

Конкурентная координация: амбидентатные лиганды в современной химии металлокомплексных соединений

А.Д.Гарновский, Д.А.Гарновский, И.С.Васильченко, А.С.Бурлов, А.П.Садименко, И.Д.Садеков

Научно-исследовательский институт физической и органической химии

Ростовского государственного университета

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

Университет Свободного Оранжевого штата, химический факультет

9301 Бломфонтейн, Южная Африка, факс (1027–40)652–2094

Обобщены и систематизированы данные по проблеме конкурентной координации, полученные в основном за последние 10 лет. Рассмотрено конкурентное связывание металлов в комплексах ди- и полидентатных лигандных систем — простых двух- и трехатомных молекул (N_2 , O_2 , CO , CO_2 , CS_2 и др.), амбидентатных анионов (CN^- , NCX^- , NO_2^- , SO_3^{2-} и др.), нейтральных алифатических, ароматических и гетероциклических соединений, в том числе хелатирующих органических лигандов. Особое внимание уделено нетрадиционным способам координации типичных лигандных систем и региоселективному синтезу как методу направленного получения металлокомплексов с заданным способом локализации координационной связи.

Библиография — 575 ссылок.

Оглавление

I. Введение	434
II. Типы конкурентно реагирующих лигандов	435
III. Региоселективный синтез. С-Металлокоординированные лигандные системы	453
IV. Заключение	455

I. Введение

Конкурентной координацией называется способность ди- и полидентатных лигандов реагировать с атомами металлов по разным донорным (нуклеофильным) центрам. Впервые с проблемой конкурентной координации исследователи столкнулись четверть века назад.^{1,2} Отдельным аспектам этой проблемы посвящены обзорные публикации^{2–24}, в том числе

координации молекул азота — работы^{4,7,8}, кислорода — работы^{9,10}, оксида углерода — работы^{11–13}, диоксида углерода — работы^{14,15}. Интерес к рассматриваемой проблеме объясняется тем, что она охватывает вопросы донорно-акцепторного взаимодействия,^{18,25,26} связевой изомерии,^{3,5,6,17,18,27–32} получения комплексных соединений определенного типа (стереоселективный синтез)^{4,22,31–34} и с заданным способом локализации координационной связи (региоселективный синтез),^{17,22,33–35} специфической координации металлов в биологически важных объектах.^{35–39}

Для объяснения различных способов координации ди- и полидентатных лигандов был применен принцип ЖМКО (жестких и мягких кислот и оснований) Пирсона.^{40–42} В приложении к конкурентной координации² он формулируется следующим образом: в полидентатных лигандных системах могут быть выделены жесткие (главным образом N и O) и мягкие (P, As, Sb; S, Se, Te; π , σ -доноры) реакционные центры. Сам же принцип ЖМКО в этом случае указывает² на предпочтительное связывание жестких кислот Пирсона (солей металлов) с жесткими донорными центрами, а мягких — с мягкими нуклеофильными атомами или π -донорными группировками лигандов.[†]

Понятия «жесткость» и «мягкость» кислот и оснований рассматривались неоднократно.^{2,3,18,25–27,40–42,45,46} При этом подчеркивался^{2,3,18} собирательный характер этих понятий, включающий такие характеристики реагентов, как поляризуемость, электроотрицательность и размер ионов. В

А.Д.Гарновский. Доктор химических наук, профессор, заведующий отделом химии координационных соединений НИИ ФОХ РГУ. Телефон (863–2) 63–1130.

Д.А.Гарновский. Кандидат химических наук, научный сотрудник того же отдела.

И.С.Васильченко. Научный сотрудник того же отдела.

А.С.Бурлов. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же отдела. Телефон (863–2)25–2349.

Область научных интересов авторов: химия координационных и гетероциклических соединений, конкурентная координация, региоселективный синтез и практическое использование металлокомплексов.

А.П.Садименко. Кандидат химических наук, профессор химического факультета Университета Свободного Оранжевого штата в Бломфонтейне (Южная Африка). Область научных интересов: координационная и квантовая химия, конкурентная координация.

И.Д.Садеков. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией отдела строения и реакционной способности органических соединений НИИ ФОХ РГУ. Область научных интересов: химия теллурорганических соединений, направленный синтез и строение лигандных систем. Телефон (863–2) 28–5600.

Дата поступления 24 июня 1996 г.

[†] Впервые возможность использования концепции ЖМКО для объяснения различных способов связывания лигандов с металлами в комплексных соединениях была показана на примере комплексов псевдогалогенидных анионов.^{43,44}

настоящее время предпринимаются попытки разработать количественный аспект концепции ЖМКО (см., например,⁴⁵). Особого внимания заслуживают попытки Пирсона⁴⁵ теоретически оценить жесткость и мягкость. Будущее в развитии этих работ Пирсон⁴⁵ видит в установлении взаимосвязи разности энергий высшей занятой и низшей свободных молекулярных орбиталей с жесткостью системы. В более поздней работе Датта⁴⁶ подчеркивается, что хотя жесткость η является важным индексом реакционной способности и получила количественную оценку, полное теоретическое доказательство обоснованности принципа ЖМКО, т. е. «жесткое любит жесткое», а «мягкое — мягкое», все еще не дано. При исследовании термодинамики обменных реакций типа



с участием гидридов и галогенидов лития, галогеноводородов, моногалогензамещенных метана и силана и других реагентов⁴⁶ им были сделаны выводы, что образование самого жесткого из возможных соединений является движущей силой реакции обмена, при этом среднее значение жесткости у продуктов становится больше, чем у исходных соединений.

Следует отметить, что ди- и полидентатные лигандные системы с мягкими и жесткими донорными центрами, хотя и представлены широким кругом соединений, однако не охватывают всего ряда лигандов. Так, сюда не входят молекулы, содержащие только жесткие или только мягкие нуклеофильные центры и способные связываться с металлом разным образом.

Очевидно, что подход ЖМКО уменьшает количество лигандных систем, которые могли бы быть рассмотрены в рамках проблемы конкурентной координации ди- и полидентатных лигандов.

В настоящем обзоре мы постарались рассмотреть все возможные способы локализации координационной связи в комплексных соединениях с наиболее известными лигандами — как с простыми неорганическими молекулами, так и со сложными органическими соединениями с несколькими донорными атомами и группировками. Особое внимание уделено нетрадиционным координациям типичных лигандов и региоселективному синтезу. В обзоре в основном использована литература последних 10 лет.

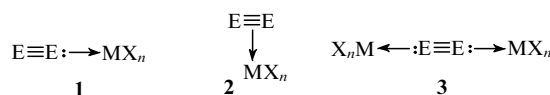
II. Типы конкурентно реагирующих лигандов

Для правильного понимания и оценки региоселективности реакций комплексообразования необходимо рассматривать только термодинамически устойчивые продукты (комплексы), образующиеся в условиях кинетического контроля.^{3,47} Иными словами, речь идет о термодинамической устойчивости продуктов первоначальной атаки металлом-комплексообразователем нуклеофильного центра лиганда. Указанное положение весьма существенно, так как в ряде случаев комплексные соединения, в которых лиганды склонны к таутомерии, подвержены различным металлоторопным процессам.^{48–56} Последние зачастую сопровождаются изменением центра локализации координационной связи по сравнению с ожидаемым.

Лигандные системы, образующие связевые изомеры, представлены ди- и поли-, гомо- и гетерогенными неорганическими молекулами, амбидентатными[‡] анионами и разнообразными органическими соединениями.

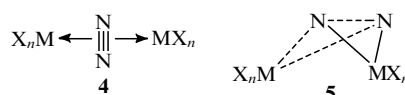
1. Неорганические молекулы

Гомоатомные молекулы азота,^{4,8,57–66} фосфора^{67–69} и мышьяка^{69,70} в координационных соединениях металлов выступают в качестве моно- или бидентатных лигандов и координируются тремя основными структурно доказанными способами (структуры 1–3).

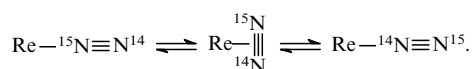


E = N, P, As.

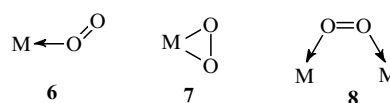
Кроме указанных структур для молекул азота обнаружены комплексы, описываемые формулами 4^{8,71} и 5⁸ (см. также⁸).



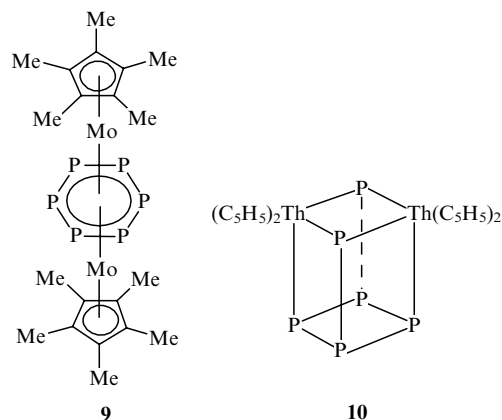
Связевые изомеры комплексов азота 1 и 2 могут находиться в равновесии. Так, для соединения $[(\eta^5-C_5Me_5)Re(CO)_2N_2]$ методом ЯМР ^{15}N зафиксирован⁶² обмен, описываемый следующей равновесной реакцией:



Близкие к 1–3 связевые изомеры характерны и для комплексных соединений, образованных двухатомными молекулами кислорода (структуры 6–8),^{9,10,72} серы,^{73–75} селена^{76,77} и теллура.^{77–82}



Среди неорганических гомоэлементных лигандов встречаются соединения, содержащие три и более атомов. Особенно это характерно для фосфора, для которого получены металлокомплексы на основе три-,⁸² тетра-,⁸³ пента-⁸⁴ и гексамерных^{85–87} фосфорных лигандных систем с различными способами локализации координационной связи. Показательно, что молекула P_6 может выступать не только как η^6 -координированный лиганд (например, в трехпалубном комплексе 9),⁷⁶ но и как η^3, η^3 -связывающая лигандная система (комплексное соединение 10).⁸⁷

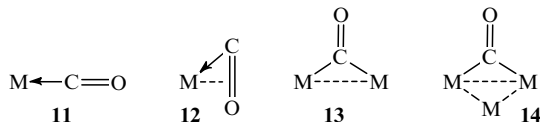


[‡] Амбидентатные системы — неорганические и органические молекулы и ионы с сопряженными донорными атомами.

§ R.J.Deeth, S.A.Laytord. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1 (1995); N.Desmangles, H.Jenkins, K.B.Ruppa, S.Gamborotta. *Inorg. Chim. Acta*, 250, 1 (1996).

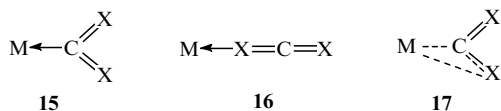
В обзоре⁸² рассмотрены различные способы координации молекул Se_n и Te_n .

Гетероэлементные двухатомные молекулы CO ,^{4, 11–13, 27, 28, 69, 88–90} CS ^{69, 91–93} и NO ^{69, 94–96} также выступают как моно- и бидентатные и могут быть как концевыми, так и мостиковыми лигандами. Например, для оксида углерода доказано образование следующих структур:

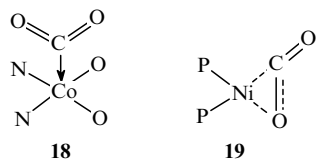


Близкие способы координации характерны для моносульфида углерода^{91–93} и монооксида азота.^{94–96}

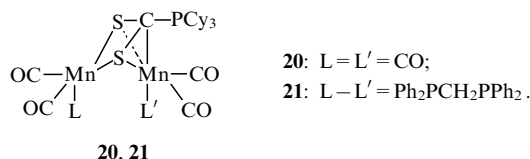
Разнообразны способы координации гетероэлементных трехатомных молекул: CO_2 ,^{14, 15, 69, 97} COS ,¹⁵ CS_2 ,^{15, 98–100} SO_2 .^{5, 69, 101–105} Для комплексных соединений диоксида углерода с помощью данных рентгеноструктурного анализа (РСА) доказана^{15, 97} реализация трех типов связи металл–лиганд (15–17).



Структура типа 15 ($X = O$) характерна для кобальтового комплекса 18,⁹⁷ структура 17 ($X = O$) реализуется в никелевом комплексе 19.¹⁵



Дисульфид углерода, как и CO_2 , различным образом связывается с металлом.¹⁵ Например, в биядерном комплексе $[Mn_2(CO)_9(CS_2)PPh_3]$ ¹⁰⁰ рассматриваемый лиганд ведет себя как S-монодентатный, а в комплексных соединениях марганца 20 и 21 (Su — циклогексил) та же лигандная система выступает в виде C–S-мостиковой.¹⁰⁰



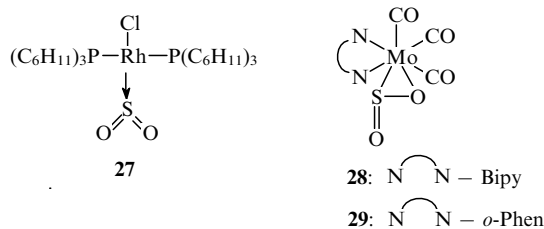
Для комплексов диоксида серы характерны^{69, 101–105} пять (22–26) способов координации, два из которых (22 и 23) описывают стереоизомеры.



Методом РСА показано, в частности,¹⁰¹ что в комплексном соединении $[RhCl(PCy_3)_2(η^1-SO_2)]$ реализуется структура 27 с *цис*-плоским диоксидным фрагментом (тип 22).

