика и спектроскопия*, **67**, 475 (1989)
78. С.Ю.Кетков, Г.А.Домрачев. В кн. *Тез. докл. Всесоюз. Чугаев. совещ. по химии комплексных соединений. Ч.3*. БГУ, Минск, 1990. С.484
79. С.Ю.Кетков, Г.А.Домрачев. *Металлоорг. химия*, **3**, 957 (1990)
80. Г.А.Домрачев, С.Ю.Кетков, Ю.А.Шевелев, Б.И.Петров, А.М.Слушков, Г.А.Разуваев. *Металлоорг. химия*, **3**, 827 (1990)
81. P.E.Riley, R.E.Davis. *Inorg. Chem.*, **15**, 2735 (1976)
82. C.Elschenbroich, J.Koch, J.Kroker, M.Wünsch, W.Massa, G.Baum, G.Stork. *Chem. Ber.*, **121**, 1983 (1988)
83. E.O.Fischer, K.Öfele. *Z. Naturforsch., B*, **14**, 736 (1959)
84. E.O.Fischer, K.Öfele. *J. Organomet. Chem.*, **44**, 353 (1972)
85. Г.М.Богданов, Ю.Г.Бундель. *Химия гетероцикл. соединений*, 1155 (1983)
86. А.П.Садименко, А.Д.Гарновский, О.А.Осипов, В.Н.Шейнкер. *Химия гетероцикл. соединений*, 1299 (1983)
87. A.P.Sadimenko, A.D.Garnovskii, N.Retta. *Coord. Chem. Rev.*, **126**, 237 (1993)
88. G.A.Ozin, D.F.McIntosh, W.J.Power, R.P.Messmer. *Inorg. Chem.*, **20**, 1782 (1981)
89. Ю.А.Рюхин, Г.А.Фокин. В кн. *Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов*. Наука, Москва, 1983. С.195
90. А.С.Кужаров, А.А.Кутыков, В.В.Сучков. *Координац. химия*, **6**, 1123 (1980)
91. Г.Н.Дорофеев, Ю.И.Рябухин. *Журн. общ. химии*, **48**, 1168 (1978)
92. Ю.И.Рябухин, Г.Н.Дорофеев, Н.В.Шиббаева. В кн. *Тез. докл. IV Всесоюз. конф. «Синтез и исследование неорганических соединений в неводных средах»*. Ч.1. Иванов. хим.-технол. ин-т, Иваново, 1980. С.196
93. Ю.И.Рябухин, А.С.Кужаров, Н.В.Шиббаева, А.Д.Гарновский. В кн. *Тез. докл. III Всесоюз. конф. по химии азотистых гетероциклов*. Изд-во РГУ, Ростов-на-Дону, 1983. С.188
94. Ю.И.Рябухин, Л.Н.Фалеева, Т.В.Ковалева. В кн. *Нуклеофильные реакции карбонильных соединений*. Изд-во Саратов. ун-та, Саратов, 1982. С.120
95. Ю.И.Рябухин, Н.В.Шиббаева, А.С.Кужаров, В.Г.Коробкова, А.В.Хохлов, А.Д.Гарновский. *Координац. химия*, **13**, 869 (1987)
96. И.Е.Уфлянд, А.Д.Помогайло. *Успехи химии*, **60**, 1532 (1991)
97. А.Д.Помогайло, И.Е.Уфлянд. *Макромолекулярные металл-хелаты*. Химия, Москва, 1991
98. В.Т.Калинников, Ю.В.Ракитин. В кн. *Введение в магнетохимию. Метод статистической магнитной восприимчивости в химии*. Наука, Москва, 1980. С.255
99. А.И.Прокофьев, Т.И.Прокофьева, Н.Н.Бубнов, С.П.Солодовников, И.С.Белостоцкая, В.В.Ершов, М.И.Кабачник. *Докл. АН СССР*, **245**, 1393 (1979)
100. В.Б.Вольева, А.И.Прокофьев, Т.И.Прокофьева, Е.В.Иванова, В.А.Жорин, В.В.Ершов, Н.С.Ениколопан. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2800 (1986)
101. T.A.Annan, D.H.McConvill, B.R.McGarvey, A.Ozazowski, D.G.Tuck. *Inorg. Chem.*, **28**, 1644 (1989)
102. T.A.Annan, D.G.Tuck. *Can. J. Chem.*, **67**, 1807 (1989)
103. A.Ozazowski, B.R.McGarvey, C.Peppe, D.G.Tuck. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3288 (1991)
104. A.Ceneschi, A.Dei, D.Gatteshi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 630 (1992)
105. D.M.Adams, A.L.Reingold, A.Dei, D.N.Hendrickson. *Angew. Chem.*, **105**, 434 (1993)