Для комплексов $[Mo(CO)_3(Bipy)(η^2-SO_2)]$ и $[Mo(CO)_3(o-Phen)(η^2-SO_2)]$ с тем же фрагментом характерно

пирамидальное O,S-связывание SO_2 -группы (структуры 28 и 29, тип 24).

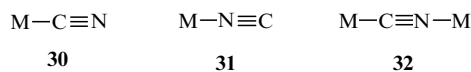


Описаны связевые изомеры металлокомплексов гетероэлементных лигандов, в молекулы которых включены четыре (N_2S_2),¹⁰⁶ шесть (N_2S_4),¹⁰⁷ и восемь (N_4S_4)¹⁰⁸ гетероатомов.

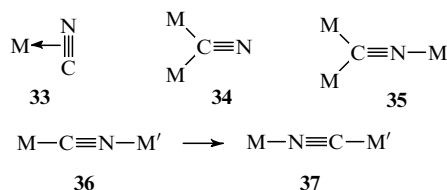
2. Амбидентатные неорганические анионы

Среди амбидентатных анионов наиболее изучены в качестве конкурентно реагирующих лигандов следующие ионы: цианид,^{5, 16, 27, 28, 109–113} нитрит,^{3, 5, 18, 27, 28, 114–119} сульфит,^{5, 18, 103, 117, 118, 120} и трехатомные псевдогалогениды.^{2–5, 17, 18, 31, 32, 43, 44, 121–125}

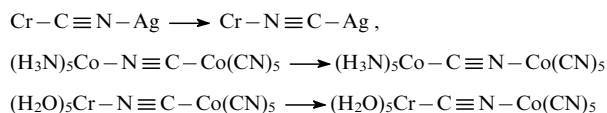
Для цианид-аниона доказано^{5, 16, 27, 112} образование структур трех типов (30–32).



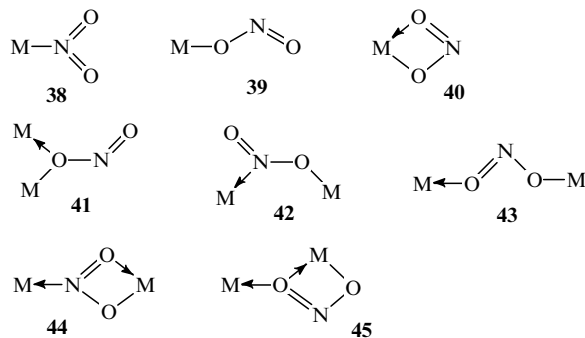
Кроме того, возможны^{16, 27} способы координации 33–37 (последние два способа отвечают двум стереоизомерам 36, 37).



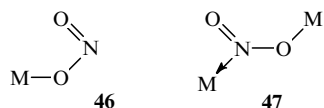
Указанная C,N-изомеризация наблюдалась в биметаллических Cr,Ag-, Co,Co- и Cr,Co-комплексах



Для комплексных соединений нитрит-анионов предложены^{5, 27, 114, 119} восемь видов связевых изомеров (38–45).

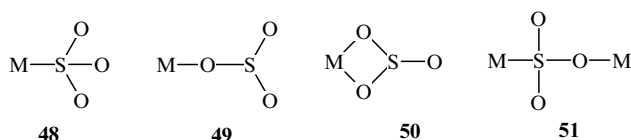


Описаны⁵ и пространственные изомеры для нитрит-анионных металлокомплексов: угловой (46) и *транс*-плоский (47).



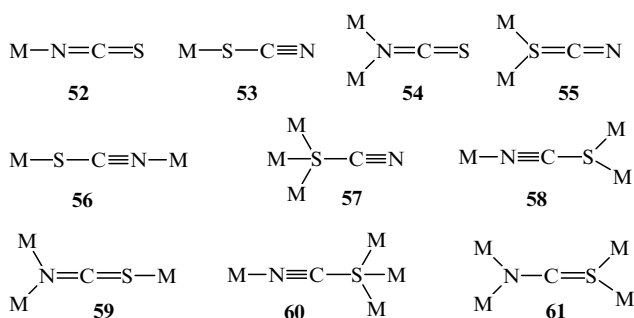
Многочисленные конкретные примеры нитритных комплексов приведены в обзоре⁵.

Комплексные соединения сульфит-аниона представлены связевыми изомерами, в которых SO_3^{2-} -фрагмент выступает в качестве S- (48),^{2, 3, 5, 103, 118} O- (49),^{5, 18, 103} O,O-хелатного (50)^{5, 103} или O,S-мостикового (51)^{103, 117, 118} лигандов.



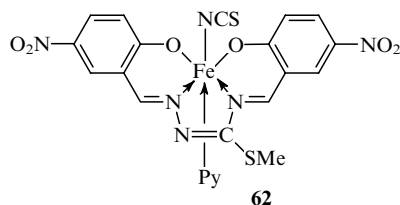
Для ди- и полиядерных комплексов SO_3^{2-} -аниона предполагаются и другие варианты координации.¹⁰³ В большинстве указанных комплексов способ локализации координационной связи установлен на основании данных колебательной спектроскопии и кинетических исследований.^{5, 103} Достигнут определенный прогресс в изучении строения сульфитных комплексов с помощью спектроскопии ЯМР на различных ядрах.^{117, 118, 125, 126} Методом PCA установлено,^{118, 125} что в трехъядерном анионе комплекса $\text{Na}_4[\text{Co}_3(\text{NH}_3)_6(\text{SO}_3)_6]$ три атома кобальта объединены с помощью мостиковой SO_3 -группы. SO_3 -Группы связаны с двумя атомами кобальта через атомы серы, а с третьим атомом через кислород.^{118, 125} Через атомы кислорода и халькогенов координированы металлы в комплексах селенит-^{5, 118, 125} и теллури-анионов.^{118, 125} В то же время сульфат-анион обычно связывается с металлами через атом кислорода и выполняет в основном мостиковую функцию.^{127–130}

Для комплексов псевдогалогенидных ионов (NCX , где $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) на примере NCS -аниона предложены структуры с 10 способами координации (52–61) рассматриваемого лиганда.^{4, 5, 17, 18, 43, 44, 124}

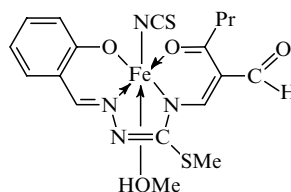


Обширная сводка рентгеноструктурных данных по различным способам координации NCX -анионов содержится в монографиях^{17, 44} и обзорах^{5, 124}. Наибольшее число комплексов содержит фрагмент $\text{M}-\text{N}=\text{C}=\text{X}$ (52). Такой способ координации характерен, например, для комплексов галлия,¹³¹ индия,¹³² олова,^{133, 134} железа,^{135–137} кобальта,^{138, 139} марганца,^{140, 141} никеля^{142, 143} и меди.^{144–149}

Аналогичная $\text{M}-\text{NCS}$ -координация наблюдается и в хелатных комплексах, например в 62¹⁵⁰ и 63.¹⁵¹



62



63

При этом для аддуктов 62 и 63 $\text{Fe}-\text{NCS}$ -координация доказана методом PCA. Существенно меньше структур псевдогалогенидных комплексов, в которых реализуется координация $\text{M}-\text{X}-\text{C}\equiv\text{N}$ (53). Она наблюдается главным образом в комплексных соединениях мягких металлов.^{2–5, 17, 18, 43, 44, 124, 152, 153} Показательно, что в литературе последних лет практически отсутствует описание структур с чистой $\text{M}-\text{SCN}$ -связью, хотя в некоторых случаях (см., например,¹⁵⁴) ее реализация предполагается. Важное место среди координационных соединений псевдогалогенидов занимают комплексы с мостиковой $\text{M}-\text{NCS}-\text{M}'$ -связью. Ранние сведения о таких структурах содержатся в обзорах^{5, 34, 44, 122, 124, 152} и монографиях^{4, 17, 18}. Из работ последних лет отметим работы, посвященные изучению строения псевдогалогенидных комплексов висмута(III),¹⁵⁵ сурьмы(III),¹⁵⁶ молибдена(IV),¹⁵⁷ никеля(II),^{158, 159} меди,^{160, 161} рутения(IV),¹⁶² а также гетеробиядерного лантан-ртутного комплекса.¹⁶³ В $\text{La}-\text{Hg}$ -комплексе наблюдается мягко-жесткое $\text{Hg}-\text{SCN}$ - и жестко-жесткое $\text{La}-\text{NCS}$ -связывание. Последний тип связывания характерен и для моноядерного соединения роданида лантана $\text{La}(\text{NCS})_3 \cdot 2(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$.¹⁶⁴

Несомненный интерес представляет строение комплекса $\text{AgLSCN} \cdot 0.25\text{L}$ ($\text{L} = \alpha, \alpha$ -дипиридил),¹⁶⁵ в котором реализуется редко встречающаяся координация типа 55.

Приведенные выше данные по конкурентному реагированию псевдогалогенидных ионов относятся в основном к мягко-жестким взаимодействиям,^{2, 3, 5, 18} т. е. учитывают природу донорных N,X-атомов и металлов-комплексобразователей. Вместе с тем следует иметь в виду, что весьма существенное влияние на характер металлосвязывания NCX -анионов оказывают природа других лигандов и условия синтеза псевдогалогенидных комплексных соединений. По этим вопросам накоплен обширный материал, частично вошедший в публикации^{4, 17, 122, 124, 153, 165, 166}. В комплексах рассматриваемого типа достаточно часто наблюдается связевая изомерия типа $\text{MNCS} \rightleftharpoons \text{MSCN}$.^{4, 123, 167}

Следует отметить, что результаты недавно проведенного методом *ab initio* квантово-химического расчета псевдогалогенидных ионов,¹⁶⁸ свидетельствуют о возможности хелатного связывания NCX -групп. Однако экспериментальные данные, подтверждающие этот вывод, пока отсутствуют.

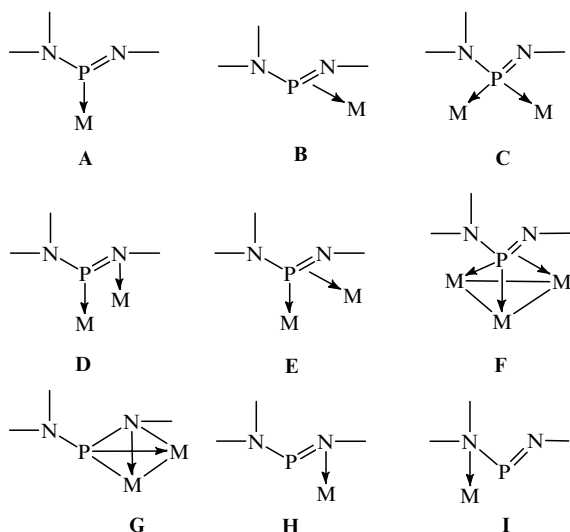
Имеются сведения о различных способах координации и других амбидентатных анионов: CNO^- (см., например,^{5, 17}), CNS^- (см.⁵), $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ (см.¹⁷), NO_3^- (см.^{27, 28, 169, 170}), NSO_2^- (см.^{5, 169}), SNO^- (см.⁵), NSO_2^- (см.¹⁶⁹), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (см.^{3, 5, 18, 103, 117, 118, 171}), S_2CO^{2-} (см.⁵), OSNH^- (см.⁵) и NS_3^- (см.¹⁶⁹).

3. Органические ди- и полидентатные лигандные системы с донорными атомами — элементами главных подгрупп V и VI групп Периодической системы

В обзорах^{2, 3, 5, 6, 29, 30} и монографиях^{4, 17, 18, 25, 26} собран большой материал по конкурентной координации органических ди- и полидентатных лигандов. В настоящем обзоре будет уделено внимание принципиальным результатам в этой области, достигнутым в последние годы.

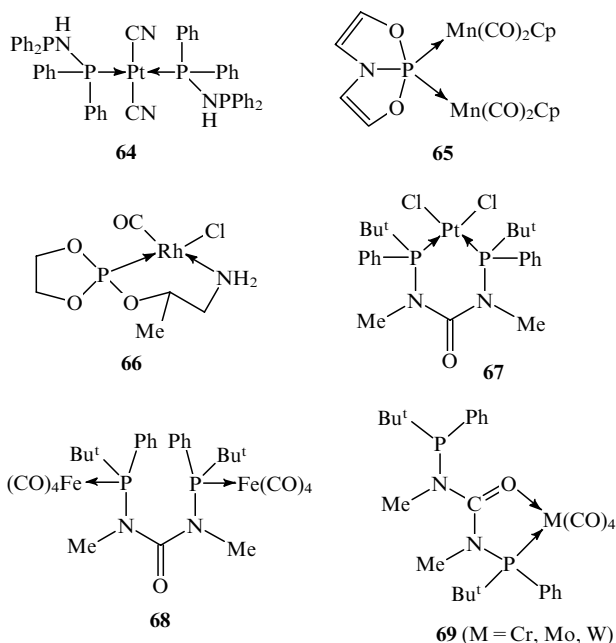
В обзорах^{172, 173} содержится сводка данных о лигандах с N,P-донорными атомами и полученных на их основе комплексных соединений. Ранее было показано, что в образова-

нии координационной связи в комплексах таких лигандов участвует в основном атом фосфора. Однако в том случае, когда расположение нуклеофильных центров благоприятно для мостикообразования или хелатирования, получают металлоциклические структуры с участием N- и P-атомов независимо от жесткости или мягкости солей металлов. Так, для амидов имидофосфонистой кислоты $R^1R^2N-P=NR^3$ возможно образование по крайней мере семи типов комплексов с переходными металлами (A–G).¹⁷²



По непонятным причинам в работе¹⁷² не рассмотрены возможные структуры **H** и **I**, в которых координация осуществляется за счет атомов азота.