106. C.G.Pierpont, R.M.Buchanan. *Coord. Chem. Rev.*, **38**, 45 (1981)
107. W.Kaim. *Coord. Chem. Rev.*, **76**, 187 (1987)
108. C.G.Pierpont, S.K.Larsen, S.R.Bose. *Pure Appl. Chem.*, **60**, 1331 (1988)
109. В.А.Мураев, Г.А.Абакумов, Г.А.Разуваев. *Докл. АН СССР*, **217**, 1083 (1974)
110. В.А.Мураев, Г.А.Абакумов, Г.А.Разуваев. *Докл. АН СССР*, **236**, 3 (1977)
111. Г.И.Прокофьев, Н.А.Малышев, Н.Н.Бубнов, С.П.Солодовников, М.И.Кабачник. *Докл. АН СССР*, **252**, 370 (1980)
112. R.S.Sofen, D.C.Ware, S.R.Copper, K.N.Raymond. *Inorg. Chem.*, **18**, 234 (1979)
113. Б.Д.Березин. *Координационные соединения порфиринов и фталоцианинов*. Наука, Москва, 1978
114. K.Kasuda, M.Tsutsui. *Coord. Chem. Rev.*, **32**, 67 (1980)
115. В.В.Скопенко, В.Н.Кокозей, М.Д.Невесенко. *Докл. АН УССР. Сер. Б*, (9), 56 (1980)
116. В.В.Скопенко, В.Н.Кокозей. *Докл. АН УССР. Сер. Б*, 740 (1979)
117. В.В.Скопенко, В.Н.Кокозей. *Укр. хим. журн.*, **46**, 3 (1980)
118. I.P.Lavrentiev, L.G.Korableva, E.A.Lavrentieva, G.A.Nifontova, M.L.Khidekel, J.G.Gusakovskaya, T.I.Larkina, L.D.Arutyunian, O.S.Filipenko, V.A.Ponomarev, L.O.Atovmian. *Transition Met. Chem.*, **5**, 193 (1980)
119. И.Э.Константинова, И.П.Лаврентьев, Э.А.Григорьян, А.И.Сухова, М.Л.Хидекель, В.Я.Баскаков. *Журн. физ. химии*, **57**, 929 (1983)
120. V.A.Letuchii, I.P.Lavrentiev, M.L.Khidekel. *Oxid. Commun.*, **6**, 285 (1984)
121. А.К.Чулкевич, И.П.Лаврентьев, М.Л.Хидекель. В кн. *Материалы 6-го Всесоюз. совещ. по проблеме комплексов с переносом заряда и ионрадикальных солей*. Наука, Москва, 1984. С.250
122. И.П.Лаврентьев, М.Л.Хидекель. В кн. *Тез. докл. V Всесоюз. совещ. по химии неводных растворов*. Изд-во РГУ, Ростов-на-Дону, 1985. С.47
123. А.К.Чулкевич, И.П.Лаврентьев, А.П.Моравский, М.Л.Хидекель, В.И.Пономарев, О.С.Филипенко, Л.О.Атовмян. *Координац. химия*, **12**, 470 (1986)
124. Д.Д.Макитов, Л.Г.Кораблева, О.Н.Красочка, И.П.Лаврентьев, Л.О.Атовмян, М.Л.Хидекель. *Координац. химия*, **12**, 1262 (1986)
125. А.К.Чулкевич, Л.Г.Кораблева, И.П.Лаврентьев, В.И.Пономарев, М.Л.Хидекель. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 667 (1986)
126. А.К.Чулкевич, Е.В.Смолина, И.П.Лаврентьев, М.Л.Хидекель. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1896 (1986)
127. А.К.Чулкевич, И.П.Лаврентьев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2130 (1986)
128. R.R.Thomas, V.Chebolu, A.Sen. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4096 (1986)

129. Д.Д.Макигов, О.Н.Красочка, Л.О.Атовмян, И.П.Лаврентьев, Ю.М.Шульга, Л.В.Ревенко, М.Л.Хидекель. *Координац. химия*, **13**, 383 (1987)
130. С.Н.Курсков. *Координац. химия*, **13**, 1082 (1987)
131. Д.Д.Макигов, О.Н.Красочка, Л.О.Атовмян, Я.А.Летучий, О.С.Рощупкина, И.П.Лаврентьев, М.Л.Хидекель. *Координац. химия*, **13**, 1650 (1987)
132. Г.А.Нифонтова, О.Н.Красочка, И.П.Лаврентьев, Д.Д.Макигов, Л.О.Атовмян, М.Л.Хидекель. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **450** (1988)
133. Д.Д.Макигов, О.С.Рощупкина, И.П.Лаврентьев, Л.О.Атовмян, М.Л.Хидекель. *Координац. химия*, **14**, 394 (1988)
134. А.К.Чулкевич, И.П.Лаврентьев. *Координац. химия*, **14**, 1434 (1988)
135. И.П.Лаврентьев, В.И.Пономарев, Л.О.Атовмян, М.Л.Хидекель. В кн. *Дифракционные методы в химии. Ч.1 (Тез. докл. Всесоюз. совещ.)*. Суздаль, 1988. С.19
136. Л.В.Ширшова, Л.Г.Ковалева, И.П.Лаврентьев, В.И.Пономарев. В кн. *Дифракционные методы в химии. Ч.2 (Тез. докл. Всесоюз. совещ.)*. Суздаль, 1988. С.202
137. Г.А.Нифонтова, М.Г.Каплунов, И.П.Лаврентьев. *Координац. химия*, **15**, 32 (1989)
138. Л.В.Ширшова, И.П.Лаврентьев, В.И.Пономарев. *Координац. химия*, **15**, 1048 (1989)
139. Л.В.Ширшова, И.П.Лаврентьев, М.Л.Хидекель, О.Н.Красочка, В.И.Пономарев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **1894** (1989)
140. И.П.Лаврентьев. *Тез. докл. 14-го Всесоюз. Черняевского совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Т.1. Ин-т неорг. химии СО АН СССР, Новосибирск, 1989. С.26*
141. Г.А.Нифонтова, О.С.Филипенко, А.С.Астахова, И.П.Лаврентьев, Л.О.Атовмян. *Координац. химия*, **16**, 218 (1990)
142. Л.В.Ширшова, Л.Г.Кораблева, А.С.Астахова, И.П.Лаврентьев, В.И.Пономарев. *Координац. химия*, **16**, 348 (1990)
143. Л.В.Ширшова, В.И.Пономарев, Л.Г.Кораблева, И.П.Лаврентьев. *Координац. химия*, **16**, 1118 (1990)
144. Л.В.Ширшова, И.П.Лаврентьев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **2625** (1990)
145. Е.А.Лаврентьева, В.И.Пономарев, И.П.Лаврентьев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **2794** (1990)
146. Е.Т.Эпельбаум, В.И.Пономарев, И.П.Лаврентьев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **1325** (1991)
147. В.Я.Хентов, Л.Н.Великанова, И.П.Лаврентьев. *Журн. физ. химии*, **65**, 1986 (1991)
148. Г.А.Нифонтова, И.П.Лаврентьев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **498** (1992)
149. Л.В.Ширшова, И.П.Лаврентьев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **1929** (1992)
150. G.A.Nifontova, I.P.Lavrentiev. *Transition Met. Chem.*, **18**, 27 (1993)
151. С.Н.Курсков, Н.В.Варламов, В.И.Лабунская, О.Е.Коблова, А.Ф.Большаков. *Координац. химия*, **20**, 70 (1994)
152. А.П.Писаревский, Л.И.Мартыненко. *Координац. химия*, **20**, 324 (1994)
153. В.Н.Кокозей. Дис. д-ра хим. наук. КГУ, Киев. 1994
154. В.А.Павленко, В.В.Скопенко, В.Н.Кокозей. *Докл. АН УССР. Сер. Б.*, (7), 47 (1983)
155. В.Н.Кокозей, Н.Д.Невесенко, В.В.Скопенко. *Докл. АН УССР. Сер. Б.*, (4), 31 (1984)
156. В.А.Павленко, В.Н.Кокозей, В.В.Скопенко. *Докл. АН УССР. Сер. Б.*, (7), 42 (1985)
157. Н.Д.Невесенко, В.Н.Кокозей. *Укр. хим. журн.*, **52**, 1129 (1986)
158. Н.Д.Невесенко, В.В.Скопенко, В.Н.Кокозей. *Журн. неорг. химии*, **31**, 2062 (1986)
159. В.Н.Кокозей, Н.Д.Невесенко, В.В.Скопенко. *Докл. АН УССР. Сер. Б.*, (2), 42 (1987)
160. Н.Д.Невесенко, В.Н.Кокозей, В.И.Швачко. *Докл. АН УССР. Сер. Б.*, (9), 51 (1987)
161. О.Ю.Васильева, Н.Д.Невесенко, В.Н.Кокозей, В.В.Скопенко, Ю.С.Герасименко. *Докл. АН УССР. Сер. Б.*, (3), 38 (1988)