Аналогичная ситуация характерна и для лигандов, содержащих кроме N,P-атомов (**64**¹⁷⁴) донорный атом кислорода (**65**,¹⁷⁵ **66**,^{176, 177} **67** и **68**^{173, 178}).

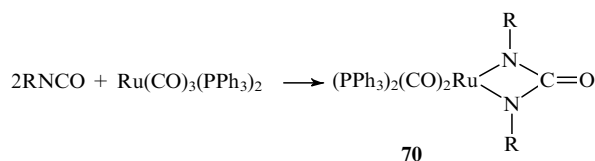


Увеличение донорной активности карбонильного кислорода по сравнению с эфирным кислородом (структура **65**) и подходящее для хелатирования расположение донорных центров приводят к хелатной структуре **69**.¹⁷⁸

N,P-Донорными лигандами являются фосфазены, координационная химия которых представлена рядом комплексов с жесткой (N) и мягкой (P) координацией.^{18, 179} Известно несколько примеров комплексов, полученных на основе N,As(Sb)-содержащих лигандов,^{18, 175} которые, однако, не

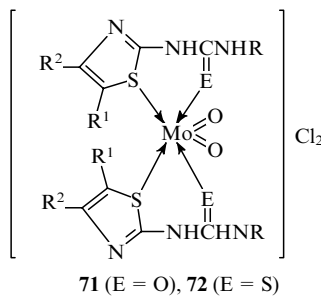
позволяют обсуждать закономерности их конкурентного реагирования.

Имеется сравнительно мало новых данных о конкурентной координации N,O-доноров. Исследование структур комплексов $SnCl_4$ и $EtSnCl_3$ с тетраметилмочевинной подтвердило (ср.²), что последняя является преимущественно монодентатным O-донорным лигандом.^{180, 181} Так, в комплексе 1,3-диметилмочевины со $SnCl_4$ реализуется O–Sn-связь. Такой вывод был сделан на основании данных ИК- и мессбауэровских спектров.¹⁸¹ Отметим, что в ранее опубликованных работах отсутствуют надежные сведения о возможности участия в координации атомов азота мочевины. В этой связи представляют безусловный интерес комплексы с N-координированной мочевиной **70**, полученные в результате следующего превращения:¹⁸²

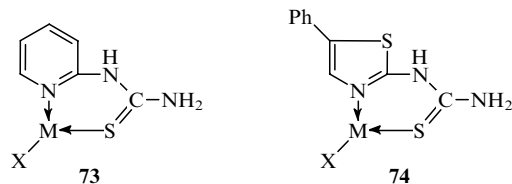


Координационная химия органофосфазеноидов типа $RNCX$ ($X = O, S, Se, Te$) рассмотрена в обзоре.¹⁸² Примечательно, что взаимодействие лигандов этого типа с солями и карбонилами металлов сопровождается не только образованием аддуктов $(RNCX)_m \cdot MX_n$, но и химическими превращениями лигандных систем.¹⁸²

Среди лигандов, содержащих N- и S-донорные центры, широко представлены тиомочевина (**L**) и ее производные. Так, получены комплексы тиомочевины с трифторсульфатом рутения(III)¹⁸³ и бис(диметилглиоксиматом) меди(II),¹⁸⁴ 1,3-диметилмочевины с хлоридом олова,¹⁸¹ 1,3-дифенилмочевины с хлоридом родия(I),¹⁸⁵ этилентииомочевины с сульфатом меди(I).¹⁸⁶ Предполагается, что в хелатных комплексах **71**,¹⁸⁷ **72**,¹⁸⁷ **73**¹⁸⁸ и **74**¹⁸⁸ осуществляется S–N-координация.



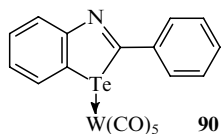
R = H, Alk, Ar; R¹, R² = Alk, Ar;



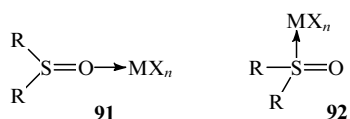
M = Cu(I), Ag(I); X = Cl, Br.

Если реализация структур **73** и **74** не вызывает серьезных возражений, то возможность участия в координации S-, а не N-атомов тиазольного кольца (структуры **71** и **72**) вряд ли реальна (ср.^{189, 190}). Для комплекса диаминодитиозефира с хлоридом палладия вероятной считается хелатная структура **75**.¹⁹¹

86 (L) при взаимодействии с гексакрбонилами хрома, молибдена и вольфрама (M) образует комплексные соединения типа $LM(CO)_5$ со связью M—Te, что было строго доказано²¹¹ методом PCA на примере комплекса **90**.

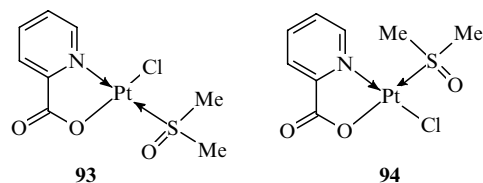


Достаточно много публикаций посвящено комплексным соединениям с амбидентатными лигандами, содержащими O,S-донорные центры.^{2, 18, 103} Среди них выделяются исследования, посвященные конкурентному реагированию органосульфоксидов, особенно диалкил(арил)сульфоксидов, образующих O- (**91**)^{220–227} и S-связевые (**92**)^{228–239} изомеры.



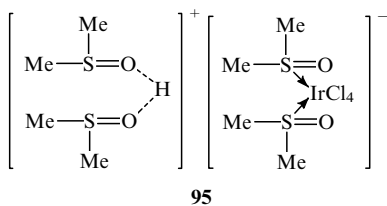
Реализация O→M-координации **91** доказана методом PCA на примере комплексов диметилсульфоксида (DMSO) с дифенилтрихлорсурьмой(V)²²⁰ и тетрахлоридом циркония,²²² ионных комплексов осмия²²³ и гетерометаллических соединений.^{224–227}

Из данных PCA следует также, что S→M-связывание характерно²²⁸ для изомерных аддуктов DMSO с платиновыми хелатами α-пиридинкарбоновой кислоты **93** и **94**.

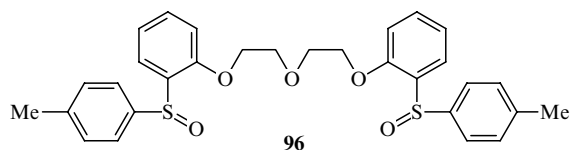


Такая же координация наблюдается в комплексах $\{[Pt(NH_3)_4][PtCl_3(DMSO)]_2\}$,²²⁹ $\{[PtCl_3(DMSO)_2L]DMSO\}$,²³⁰ $[Pt(DMSO)(CH_3CN)Cl_2]$,²³¹ $[Pt(DMSO)(Py)Cl_2]$,²³² $\{K[Pt(Et_2SO)Br_3]\}$,²³³ $[RuCl_2(DMSO)_3(NH_3)]$, $\{[Ru(DMSO)_2 - (NH_3)_2]H_2O\}$,²³⁴ $\{[H(DMSO)_2]^+[RuCl_4(DMSO)_2]^- \}$,²³⁵ $\{[H(DMSO)_2]^+[OsNO(DMSO)Cl_4]^- \}$.²³⁶

Отметим, что структура, содержащая $[H(DMSO)_2]^+$ -катион, была описана ранее для комплекса иридийхлорида с DMSO.²³⁷



S,S-Координация наблюдается в комплексе палладий-хлорида с подандом **96**.²³⁸

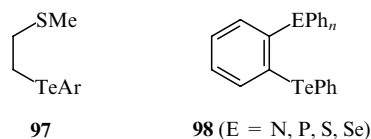


Предполагается, что в комплексах DMSO может одновременно реализоваться несколько типов координации лиганда (O-, S- или мостиковая O,S-). Такая ситуация, как считают авторы работы²³⁹, наблюдается в комплексах дибензил- и тетраметилсульфоксидов типа $[PtL_2Cl_2]$ и $[ML_3Cl_3]$, где M = Ru(III), Rh(III) и Ir(III). Наконец, обратим внимание на весьма неожиданный результат, полученный²⁴⁰ при изучении структуры комплекса $\{[EuL_3Phen(H_2O)_2]DMSO\}$, где $L = C_5H_4NCO_2^-$ — анион никотиновой кислоты. В описанном комплексе молекула DMSO не участвует в координации с металлом, но образует водородную связь с атомом кислорода одной из координированных молекул воды.

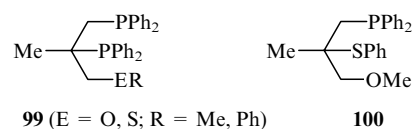
Анализ приведенных данных свидетельствует, что координация DMSO практически во всех случаях осуществляется в согласии с принципом ЖМКО: жесткие кислоты Пирсона связаны с атомом кислорода, а мягкие — с атомом серы.

Комплексные соединения, содержащие O,Se- или O,Te-донорные атомы, представлены сравнительно небольшим числом примеров.^{18, 204} Считается, что в комплексах диметилселеноксида в основном реализуется M—O-связь.¹⁸ Конкурентную координацию в ряду представленных O,Te-содержащих соединений^{204, 216, 241–243} пока обсуждать трудно, так как для единичных O,Te-содержащих лигандов, которые не использовались для получения комплексов,^{18, 204, 241, 244, 245} отсутствуют сведения о структуре.

В заключение этого раздела отметим, что обзор²⁰⁴ содержит сведения о комплексах ряда лигандов, содержащих наряду с теллуром донорные атомы N, P, S, Se, например, **97** и **98**.

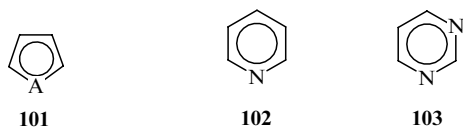


Небезынтересны²⁴⁶ в связи с обсуждаемой проблемой конкурентной координации лиганды **99**, **100**, содержащие три донорных атома.

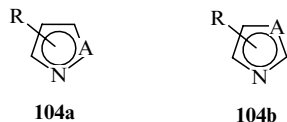


4. Гетероароматические соединения и их производные

Гетероароматические соединения относятся к амбидентатным σ, σ' -, σ, π - и π, π' -лигандным системам,^{247–249} которые при взаимодействии с металлами или их солями, а также с металлоорганическими производными образуют комплексы, в которых эти лиганды связываются с атомом металла или посредством гетероатома, или посредством π -системы.^{2, 18–21} При рассмотрении конкурентной координации лиганды этого типа целесообразно разделить на два вида:^{19–21} π -избыточные и π -дефицитные. Согласно данным^{250, 251}, к лигандам первого вида относятся пятичленные гетероциклические соединения типа **101** с числом π -электронов, превышающим количество атомов в цикле. Это пиррольные (**101**: A = NR; R = H, Alk, Ar), фосфорные (**101**: A = PR), арсольные (**101**: A = AsR), стибольные (**101**: A = SbR), фурановые (**101**: A = O), тиофеновые (**101**: A = S), селенофеновые (**101**: A = Se) и теллуофеновые (**101**: A = Te) лигандные системы. Лиганды второго типа включают пиридин (**102**) и другие шестичленные азотистые гетероциклы (азины) с одним или несколькими гетероатомами (**103**). Азолы **104** формально^{250, 251} могут быть отнесены к π -избыточным системам.

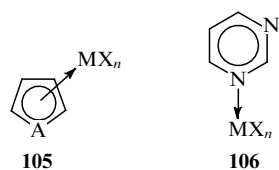


A = NR, PR, AsR, SbR, O, S, Se, Te.



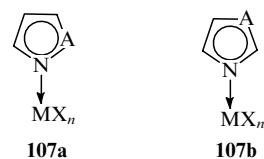
A = NR', O, S, Se, Te; R = H, Alk, Ar, бензо.

В многочисленных исследованиях показано, что π -избыточные лигандные системы образуют в основном $\eta^5(\pi)$ -комплексы типа **105**, а π -дефицитные лиганды — $\eta^1(N)$ -металлопроизводные типа **106**.



A = NR, PR, AsR, SbR, O, S, Se, Te.

Азольные лиганды в реакциях комплексообразования ведут себя как π -дефицитные (комплексы **107a,b**).



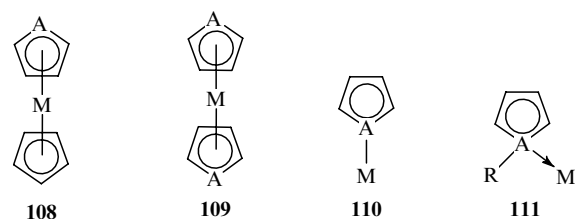
A = NR, O, S, Se.

Ниже будет показано, что, хотя эти закономерности выполняются на многочисленных примерах комплексов гетероароматических лигандных систем, есть немало комплексных соединений лигандов типа **101** и **102** с нетрадиционными способами локализации координационной связи.

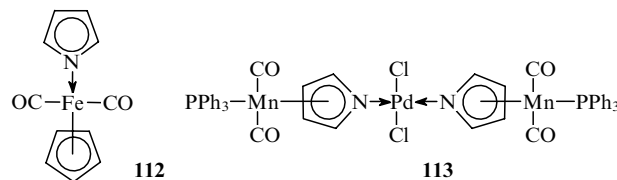
а. Комплексы пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом

В обзорах^{19, 20, 84, 252} и публикациях^{18, 253} содержится большое число примеров, свидетельствующих об образовании $\eta^5(\pi)$ -комплексов типа **105** на основе пиррола (A = NR), фосфола (A = PR), арсола (A = AsR), стиболола (A = SbR), тифофена (A = S), селенофена (A = Se) и теллуфена (A = Te). В качестве льюисовских кислот MX_n чаще всего выступают фрагменты карбониллов металлов, главным образом $Mn(CO)_3$ и $Cr(CO)_3$.

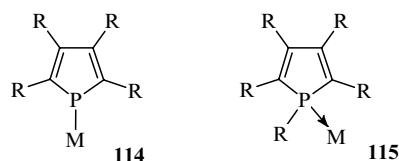
Кроме комплексов этого типа среди η^5 -координированных систем достаточно широко представлены сэндвичевые структуры типа **108** и **109**.



$\eta^1(\sigma)$ -Координированные структуры **110** и **111** получены преимущественно на основе пирролов (**105**: A = NR, R = H, Alk, Ar) и фосфолов (**105**: A = PR, R = H, Alk, Ar). Среди N-координированных комплексов пирролов кроме N-металлизамещенных **110** (см., например,^{253, 254}) описаны²⁰ металлоорганические соединения **112** и **113**.

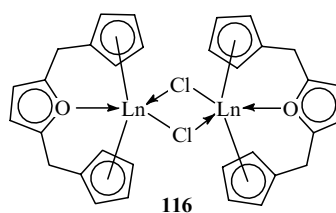


P-Координированные комплексы фосфора представлены^{20, 84, 255, 256} двумя типами структур — **114** и **115** — причем структура **114** более распространена, чем **115**.



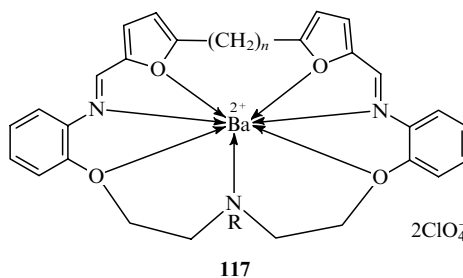
Комплексные соединения типа **110** и **111** в ряду арсола (A = As), стиболола (A = Sb) и висмутолола (A = Bi) нам неизвестны.

Остается неразработанным вопрос о возможности участия в координации атома кислорода фуранового кольца. Отметим в этой связи недавно опубликованную работу²⁵⁷, в которой описан пока единственный пример комплекса с O—M-координацией (комплекс **116**).



В отсутствие рентгеноструктурных данных структура **116**, описываемая на основе изучения ИК- и ЯМР¹H спектров,²⁴⁷ вызывает сомнения.

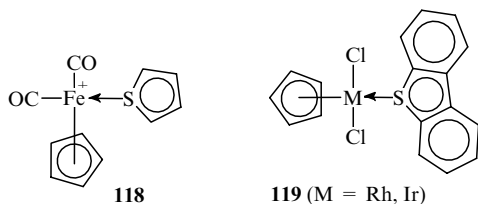
Более реальным представляется участие в координации кислорода фуранового цикла, входящего в состав макроциклических лигандов, например, **117**.²⁵⁸



R = Alk, CH₂CH₂OAlk.

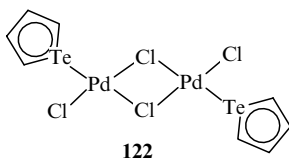
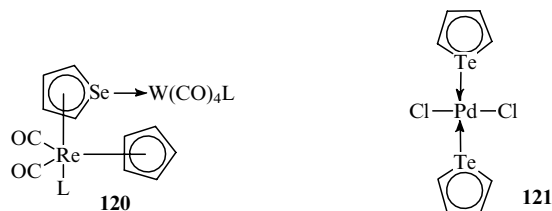
Стабилизация структур **116** и **117**, видимо, связана с хелатным и макроциклическими эффектами.²⁵⁹ Отметим также, что на основе фурана могут образовываться металлоорганические соединения со связью M—C (см., например,²⁶⁰).

В отличие от комплексов фурана комплексы тифофена с локализованной на сере координационной связью представлены широким набором структур.^{20, 261} Такая координация наблюдается, в частности, в ионном комплексе **118**.²⁰



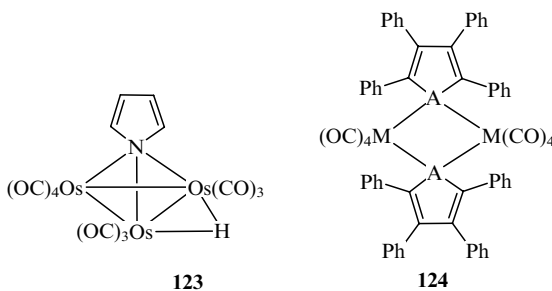
$\eta^1(\text{S})$ -Координация характерна и для дибензотиофеновых комплексов **119**.²⁶²

Известен пример участия в координации атома Se селенофена (комплекс **120**).²⁶³



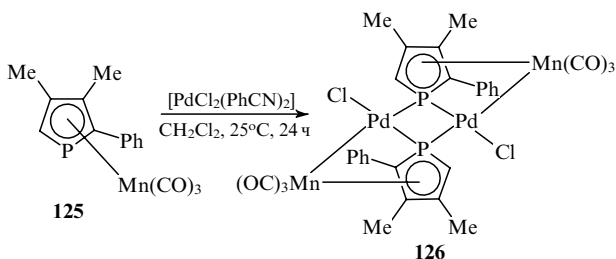
$\eta^1(\text{Te})$ -Координированные теллурифеновые комплексы представлены палладийхлоридными соединениями **121** и **122**, структура которых неоднократно рассматривалась, например, в обзорах^{81, 193, 195}. Видимо, аналогичная координация наблюдается в комплексах теллуросодержащих гетероциклов с хлоридами и карбонилхлоридами одно- и трехвалентного родия.²⁶⁴

В ряде случаев лигандные системы типа **101** выступают в качестве би- и даже тридентатных лигандов.²⁰ При этом образуются комплексы, в которых реализуются $\Delta(\sigma)$ - или $\Delta(\sigma), \pi$ -связи с металлом. Такая нестандартная $\eta^3(\text{N}, \sigma)$ -координация наблюдается в пиррольном кластере **123**.²⁰

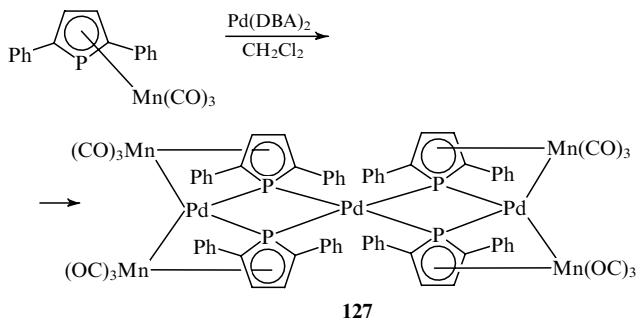


M = Mn, Re; A = P, As.

Особенно широко представлены комплексы с η^2 -координированным фосфором в ряду фосфола и его производных.²⁰ Такая координация наблюдается, в частности, в марганцевом и рениевом димерах **124**.²⁰ При реакции 3,4-диметил-2-фенилфосфоцимантрена **125** с бензонитрильным комплексом дихлорида палладия в хлористом метиле получен биядерный палладиевый кластер **126** с η^2 -координированным фосфором.²⁶⁵

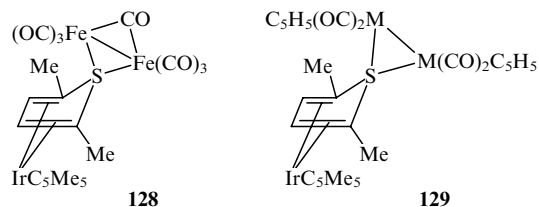


Такая же координация фосфора реализуется в трехъядерном кластере **127**, полученном в ходе следующего превращения:²⁶⁵

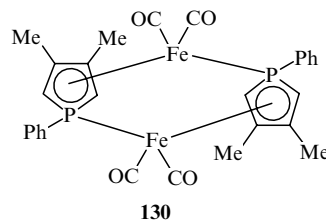


DBA — дибензилиденацетон-анион.

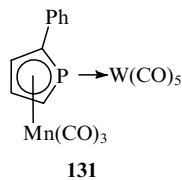
η^2 -Связывание наблюдается и в аналогичных **124** (A = As) комплексах арсола,²⁰ а также в комплексах тиофена **128**²⁶⁶ и **129**.²⁶⁷



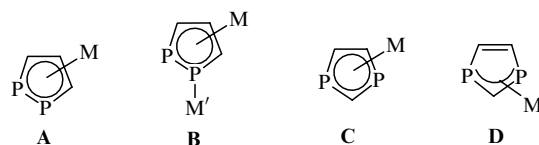
Отметим в этой же связи полимерный комплекс железа с пирролом, в котором гетероцикл координирован по $\eta^1(\sigma)$ - и $\eta^5(\pi)$ -типам.^{20, 268} Такая же координация характерна²⁰ для комплексных соединений фосфола, например для соединения **130**.

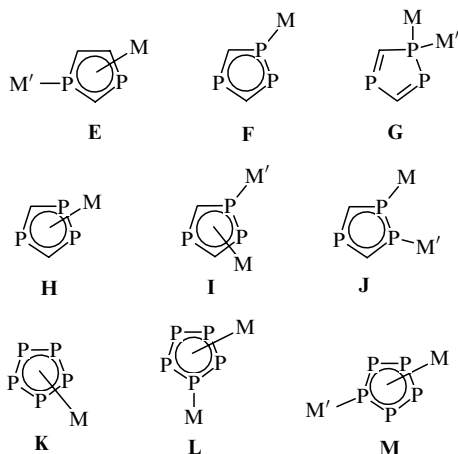


Описан²⁶⁹ гетероядерный комплекс C-фенилфосфоцимантрена с пентакарбонилем вольфрама **131**, в котором фосфол также выступает в качестве σ, π -донорной лигандной системы.



Достаточно широко представлены комплексы фосфолов, содержащих в гетероцикле несколько атомов фосфора.⁸⁴ Возможные варианты их связывания с металлами представлены ниже (структуры A–D).⁸⁴





Другие примеры комплексов с различным образом металлосвязанными гетероциклами **101** описаны в обзорах^{20, 270} и статьях^{271–274}.

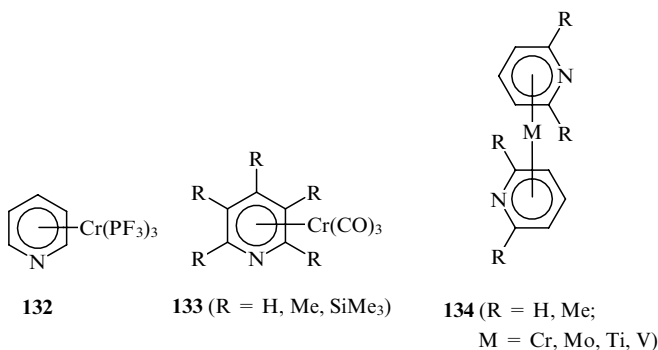
б. Комплексные соединения азидов

Наиболее распространенным и хорошо известным способом координации пиридина и других шестичленных азотистых гетероциклов является N(σ)-металлосвязывание, о чем свидетельствуют ранние обзоры^{18, 19, 275–277}. Из работ, опубликованных в последние годы, отметим данные о комплексах N-координированного пиридина с BH₂CN (см.²⁷⁸) и рутений-циклопентадиенильным фрагментом;²⁷⁹ серию публикаций итальянских авторов,^{280–284} посвященных исследованию свойств и строения аддуктов пиридина с хелатами, моделирующими фрагменты биологически важных объектов (в частности, витамина B₁₂) и коррозионного комплекса железа.²⁸⁵

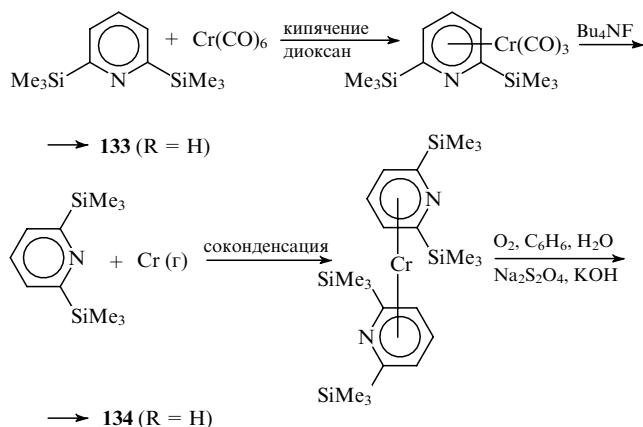
Уточнена структура аддукта пиридина с ацетатом меди(II), в котором также реализуется N—Cu-координация.²⁸⁶

Представляют интерес работы, в которых металл координирует несколько молекул пиридина с образованием комплексов состава MP_n (см.^{287, 288}). η¹(N)-Координация пиридина в биядерных родиевых комплексах [Rh₂(MeCOO)₃Py₄](CF₃SO₃) и [Rh₂(MeCOO)₂Py₆](CF₃SO₃)₂ доказана методом PCA.²⁸⁹

η¹(N)-Координация для азидов считалась единственной возможной вплоть до середины 70-х годов, чему в немалой степени способствовала неудачная попытка получить η⁶(π)-координированные комплексы пиридина лауреатом Нобелевской премии Фишером.²⁹⁰ Однако в 1975–1976 гг. в независимых исследованиях были синтезированы необычные η⁶(π)-комплексы пиридина — **132**,²⁹¹ **133**^{292, 293} и **134**.^{294–296}



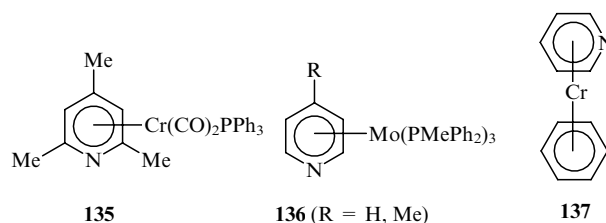
Позже были получены комплексы типа **133**²⁹⁷ и **134**²⁹⁸ с незамещенным пиридином (R = H), при этом в обоих случаях исходным служили триметилсилзамещенные производные пиридина.