162. В.А.Павленко, В.Н.Кокозей, В.В.Скопенко. *Докл. АН УССР. Сер. Б.*, (6), 48 (1989)
163. В.А.Павленко, В.Н.Кокозей. *Журн. прикл. химии*, **63**, 216 (1990)
164. Ю.А.Симонов, В.В.Скопенко, В.Н.Кокозей, С.Р.Петрусенко, А.А.Дворкин. *Журн. неорг. химии*, **36**, 625 (1991)
165. В.Р.Поляков, В.Н.Кокозей, В.А.Павленко. *Укр. хим. журн.*, **57**, 127 (1991)
166. В.Н.Кокозей, А.А.Дворкин, О.Ю.Васильева, А.В.Синкевич, О.Н.Реброва. *Журн. неорг. химии*, **36**, 1446 (1991)
167. О.Ю.Васильева, В.Н.Кокозей. *Координац. химия*, **17**, 968 (1991)
168. Н.М.Дударенко, В.Н.Кокозей, В.А.Павленко. *Укр. хим. журн.*, **58**, 721 (1992)
169. В.В.Скопенко, В.Н.Кокозей, В.А.Павленко. *Укр. хим. журн.*, **59**, 485 (1993)
170. О.Ю.Васильева, В.Н.Кокозей. *Укр. хим. журн.*, **59**, 1249 (1993)
171. V.Pavlenko, V.N.Kokozay, O.Babich. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **48**, 1321 (1993)
172. V.N.Kokozay, V.R.Polyakov, Yu.A.Simonov. *J. Coord. Chem.*, **28**, 191 (1993)
173. V.N.Kokozay, A.Sienkiewicz. *J. Coord. Chem.*, **30**, 245 (1993)
174. V.N.Kokozay, A.Sienkiewicz. *Polyhedron*, **12**, 2421 (1993)
175. V.V.Skopenko, V.N.Kokozay, V.R.Polyakov, A.Sienkevich. *Polyhedron*, **13**, 15 (1994)
176. С.Р.Петрусенко, В.Н.Кокозей, Ю.А.Симонов. *Журн. неорг. химии*, **39**, 81 (1994)
177. А.Е.Морозов, В.П.Селезнев, И.П.Соколов. *Журн. неорг. химии*, **38**, 53 (1993)
178. Я.А.Летучий, И.П.Лаврентьев, М.Л.Хидекель. *Координац. химия*, **8**, 1477 (1982)
179. С.Н.Курсков, И.Н.Ивлева, И.П.Лаврентьев, М.Л.Хидекель. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **1708** (1977)
180. А.Д.Гарновский, А.П.Садименко, О.А.Осипов, Г.В.Цинцадзе. *Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии*. Изд-во РГУ, Ростов-на-Дону, 1986
181. Г.А.Нифонтова, И.П.Лаврентьев, В.И.Пономарев, О.С.Филипенко, О.Н.Красочка, Л.О.Атовмян, М.Л.Хидекель. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **1691** (1982)
182. С.Н.Курсков, И.Н.Ивлева, И.П.Лаврентьев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **1961** (1974)
183. А.Д.Гарновский. *Координац. химия*, **18**, 675 (1992)
184. *Transition Metal Clusters*. (Ed. B.F.G.Jonson). Wiley, Chichester, 1980
185. С.П.Губин. *Координац. химия*, **20**, 403 (1994)
186. С.П.Губин. *Химия кластеров. Основы классификации и строение*. Наука, Москва, 1987
187. А.Д.Гарновский, О.А.Осипов, Л.И.Кузнецова, Н.Н.Богдасhev. *Успехи химии*, **42**, 177 (1973)
188. А.Д.Гарновский, О.А.Осипов, В.Н.Шейнкер. *Координац. химия*, **6**, 3 (1980)
189. С.С.Кукаленко, Б.А.Бовыкин, С.И.Шестопалова, А.М.Омельченко. *Успехи химии*, **54**, 1152 (1985)
190. Д.А.Гарновский, А.Д.Гарновский, А.П.Садименко, С.Г.Сигейкин. *Координац. химия*, **20**, 83 (1994)
191. B.L.Laube, C.D.Schulbach. *Prog. Inorg. Chem.*, **14**, 65 (1971)
192. G.A.Tedoradze. *J. Organomet. Chem.*, **88**, 1 (1975)
193. Х.Лемкуль. В кн. *Синтезы металлоорганических соединений. Электрохимия органических соединений*. (Под ред. М.Байзер). Мир, Москва, 1976. С.442