Отметим, что решающую роль в синтезе π-комплексов пиридина типа **132** и **134** сыграл прямой газофазный синтез этих соединений из нульвалентных металлов.^{299, 300}

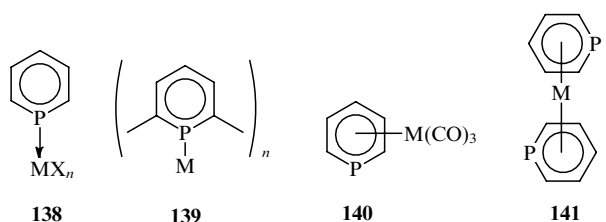
Синтезирован³⁰¹ и рентгеноструктурно охарактеризован³⁰² η⁶-2,4,6-коллидиновый трифенилфосфиновый комплекс дикарбонила хрома **135**.

Комплексы, подобные **132**, получены также на основе молибдена (комплекс **136**³⁰³).

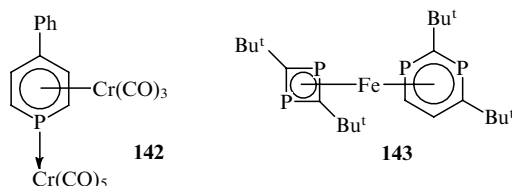


Соконденсацией трех компонентов — пиридина, бензола и нульвалентного хрома — в газовой фазе получен смешанно-лигандный комплекс **137**.²⁹⁸

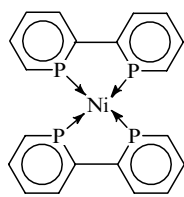
Достаточно широким кругом соединений представлены комплексы фосфорного аналога пиридина — фосфабензола (соединения **138–141**). Среди них координационные соединения **138**^{304, 305} и **139**^{306–309} являются η¹(σ)-координированными, а **140**^{304, 310} и **141**^{304, 311, 312} — η⁶(π)-координированными.



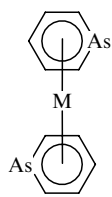
Безусловный интерес представляет и комплексное соединение **142**, в котором осуществляется смешанная η¹(σ)- и η⁶(π)-координация 4-фенилфосфабензола³⁰⁴ и разнолигандный сэндвичевый комплекс четырех- и шестичленных дифосфорных гетероциклов **143**.²⁷⁴



Подобно **139** связывается с никелем α,α'-дифосафенил (фосфорный аналог α,α'-дипиридила),³¹³ образуя комплекс **144**.



144

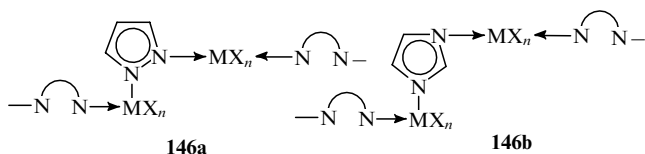


145

Описаны комплексы $\eta^6(\pi)$ -координированного арсабензола **145** ($M = Cr$,³¹⁴ Ti ³¹⁴ и V ³¹⁵).

в. Координационные соединения азолов

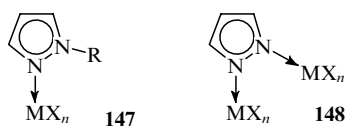
Вплоть до последнего времени считалось, что азолы, в отличие от гетероциклов **101** и азинов **102**, **103**, образуют только комплексные соединения, в которых лиганды связаны с металлом через атомы N пиридинового цикла. При этом рассматриваемые лигандные системы ведут себя как монодентатные (**107**)^{1–3, 18, 21, 189, 276, 316–318} или выполняют мостиковую функцию (**146**).^{21, 139, 276, 319–323}



146a

146b

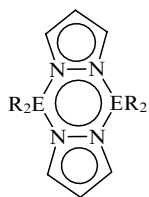
$\eta^1(\sigma, N)$ -Металлосвязывание наблюдается в комплексах пиразола **147**^{21, 189, 317, 318, 324, 325} и **148**.^{41, 319–323, 326–330}



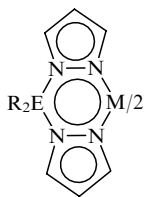
147

148

Особый интерес вызывают элементоорганические производные пиразолов типа **149**^{1, 21, 139} и многочисленные комплексы,¹⁵⁰ полученные на их основе (см. обзоры^{21, 321–323} и литературу в них).

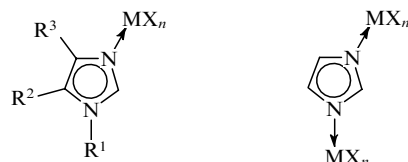


149 (E = B, Al, Ga)



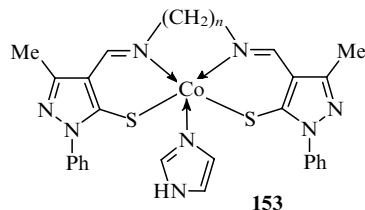
150 (E = B, Ga)

Имидазольные комплексы, так же как и пиразольные, представлены структурами **151** (монодентатная координация лиганда)^{1–3, 318, 331–339} и **152** (мостиковая координация).^{1, 2, 340–342}

151 ($R^1, R^2, R^3 = H, Alk, Ar$)

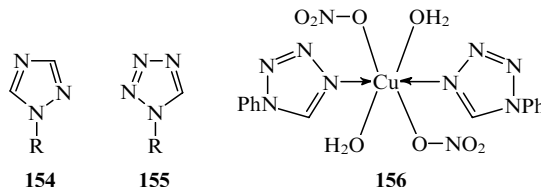
152

Среди исследований, посвященных комплексам имидазола (L), отметим следующие: неожиданное получение мономерного комплекса ацетата меди состава $CuAc_2L_2$,³³⁴ синтез неизвестных ранее комплексов ZnS_6L_2 и $ZnSe_4L_2$,³³³ а также выделение имидазольного аддукта хелатного пиразольного комплекса **153**.³³⁹



153

$\sigma(N)$ -Координация характерна и для 1,2,4-триазолов (**154**)³⁴³ и тетразолов (**155**).^{344, 345}



154

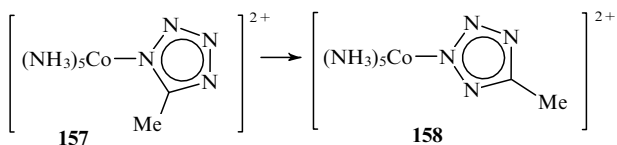
155

156

Подчеркнем, что в комплексе динитродиаква-бис(фенилтетразол)меди(II) тетразольный фрагмент координирован через атом N(4) гетероцикла (комплекс **156**).³⁴⁴

Через тот же донорный центр связан с металлом 1-этилтетразол **155** ($R = Et$) в комплексе с динитратом меди.³⁴⁵

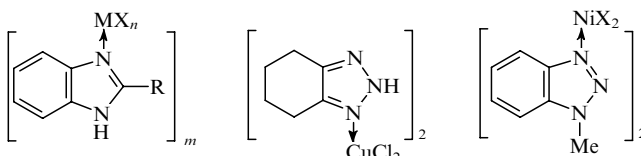
В связи с проблемой конкурентной координации без-условный интерес представляет связевая изомерия (**157**→**158**), наблюдающаяся в катионах 5-метилтетразольных комплексов пента(аммино)кобальта(III).^{346–348}



157

158

Как и в случае азолов, металлокомплексы бензанаалогов азолов представлены N-координированными соединениями. Например, такая координация характерна для 2-замещенных бензимидазола **159**,^{1, 189, 317, 349} тетрагидробензотриазола **160**³⁵⁰ и 1-метилбензотриазола **161**.³⁵¹



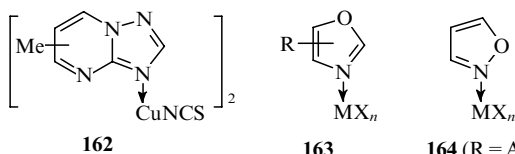
159 ($R = H, Et, Pr, Pr^i, Bu$;
 $M = Co, Ni$;
 $X = NCS, ClO_4$;
 $m = 2, 3$)

160

161
($X = Cl, Br, NCS, NO_3$)

причем $\eta^1(N)$ -координация в комплексах **160**³⁵⁰ и **161**³⁵¹ ($X = NO_3$) доказана методом PCA.

Способ связывания металла, аналогичный **160**, реализуется в медном комплексе 5(6)-метил[1,2,4]триазоло[1,5a]-пиримидина **162**.¹⁴⁴

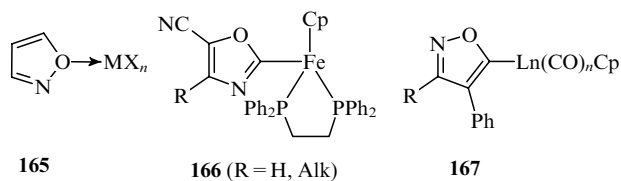


162

163

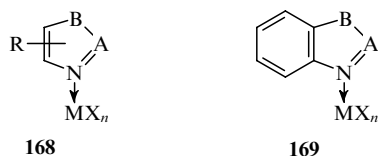
164 ($R = Alk, Ar, H$)

В оксазольных и изоксазольных^{352, 353} комплексах также реализуется N—M-координация (комплексы **163** и **164**). Вместе с тем обсуждается³⁵³ возможность участия в координации атома O оксазольного цикла (комплекс **165**). На наш взгляд, этот донорный атом вряд ли может конкурировать с таким мощным нуклеофильным центром, как атом N.



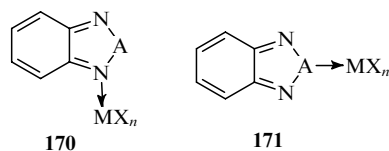
Несомненный интерес представляют *C*-металлоорганические производные оксазола **166** (см.³⁵⁴) и изоксазола **167** (см.³⁵⁵).

Комплексы халькогенсодержащих азолов, например **168**, и бензазолов, например **169**, содержат в основном N—M-связи.^{1, 2, 189, 336, 356–364}



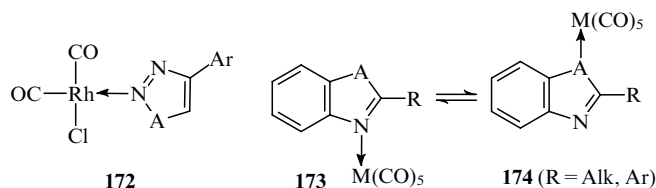
A = CH, N; B = O, S, Se.

Особенно много споров было относительно способов локализации координационной связи в комплексах бензо-2,1,3-тиадиазола и его селенового аналога (типы координации **170** и **171**).



A = S, Se.

Вместе с тем рентгеноструктурные исследования однозначно свидетельствуют,^{359, 360} что в рассматриваемых координационных соединениях осуществляется только N—M-координация типа **170**. Такой же способ координации характерен для родийхлоридкарбонильных комплексов 1,2,3-тиадиазола и 1,2,3-селенодиазола (тип координации **172**).³⁶¹ В связи с обсуждаемым материалом следует выделить рентгеноструктурные исследования,^{211, 365} в которых впервые получены прямые доказательства возможности участия в координационном связывании с металлом атома теллура бензтеллуразола (см. комплекс **90**).

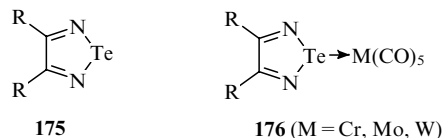


A = S, Se, Te.

Такой способ координации, видимо, может быть объяснен высокой донорной активностью атома теллура в комплексах N,Te-содержащих лигандов, которые были рассмотрены в настоящем обзоре ранее.

В связи с проблемой конкурентного реагирования халькогеназолов с металлами представляется важным проведение рентгеноструктурных исследований в ряду металлкарбонильных комплексов бензтиазола **173** (A = S) и бензселеназола **173** (A = Se), для которых, по данным ЯМР ¹H, в растворе существует³⁶⁶ равновесие **173** ⇌ **174**. Кроме того, представляется важным направленное проведение в тех же целях исследования комплексообразования других теллуросодержащих азольных лигандов.^{196, 367, 368} В частности, несомненный интерес представляет направленно синтезированный

теллуродиазол **175**, на основе которого с большой вероятностью могут быть получены пока неизвестные в ряду халькогендиазолов (ср. **170**, **171**) комплексы **176** с Te—M-связью.



г. Комплексы экзоциклических замещенных гетероароматических лигандов

В результате комплексообразования гетероароматических лигандов с координационно-активными группировками помимо рассмотренных выше металлопроизводных типа **106** и **107**, образуются также комплексы с участием экзоциклических группировок, а также биметаллические комплексы с участием двух донорных центров.

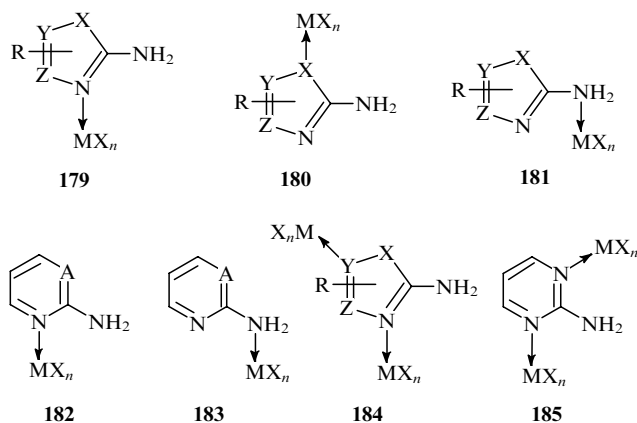
Особенно много данных, свидетельствующих о реализации этих типов координации гетероароматических лигандных систем с координационно-активными боковыми заместителями, получено на примере комплексных соединений amino- и гидроксизхалькогенгидридных производных пяти- и шестичленных гетероциклов типа **177** и **178**.



X = NR', O, S, Se;
Y, Z = CR, N;
R = H, Alk, Ar, бензо;
E = NH, O, S, Se, Te.

A = CH, N;
E = NH, O, S, Se, Te.

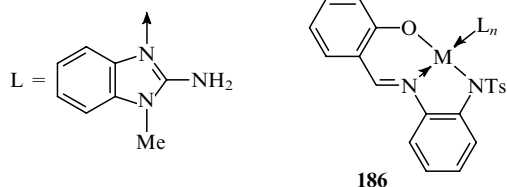
Аминоазолы **177** и аминоазины **178** (E = NH) участвуют как в монодентатном (**179–183**), так и в бидентатном мостиковом (**184, 185**) металлосвязывании.^{1–3, 35}



Наиболее распространенными являются способы координации **179** и **182**.³⁵ Кроме обширной сводки данных, приведенных в работе³⁵, имеются данные о структуре типа **179**, полученные методом РСА для комплекса 2-аминоимидазола с дихлоридом³⁶⁹ и дибромидом³⁷⁰ меди и 2-амино-тиазола с дихлоридом цинка.³⁷¹ Этот же способ локализации координационной связи вытекает из квантово-химической интерпретации региоселективной координации в ряду металлокомплексов 2-аминоазолов.^{372–374} При этом, в отличие от ранее выполненных расчетов³⁷⁴, в работах^{372, 373} определена относительная термодинамическая устойчивость связевых изомеров **179–181**³⁷² и их геометрия.³⁷³ Преимущественная N-координация (тип **179**) протона и NH₃ вытекает и из

данных квантово-химических расчетов,³⁷⁵ проведенных методом MNDO.

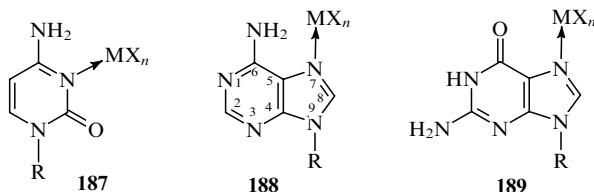
Локализация координационной связи на атоме N (тип **179**) характерна³⁷⁶ и для более сложных комплексов, например, для аддуктов 2-амино-1-метилбензимидазола (L) с хелатами тридентатных шиффовых оснований (комплекс **186**).



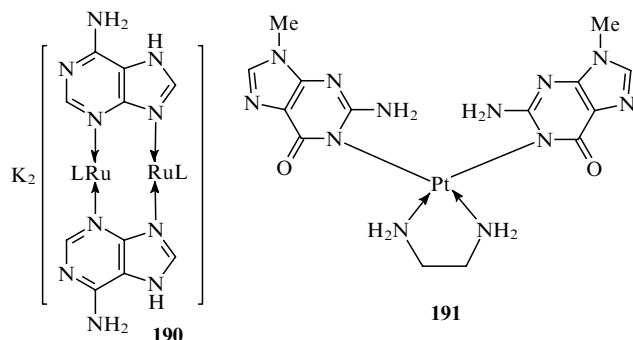
M = Cu, Co; n = 1, 2.

Эти комплексные аддукты интересны тем, что они были получены электрохимическим путем.^{376, 377} Комплексы аминоазолов с мостиковой функцией типа **184** описаны в работах^{35, 141, 378–380}.

Широким набором структур, в которых координация солей металлов осуществляется через эндоциклические N-атомы пиридинового типа, представлены комплексы аминопиридинов **182** (A = CH),^{35, 381–384} пиримидинов **182**, **185** (A = N)^{35, 130, 382, 385–390} и фрагментов биологически важных систем, аминопроизводных пиридина — цитозина **187** (см.^{35, 38, 381, 391–396}), аденина **188** (см.^{35, 38, 381, 397, 398}) и гуанина **189** (см.^{399, 400}).



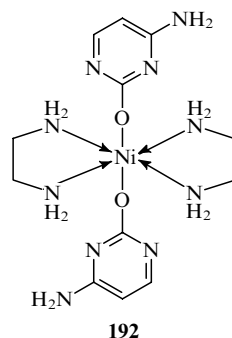
Кроме комплекса **188** для аденина (R = H) на основании данных ЯМР ¹H предполагается⁴⁰¹ реализация димерного рутениевого комплекса **190** с участием атомов N(3) и N(9). По данным РСА, может осуществляться и мостиковое связывание этого лиганда с депротонированием NH-группы имидазольного кольца и образованием тетраядерного η⁶-бензолрутениевого(II) кластера.⁴⁰²



L — ЭДТА-анион.

Для гуанина в основном характерна координация типа **189**.^{35, 38, 381, 399} Вместе с тем известны комплексные соединения с координацией гуанина через атомы N(1), а также через N(1) и N(7).⁴⁰³ Так, комплекс 9-метилгуанина с этилендиаминоплатиной(II) имеет строение **191**.⁴⁰³

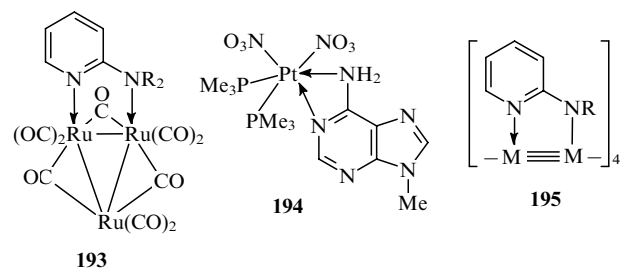
Отметим⁴⁰⁴ весьма неожиданную O-координацию цитозина в комплексе **192**. В этом случае лиганд координирован в энольной таутомерной форме.



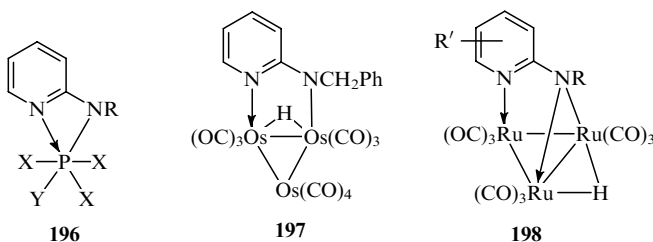
В ряду комплексов аминозолов и аминиазинов практически отсутствуют прямые доказательства образования структур типа **181** и **183** с координированной NH₂-группой, хотя в отдельных случаях такие способы координации из рассмотрения не исключаются.^{35, 353}

Большое число работ посвящено аминотетрациклическим комплексам, в которых лиганд связан двумя донорными центрами: атомами азота пиридинового типа и неизменной или депротонированной аминогруппы. Интерес к комплексам такого типа возник довольно давно,^{35, 405} главным образом в связи с реализацией в них кратных связей металл—металл,^{405, 406} однако наибольшее число комплексов с таким типом координационных связей было получено в последнее время.^{35, 406–418}

Комплексные соединения, в которых осуществляется η², μ-координация с одновременным связыванием эндоциклического атома N и атома азота аминогруппы, осуществляется, например, в рутениевом кластере **193**,³⁵ в трехъядерном комплексе аддукте {[Ru(II)Ru(III)Ru(II)OAc₆L₃]L₃}, где L — 2-аминопиперазин, L' = EDTA,⁴¹⁶ в платиновом комплексе 9-метиладенина с нитратом платины(II) и триметилфосфинем **194**,^{418, 419} в серебряном комплексе [Ag₃(Py-NH₂)₄(NO₃)₄].⁴¹⁹



Строение металлокластеров типа **195** с депротонированной аминогруппой обсуждается в публикациях^{35, 405, 406}. Среди комплексов с депротонированной NHR-группой обнаружены как моно-,^{35, 414, 418} так и полиядерные^{35, 407, 415} комплексы. К первым, в частности, могут быть отнесены комплексы 2-метиламино- и 2-(2'-пиридил)аминопиридинов **196** с галогенидами и CF₃-замещенными пентавалентного фосфора.⁴¹⁴



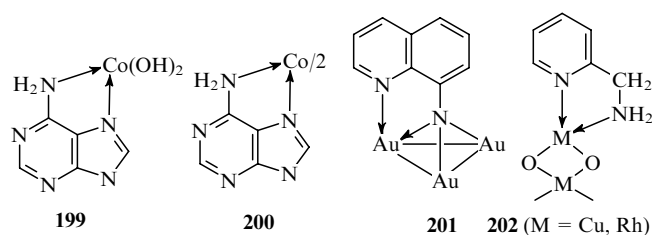
R = Me, 2-Py; X = F, Cl;
Y = F, Cl, CF₃.

R = H, Me, Ph; R' = H, Me.

Кластерные структуры рассматриваемого типа, например **197**, обсуждены в обзоре³⁵. Атом азота NR-фрагмента может участвовать в одновременном связывании с двумя атомами металла, образуя трехъядерные кластеры, широко распространенные среди аминопиридиновых комплексов рутения (комплексы **198**).^{408–413}

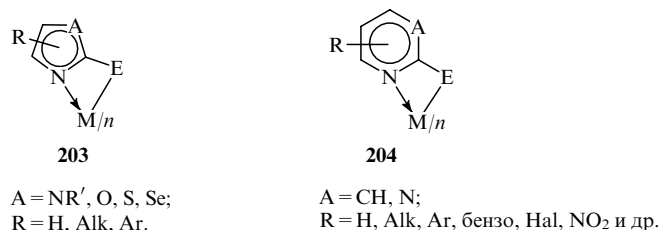
Известны случаи замещения на металл атома водорода NH₂-групп и в ряде других аминотетрациклов, например в цитозине³⁵ и 9-аминоакридине.⁴²⁰

В заключение отметим, что участие в координации обоих нуклеофильных N-центров характерно для аминотетрациклов, в которых расположение пиридиновых и аминных атомов азота способствует образованию хелатных структур. Впервые такая структура была предложена для кобальтовых комплексов аденина **199** и **200**.³⁵

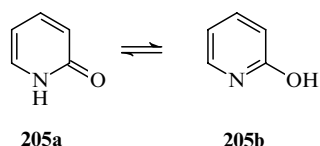


Позже реализация структур с N,N'-пятичленным металлоциклом была доказана на примере трех- и тетраядерных кластеров золота(I) с 8-аминохинолином **201**⁴²¹ и полимерных медь- и родийацетатных кластеров **202**.⁴²²

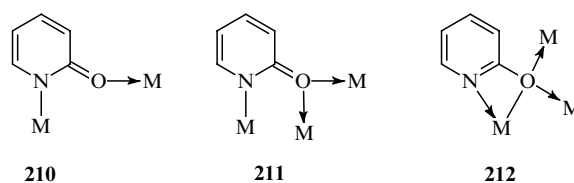
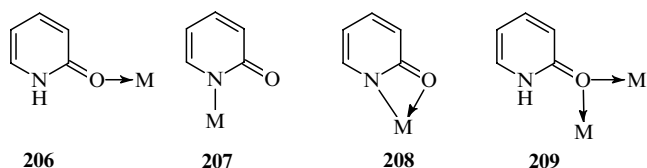
Большое разнообразие структур характерно для комплексных соединений, полученных на основе лигандных систем типа **177** и **178**, содержащих в экзоциклическом заместителе O-, S- и Se-донорные центры. Наиболее распространены среди них металлоциклические (хелатные) структуры типа **203** и **204** (E = O, S, Se).^{423–425}



Координационная химия кислородсодержащих лигандов, представленная главным образом комплексами пиридина **205**, рассмотрена в обзоре⁴²⁵ и нами подробно обсуждаться не будет.

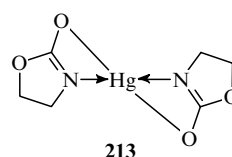


Авторы⁴²⁵ рассмотрели моно- (**206–208**), ди- (**209, 210**) и триядерное (**211, 212**) связывание металлов с лигандом **205**, приняв во внимание таутомерию типа **205a** ⇌ **205b**.