194. M.O.Lebers, N.J.Coville. *Coord. Chem. Rev.*, **53**, 227 (1984)
195. N.Kumar, D.G.Tuck. *Can. J. Chem.*, **60**, 2579 (1982); *Inorg. Chem.*, **22**, 211 (1983)
196. N.Kumar, D.G.Tuck. *Inorg. Chim. Acta*, **95**, 211 (1984)
197. C.A.McAuliffe, R.G.Pritchard, M.R.Bermejo, J.A.Garcia-Vazquez, A.Maccias, J.Sanmartin, J.Romero, A.Sousa. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **48**, 1316 (1992)
198. C.A.McAuliffe, R.G.Pritchard, M.R.Bermejo, J.A.Garcia-Vazquez, A.Maccias, J.Sanmartin, J.Romero, A.Sousa. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **48**, 1841 (1992)
199. E.Labisbal, J.Romero, J.A.Garcia-Vazquez, A.Sousa, A.Castineiras. *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, **23**, 895 (1993)
200. T.Sogo, J.Romero, A.Sousa, A. de Blas, M.L.Duran. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **43**, 611 (1988)
201. *Химия псевдогалогенидов*. (Под ред. А.М.Голуба, Х.Келера, В.В.Скопенко). Изд-во КГУ, Киев, 1981; *Chemistry of Pseudohalides*. (Ed.M.Golub, H.Cöler, V.V.Skopenko). Elsevier, Amsterdam, 1986
202. J.L.Hencher, M.Khan, F.F.Said, R.Sieler, D.G.Tuck. *Inorg. Chem.*, **21**, 2787 (1982)
203. R.K.Chadha, R.Kumar, D.G.Tuck. *Can. J. Chem.*, **65**, 1336 (1987)

204. R.K.Chadha, R.Kumar, J.R.Lopez-Grado, D.G.Tuck. *Can. J. Chem.*, **66**, 2151 (1988)
205. R.Kumar, D.G.Tuck. *Inorg. Chem.*, **29**, 1444 (1990)
206. H.Lemkuhl. *Chem.-Ing.-Tech.*, **54**, 690 (1982)
207. A.T.Casey, A.M.Vecchio. *Appl. Organomet. Chem.*, **4**, 513 (1990)
208. А.Д.Гарновский. *Координац. химия*, **19**, 394 (1993)
209. L.Bustos, J.H.Green, J.L.Heucher, M.A.Khan, D.G.Tuck. *Can. J. Chem.*, **61**, 2141 (1983)
210. Н.Н.Костюк, В.Л.Широкий, Т.А.Дик, И.И.Винокуров, Д.С.Умрейко. *Координац. химия*, **17**, 1573 (1991)
211. Н.Н.Костюк, Т.А.Ковалевич, В.Л.Широкий, Д.С.Умрейко. *Координац. химия*, **15**, 1704 (1989)
212. C.Alvarino, J.Romero, A.Sousa, M.L.Duran. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **556**, 223 (1988)
213. N.M.Atherton, D.E.Fenton, G.J.Hewson, C.H.McLean, R.Bastida, J.Romero, A.Sousa, E.E.Castellano. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1059 (1988)
214. A.Castineiras, J.A.Castro, M.L.Duran, J.A.Garcia-Vazquez, A.Macias, J.Romero, A.Sousa. *Polyhedron*, **8**, 2543 (1989)
215. M.L.Duran, J.A.Garcia-Vazquez, A.Macias, J.Romero, A.Sousa. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **573**, 215 (1989)
216. J.A.Castro, J.Romero, J.A.Garcia-Vazquez, M.L.Duran, A.Castineiras, A.Sousa, D.E.Fenton. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3255 (1990)
217. E.Labisbal, J.Romero, A.De Blas, J.A.Garcia-Vazquez, M.L.Duran, A.Castineiras, A.Sousa, D.E.Fenton. *Polyhedron*, **11**, 53 (1992)
218. E.Labisbal, A.De Blas, J.A.Garcia-Vazquez, J.Romero, M.L.Duran, A.Sousa, N.A.Bailey, D.E.Fenton, P.B.Leeson, R.V.Parish. *Polyhedron*, **11**, 227 (1992)
219. M.Gaber, H.E.Mabrouk, A.A.Ba-Issa, M.M.Ayad. *Monatsh. Chem.*, **123**, 1089 (1992)
220. E.Labisbal, J.A.Garcia-Vazquez, A.Macias, J.Romero, A.Sousa, U.Englert, D.E.Fenton. *Inorg. Chim. Acta*, **203**, 67 (1993)
221. C.A.McAuliffe, R.G.Pritchard, L.Luaces, J.A.Garcia-Vazquez, J.Romero, M.R.Bermejo, A.Sousa. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **49**, 587 (1993)
222. E.Labisbal, J.Romero, M.L.Duran, J.A.Garcia-Vazquez, A.Sousa, U.Russo, R.G.Pritchard, M.Renson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 755 (1993)
223. E.Labisbal, J.Romero, J.A.Garcia-Vazquez, C.Gomez, A.Sousa. *Polyhedron*, **13**, 1735 (1994)
224. A.E.Mistryukov, I.S.Vasil'chenko, V.S.Sergienko, A.L.Nivorozhkin, S.G.Kochin, M.A.Porai-Koshitz, L.E.Nivorozhkin, A.D.Gar-novskii. *Mendeleev Commun.*, 30 (1992)
225. А.С.Анцыпкина, М.А.Порай-Кошиц, И.С.Васильченко, А.Л.Ниворожкин, А.Д.Гарновский. *Докл. АН СССР*, **330**, 54 (1993)
226. А.Д.Гарновский, А.С.Анцыпкина, И.С.Васильченко, В.С.Сер-гиенко, С.Г.Кочин, А.Л.Ниворожкин, А.Э.Мистрюков, А.И.Ураев, Д.А.Гарновский, Г.Г.Садиков, М.А.Порай-Кошиц. *Журн. неорг. химии*, **40**, 67 (1995)
227. А.Д.Гарновский, А.С.Бурлов, Т.А.Юсман, В.Г.Залетов. *Коор-динац. химия*, **20**, 62 (1995)
228. J.A.Castro, J.A.Vilasandes, J.Romero, J.A.Garcia-Vazquez, M.L.Duran, A.Sousa, F.E.Castellano, J.Zukerman-Schpector. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1115 (1994)
229. J.A.Castro, J.Romero, J.A.Garcia-Vazquez, A.Castineiras, M.L.Duran, A.Sousa. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **615**, 155 (1992)
230. J.A.Castro, J.Romero, J.A.Garcia-Vazquez, M.L.Duran, A.Sousa, F.E.Castellano, J.Zukerman-Schpector. *Polyhedron*, **11**, 235 (1992)
231. J.A.Castro, J.Romero, J.A.Garcia-Vazquez, A.Sousa, F.E.Castellano, J.Zukerman-Schpector. *Polyhedron*, **12**, 31 (1993)
232. J.A.Castro, J.Romero, J.A.Garcia-Vazquez, A.Castineiras, A.Sousa. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 601 (1993)
233. J.A.Castro, J.Romero, J.A.Garcia-Vazquez, A.Sousa, F.E.Castellano, J.Zukerman-Schpector. *J. Coord. Chem.*, **28**, 125 (1993)
234. J.A.Castro, J.Romero, J.A.Garcia-Vazquez, A.Sousa, F.E.Castellano, J.Zukerman-Schpector. *J. Coord. Chem.*, **30**, 165 (1993)
235. J.A.Castro, J.Romero, J.A.Garcia-Vazquez, A.Macias, A.Sousa, U.Englert. *Polyhedron*, **12**, 1391 (1993)
236. J.A.Castro, J.Romero, J.A.Garcia-Vazquez, A.Macias, A.Sousa, U.Englert. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **50**, 369 (1994)
237. J.A.Castro, J.Romero, J.A.Garcia-Vazquez, A.Castineiras, A.Sousa. *Transition Met. Chem.*, **19**, 343 (1994)
238. H.Hennig. *Z. Chem.*, **11**, 81 (1971)
239. Г.В.Панова, Н.К.Викулова, В.М.Потапов. *Успехи химии*, **49**, 1234 (1980)
240. А.Д.Гарновский, В.А.Алексеев, А.С.Бурлов, В.С.Недзвец-кий. *Журн. неорг. химии*, **36**, 886 (1991)
241. В.И.Иванский. *Химия гетероциклических соединений*. Высшая школа, Москва, 1978
242. Н.Н.Богдасhev, А.Д.Гарновский, О.А.Осипов, В.П.Григорьев, Н.М.Гонтмахер. *Журн. общ. химии*, **46**, 675 (1976)
243. T.A.Annan, C.Peppe, D.G.Tuck. *Can. J. Chem.*, **68**, 1598 (1990)