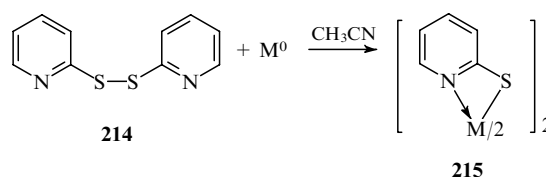


Особое внимание авторами⁴²⁵ уделено мостиковой функции, которую выполняют лиганды **205** в комплексах с кратными связями металл–металл.

Следует отметить, что среди комплексов с кислородным эндоциклическим заместителем **203** и **204** (E = O) достаточно широко распространены хелатные структуры типа **208**. Именно такая металлоциклическая структура **213** реализуется, например, в ртутном комплексе 1,3-оксазолидина-2.⁴²⁶

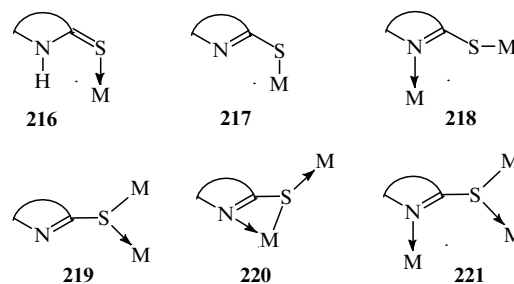


Среди комплексов 2-меркаптопроизводных достаточно широко представлены хелатные структуры типа **203** (E = S)^{423, 424–430} и **204**.^{423–425, 431–441} Эти соединения получают преимущественно при взаимодействии лигандов типа **177** и **178** с солями металлов,^{423–425, 427–430} а также из дисульфидов (например, **214**) и нульвалентных металлов в условиях электролиза.^{432–437, 440}



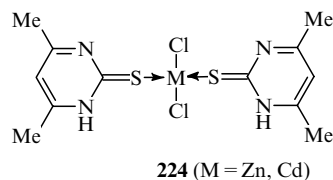
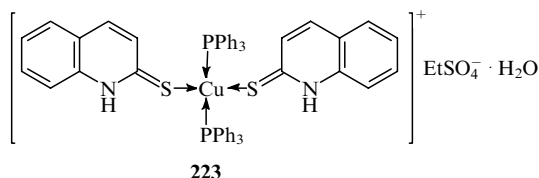
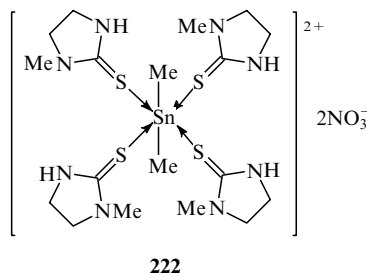
Кроме комплексов **215** в присутствии различных N-оснований (L') образуются аддукты типа ML₂·nL', где LH — меркаптоазолы или меркаптоазины, L' = Py, Viру, o-Phen и другие N-доноры.^{299, 431, 432, 437, 438} Недавно⁴⁴¹ было показано, что превращение типа **214** → **215** может быть осуществлено не только в условиях электролиза, но и в химическом синтезе, проведенном для нульвалентных лантаноидов (самарий, иттрий) в ТГФ в присутствии гексаметилфосфотриамида.

Наличие в молекулах рассматриваемых лигандов N- и E-донорных центров, а также прототропная таутомерия приводят к реализации разных структур комплексов меркаптоазолов и меркаптоазинов, которые могут быть представлены следующими типами:

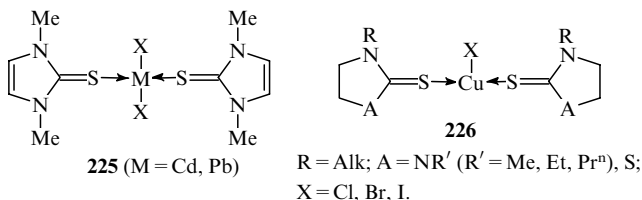


Соединения **216**, выступающие как монодентатные тионные лиганды (LH), представлены достаточно большой серией комплексов состава (LH)_mMA_n (см. обзор⁴²³ и вышедшие после него публикации, например,^{442–444}). Среди них структурно охарактеризованы комплексы, полученные на

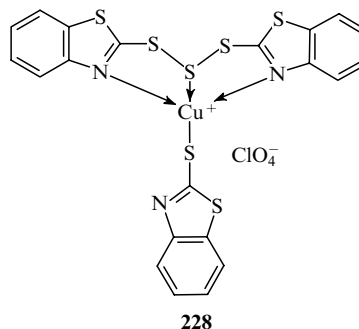
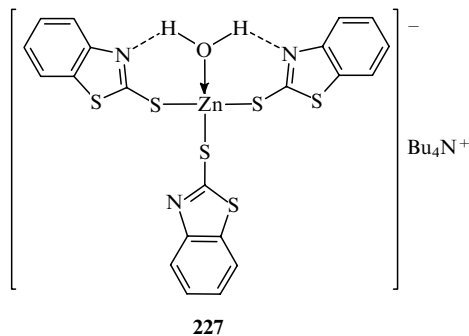
основе 1-метил-2(3*H*)-имидазолинтиона (**222**),⁴⁴² хинолинтиона-2 (**223**)⁴⁴³ и 4,6-диметилпиримидинтиона-2 (**224**).⁴⁴⁴



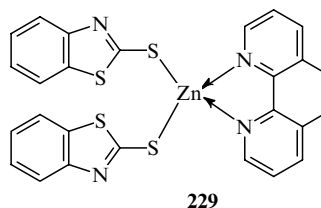
Естественно, что $\text{S} \rightarrow \text{M}$ -координация наблюдается в металлокомплексах с фиксированными тионными формами лигандов — в комплексах 1,3-диметил-2(3*H*)-имидазолинтиона (**225**),⁴⁴⁵ *N*-алкилимидазолидинтиона-2 (**226**, A = NR')⁴⁴⁶ и тиазолидинтиона-2 (**226**, A = S).⁴⁴⁶



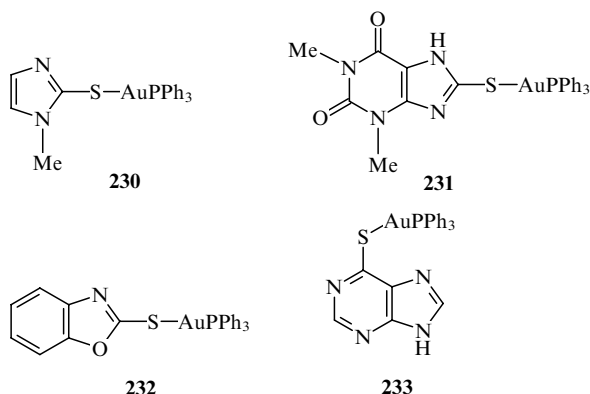
Существенно меньше структурно охарактеризованных комплексных соединений типа **217** с тиольной формой лиганда, которая интересна тем, что с ее участием не образуются хелатные структуры. Такая монодентатная S-координация наблюдается в анионе комплекса {[Bu₄N]⁺[ZnL₃]⁻ · H₂O} (**227**)⁴²³ и в катионном соединении своеобразного трисульфидного производного бензотиазола (**228**).



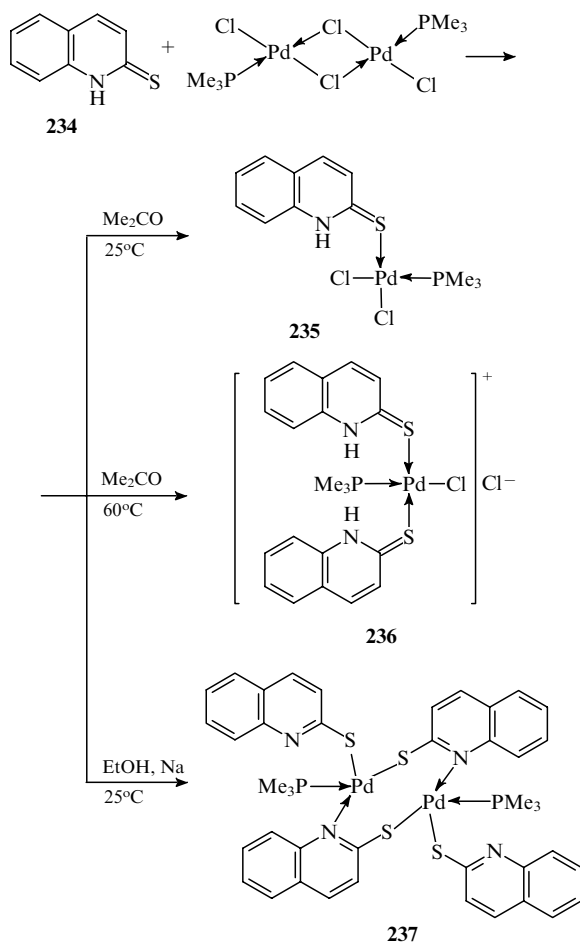
Подобное моноядерное связывание лиганда, как свидетельствуют данные PCA,⁴⁴⁰ характерно и для аддукта цинковой соли 2-меркаптобензтиазола с *o*-фенантролином (соединение **229**).



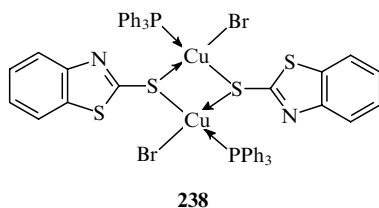
В связи с обсуждаемой η¹(S)-монодентатной координацией 2-меркаптоазолов отметим, что такой же тип связывания металла наблюдается в комплексах трифенилфосфинзолота с 2-меркапто-1-метилимидазолом (**230**)⁴⁴⁷, 8-меркаптотеофиллином (**231**)⁴⁴⁸, а также с 2-меркаптобензоксазолом (**232**)⁴⁴⁹ и пурин-6-тиолом (**233**).⁴⁵⁰



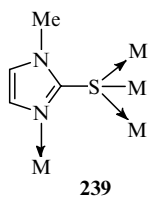
Для биядерных комплексов рассматриваемых гетероциклов достаточно распространены структуры **218** с мостиковой N,S-координацией.^{423, 451–454} Особый интерес представляют работы^{451, 454}, в которых зафиксировано тонкое влияние условий проведения реакций комплексообразования на тип образующихся комплексов. В частности, в публикации⁴⁵¹ приведена схема, свидетельствующая, что в зависимости от природы растворителя, температуры и pH среды для одних и тех же лигандов, например для **234**, могут быть получены молекулярные моно-S-координированные аддукты **235**, **236** с тионной таутомерной формой лиганда и биядерный комплекс **237**, в котором одновременно осуществляется тиольное и мостиковое связывание лигандной системы.



Координация типа **219** обнаружена в ряде комплексов,^{423,455,456} например, в описанном недавно медном бензотиазольном димере **238**.⁴⁵⁶

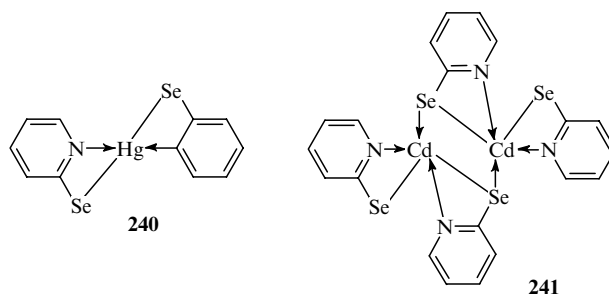


Укажем в этой связи, что в двенадцатиядерном кластере $[\text{Cu}_{10}^{\text{I}}\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2\text{S})_{12}(\text{MeCN})_4]$, где $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2\text{S}$ — 1-метил-2-меркаптоимидазол, тиольная сера может участвовать одновременно в координации с тремя атомами меди.⁴⁵⁷ В этом случае реализуется не рассмотренная ранее координация типа **239**, при которой указанное выше производное имидазола ведет себя как тетрадентатный мостиковый лиганд.

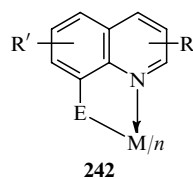


Такой же тип связи установлен⁴⁵⁸ для кластеров $\text{Ru}_9\text{H}_3(\text{Py})(\text{CO})_{21}$. Комплексы селеносодержащих аналогов **203** и **204** ($\text{E} = \text{Se}$) представлены единичными исследованиями. Например, в работе⁴⁵⁹ методом РСА показано, что ртутный комплекс 2-пиридинселенола имеет структуру **240**, тогда как в кадмиевом димере **243**, полученном на основе

того же лиганда, одновременно реализуются хелатная и мостиковая конфигурации.



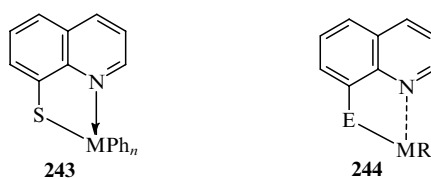
При благоприятном для металлоциклообразования расположении донорных центров гидроксид-, меркапто- и селеногидропроизводные, как и рассмотренные выше аминзамещенные азотистые гетероциклы, образуют хелатные структуры. Особенно широко они представлены среди комплексов 8-гидроксид- и 8-меркаптохинолинов **242** ($\text{E} = \text{O}$ ^{424,460,461} и $\text{E} = \text{S}$ ^{424,462-467}). Так, на основе 8-гидроксихинолина и его замещенных (LH) синтезированы и структурно охарактеризованы хелаты **242** ($\text{E} = \text{O}$; $\text{R} = \text{H}$, Alk; $n = 3$) трехвалентных индия, галлия, таллия, кобальта, сурьмы,⁴⁶⁰ осмия, рутения и родия.⁴⁶¹ Комплексы имеют октаэдрическое строение и содержат в качестве дополнительных лигандов молекулы $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (In, Ga, Co), H_2O (Te) и CHCl_3 (Os, Ru, Rh). Комплексное соединение сурьмы не содержит других молекул и имеет состав SbL_3 .