244. T.A.Annan, C.Peppe, D.G.Tuck. *Can. J. Chem.*, **68**, 423 (1990)
245. J.Sanmartin, M.R.Bermejo, J.Romero, J.A.Garcia-Vazquez, A.Sousa, A.Brodbeck, A.Castineiras, W.Hiller, J.Strähle. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **43**, 431 (1993); *Transition Met. Chem.*, **18**, 187 (1993)
246. H.E.Mabrouk, D.E.Tuck, M.A.Khan. *Inorg. Chim. Acta*, **129**, 75 (1987)
247. H.E.Mabrouk, D.E.Tuck. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2539 (1988)
248. H.E.Mabrouk, D.E.Tuck. *Can. J. Chem.*, **67**, 746 (1989)
249. C.Geloso, R.Kumar, J.Lopez-Grado, D.E.Tuck. *Can. J. Chem.*, **65**, 928 (1987)
250. J.Sanmartin, M.R.Bermejo, J.A.Garcia-Vazquez, J.Romero, A.Sousa. *Transition Met. Chem.*, **18**, 528 (1993)
251. J.Sanmartin, M.R.Bermejo, J.A.Garcia-Vazquez, J.Romero, A.Sousa. *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, **23**, 1259 (1993)
252. J.Sanmartin, M.R.Bermejo, J.A.Garcia-Vazquez, J.Romero, A.Sousa. *Transition Met. Chem.*, **19**, 209 (1994)
253. R.Castro, M.L.Duran, J.A.Garcia-Vazquez, J.Romero, A.Sousa, A.Castineiras, W.Hiller, J.Strähle. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 531 (1990)
254. M.L.Duran, J.Romero, J.A.Garcia-Vazquez, R.Castro, A.Castineiras, A.Sousa. *Polyhedron*, **10**, 197 (1991)
255. R.Castro, M.L.Duran, J.A.Garcia-Vazquez, J.Romero, A.Sousa, A.Castineiras, W.Hiller, J.Strähle. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **45**, 1632 (1990)
256. R.Castro, M.L.Duran, J.A.Garcia-Vazquez, J.Romero, A.Sousa, A.Castineiras, W.Hiller, J.Strähle. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **47**, 1067 (1992)
257. R.Castro, J.A.Garcia-Vazquez, J.Romero, A.Sousa, W.Hiller, J.Strähle. *Polyhedron*, **13**, 273 (1994)
258. R.Castro, J.A.Garcia-Vazquez, J.Romero, A.Sousa, R.Pritchard, C.A.McAuliffe. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1115 (1994)
259. R.Castro, J.A.Garcia-Vazquez, J.Romero, A.Sousa, C.A.McAuliffe, R.Pritchard. *Polyhedron*, **12**, 2241 (1993)
260. R.Castro, J.A.Garcia-Vazquez, J.Romero, A.Sousa, A.Castineiras, W.Hiller, J.Strähle. *Inorg. Chim. Acta*, **211**, 47 (1993)
261. M.A.Khan, R.Kumar, D.G.Tuck. *Polyhedron*, **7**, 49 (1988)
262. J.L.Hencher, M.A.Khan, F.F.Said, D.G.Tuck. *Polyhedron*, **4**, 1263 (1985)
263. J.A.Castro, M.L.Duran, J.A.Garcia-Vazquez, J.Romero, A.Sousa, F.E.Castellano, J.Zukerman-Schpector. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2559 (1992)
264. R.Chandha, K.Kumar, D.G.Tuck. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 188 (1986); *Polyhedron*, **7**, 1121 (1988)
265. R.Castro, M.L.Duran, J.A.Garcia-Vazquez, J.Romero, A.Sousa, A.Castineiras, W.Hiller, J.Strähle. *Polyhedron*, **11**, 1195 (1992)
266. А.С.Кужаров, В.С.Болотников. *Журн. физ. химии*, **53**, 2639 (1979)
267. А.С.Кужаров, В.В.Сучков. *Журн. физ. химии*, **54**, 3114 (1980)
268. А.С.Кужаров, В.В.Сучков, Л.А.Власенко. *Журн. физ. химии*, **55**, 2588 (1981)
269. Н.Ю.Онищук, А.С.Кужаров, А.А.Кутьков. *Трение и износ*, **2**, 625 (1981)
270. А.С.Кужаров, В.В.Сучков, Л.А.Комарчук. *Журн. физ. химии*, **57**, 1748 (1983)
271. А.С.Кужаров, Н.Ю.Онищук. *Свойства и применение металло-плакирующих смазок*. Изд-во ОНИИТЭнефтехим, Москва, 1985
272. А.С.Кужаров. В кн. *Тез. докл. X Юбилейного Всесоюз. симп. по механохимии и механоэmissions твердых тел*. Ростов. ин-т с.-х. машиностроения, Ростов-на-Дону, 1986. С.158

273. А.С.Кужаров, Н.Ю.Онищук. *Трение и износ*, **8**, 1106 (1987)
274. A.S.Kuzharov. In *Abstr. of Papers XXV Int. Conf. on Coordination Chemistry*, Nanjing, China, 1987. P.792
275. А.С.Кужаров, В.В.Сучков, А.Т.Козаков. *Трение и износ*, **10**, 1031 (1989)
276. Г.Г.Чигаренко, А.Г.Пономаренко, В.С.Болотников, В.А.Алексеев, А.С.Бурлов, А.Д.Гарновский, Г.П.Барчан. *Трение и износ*, **10**, 1050 (1989)
277. А.С.Кужаров. *Вестн. машиностроения*, 27 (1990)
278. A.S.Kuzharov. In *Abstr. of Posters XXVII Int. Conf. on Coordination Chemistry*, Gera, DDR, 1990. P.6184
279. А.С.Кужаров, Ю.И.Рябухин. *Трение и износ*, **12**, 99 (1991)
280. А.Д.Гарновский, Л.В.Орлова, О.А.Осипов, О.А.Раевский. *Журн. общ. химии*, **37**, 308 (1967)
281. В.И.Минкин, Л.Е.Ниворожкин, М.С.Коробов. *Успехи химии*, **63**, 303 (1994)
282. А.С.Кужаров, В.В.Сучков, Л.А.Власенко. *Журн. физ. химии*, **53**, 2064 (1979)
283. А.С.Кужаров, В.Я.Хентов. *Координац. химия*, **5**, 601 (1979)
284. А.С.Кужаров, Л.А.Власенко, В.В.Сучков. *Журн. физ. химии*, **58**, 894 (1984)
285. А.Д.Гарновский, О.А.Осипов, С.Б.Булгаревич. *Успехи химии*, **41**, 648 (1972)
286. А.Д.Гарновский. *Координац. химия*, **6**, 1779 (1980)
287. K.Eller, H.Schwarz. *Chem. Rev.*, **91**, 1121 (1991)
288. K.Eller. *Coord. Chem. Rev.*, **126**, 93 (1993)
289. M.C.Chakravorti, G.V.P.Subrahmaniam. *Coord. Chem. Rev.*, **135/136**, 65 (1994)

DIRECT SYNTHESIS OF COORDINATION COMPOUNDS FROM ZERO-VALENT METALS AND ORGANIC LIGANDS

A.D.Garnovskii, B.I.Kharisov, G.Gojon-Zorrilla, D.A.Garnovskii

*Institute of Physical and Organic Chemistry, Rostov State University,
194/3, Stachki Prosp., 344104 Rostov-upon-Don, Russian Federation, Fax +7(863-2)28-5667.
M.V.Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department,
Leninskie Gory, 119899 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)932-8846
Universidad Autonoma de Neuvo Leon, Departamento de Quimica Organica,
Apartado 1864, Monterrey, Neuvo Leone, 64 000 Mexico, Fax (52)8372-3309, (52)8376-5375*

Data on direct synthesis of coordination compounds from zero-valent (free) metals and organic ligands are documented and systematised with bias to gas and liquid phase reactions. Direct syntheses discussed have been shown to occur in one stage allowing to obtain all types of coordination compounds such as molecular adducts, π -complexes, metal chelates, and di- and polynuclear structures. Problems connected with competitive complexation in the case of ambidentate ligands are also discussed. Bibliography — 289 references.

Received 13th October 1994