$\text{E} = \text{O}, \text{S}$.

В обзоре⁴²⁴ приведены данные о структурах бисоксихинолинов никеля, кобальта, меди, цинка и кадмия (тип **242**, $n = 2$). Позже было описано строение 8-меркаптохинолинов никеля,⁴⁶² индия,⁴⁶³ палладия,⁴⁶⁵ родия^{464,466} и иридия.⁴⁶⁷ Отметим синтез и строгое доказательство структуры двух разновалентных комплексов ванадила с 8-меркаптохинолином (LH):⁴⁶⁸ в одном из них состава $(\text{VL}_3)^-(\text{PPh}_4)^+$ ванадий, входящий в анион, имеет степень окисления равную двум, в другом — нейтральном, имеющем состав VL_3 , степень окисления ванадия равна трем. Указанные степени окисления ванадия подтверждены магнетохимическими измерениями: экспериментальный магнитный момент для первого из указанных комплексов составляет 3.73, для второго — 2.78 М.Б.

Особый интерес представляют металлоорганические производные оксина⁴⁶⁹⁻⁴⁷³ и тиюксина.^{470,474-477} Судя по литературным данным^{424,470-477}, вопрос о дентатности и способах координации тиюксина в комплексах ртути,^{469,471,473} золота,^{472,474-476} олова,⁴⁷⁰ свинца⁴⁷⁰ и сурьмы⁴⁷⁷ представляется спорным. Авторы работ^{470,477} предполагают, что в этих комплексах реализуется стандартная для тиюксина хелатная структура **243**.

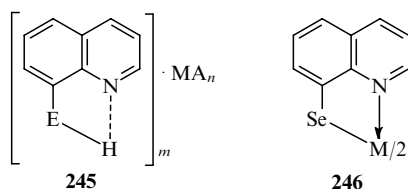


$\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Sb}; n = 2, 3$.

$\text{M} = \text{Hg}, \text{Au}; \text{R} = \text{Ph}, \text{PPh}_3; \text{E} = \text{O}, \text{S}$.

Вместе с тем для комплексов 8-гидрокси- и 8-меркаптохинолинов с фенилртутным и золототрифенилфосфиновым фрагментами (комплекс **244**) предполагается нестандартное координационное взаимодействие: наличие только одной ковалентной E—M-связи и образование вторичной N...M-связи.^{471–473, 474–476}

Видимо, нестандартной должна быть координация и в молекулярных аддуктах 8-гидрокси- и 8-меркаптохинолинов с кислотами Льюиса (комплекс **245**). Однако, хотя их синтез и осуществлен,²² данные о структуре таких комплексов нам неизвестны.



По аналогии с молекулярными комплексами *o*-оксазометинов^{22, 23} остается предполагать, что в аддуктах **245** координационная связь может быть локализована на донорном атоме E. Нет ясности и со структурой комплексов соединений 8-гидроселенохинолина, хотя сами хелаты **246** известны достаточно давно.¹⁸²

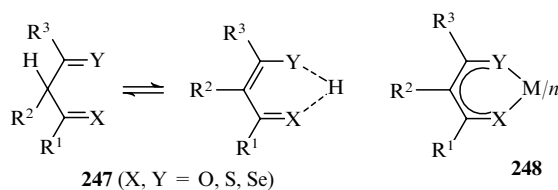
Комплексы теллурпроизводных типа **203** и **204** (E = Te), насколько нам известно,^{76, 193, 195, 368} не описаны.

5. Конкурентная координация хелатирующих лигандов

Конкурентная координация в ряду хелатирующих лигандов приводит к образованию структур нескольких типов и к внутривхелатной изомерии, связанной с замыканием металлоциклов различной «звенности». Наиболее четко этот аспект конкурентной координации изучен на примере комплексов β-дикетонатов, *o*-оксазометинов и их структурных аналогов.

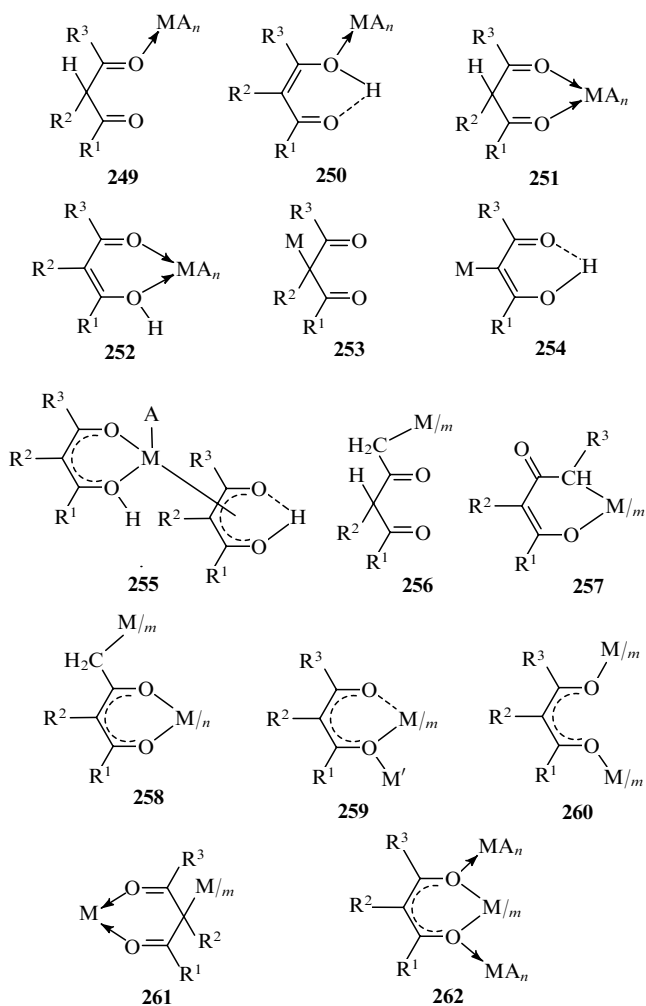
а. Комплексы хелатирующих лигандов

Хорошо известно, что β-дикетоны и их тио- и селеноаналоги **247** при взаимодействии с солями металлов^{4, 103, 478–482} и в условиях газовой фазы или электролиза^{299, 483} образуют металлохелаты типа **248**.



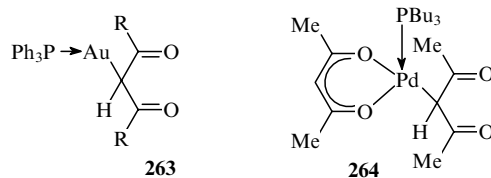
Строение β-дикетонатов типа **248** (X = Y = O) доказано методом РСА.^{478, 481, 484–501} Изучено строение β-дикетонатов меди,^{485–487, 499–501} вольфрама,^{493, 494} иттрия^{489, 496} и редкоземельных элементов.^{490, 491, 496–498} Металлохелаты типа **248** (X = O, Y = S) образуются¹⁰³ и в случае моно-тио-β-дикетонатов. Предполагается, что внутрикомплексные соединения дитио-β-дикетонатов **248** (X = Y = S) имеют строение, аналогичное β-дикетонатам.¹⁰³

Наряду с указанным способом координации, для комплексов β-дикетонатов наблюдаются и другие (хелатные и нехелатные) типы связывания лигандов. Координация может осуществляться как с участием атома кислорода, так и углерода или обоих донорных центров. Подобные типы координации (**249–262**) неоднократно рассматривались в публикациях^{4, 24, 31, 481, 484, 502, 503}.



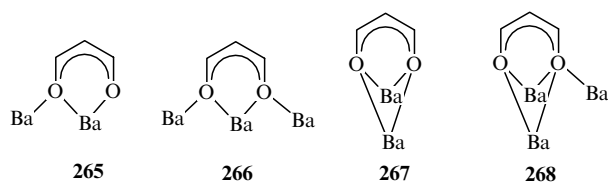
Необычная монодентатная O-координация типа **250**, как следует из данных обзора⁴⁸⁴, реализуется в комплексах Mn(HAA)Br₂ и Re(HBA)Cl(CO)₃, где HAA — ацетилацетон, а HBA — бензоилацетон, а бидентатно координированная дикетонная форма ацетилацетона **251** встречается в хелатах {[Ni(HAA)₂]Br₂} и {[Ni(HAA)₂(H₂O)₂](ClO₄)₂}.⁴⁸⁴

Среди моноядерных β-дикетонных C-координированных комплексов выделим недавно полученные и структурно охарактеризованные^{504–507} соединения одновалентного золота **263**, имеющие структуру типа **253**.



Предполагается,⁵⁰⁸ что для комплекса **264** характерна структура с различным образом координированными ацетилацетоновыми фрагментами типа **255**, но строгие доказательства ее реализации отсутствуют.

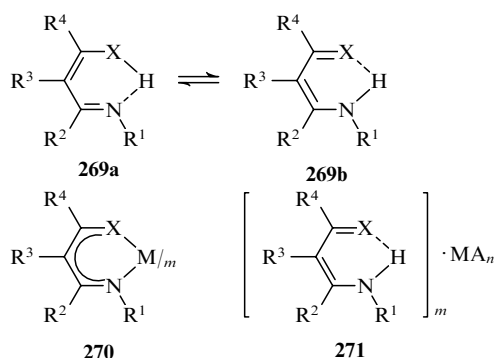
Комплексные соединения β-дикетонатов с дополнительными O-координациями были обсуждены на примере двух- и трехъядерных комплексов бария в публикациях^{509, 510}. Их координационные узлы можно изобразить формулами **265–268**.



Подчеркнем, что в комплексе **265** β-дикетонный фрагмент ведет себя как тридентатный лиганд, а в **266** и **267** — как тетрадентатный. Однако в комплексе **267**, в отличие от **266**, реализуется бисхелатная структура.^{511–514} Структура **267** зафиксирована методом РСА в бариевых комплексах дипивалоилметан-аниона (DPM): Ba₂(DPM)₄(NH₃)₄,⁵¹¹ Ba(DPM)Et₂O,⁵¹² Ba₄(DPM)₈,^{509, 513} и Ba₂(DPM)₄(Bipy)₂.⁵¹⁴ Структура с фрагментом **268** обнаружена в комплексе Ba₅(DPM)₉H — DPM и содержит, по данным⁵¹³, пентадентатный анион дипивалоилметана.

В ряду халькогенсодержащих аналогов β-дикетонных структуры, подобные **249–268**, по имеющимся у нас сведениям, неизвестны. По-видимому, такие комплексы не были получены.

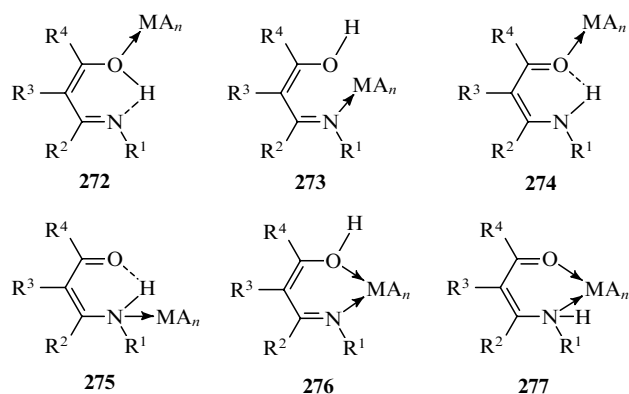
Ситуация, близкая к описанной выше для комплексов β-дикетонных, наблюдается и для *o*-оксиазометинов и их структурных аналогов **269** (см. обзоры^{22, 23, 33, 34, 503} и литературу в них).



X = NR⁵ (R⁵ = H, Alk, Ar, Het, Ts), O, S, Se.

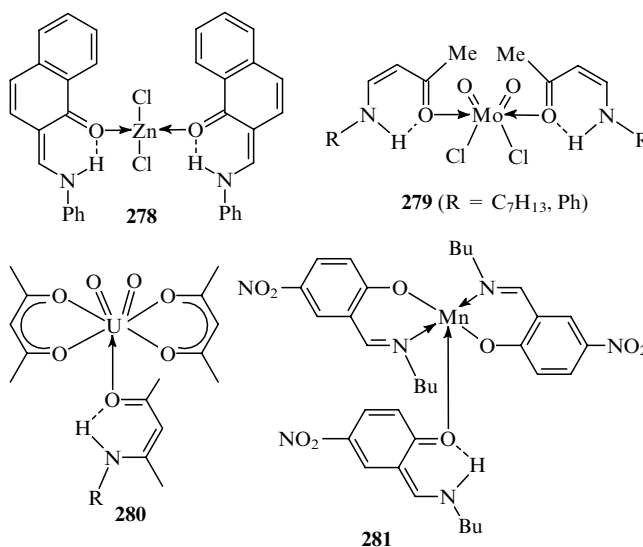
Накопленный литературный материал свидетельствует, что лиганды типа **269a,b** образуют в основном внутрикомплексные соединения типа **270** состава ML_m, m = 1 ÷ 4. Наиболее распространены хелаты, полученные на основе лигандов **269a,b** (X = O) и 3*d*-металлов — кобальта,^{23, 515} никеля,^{23, 516–519} меди^{23, 520, 521} и цинка.^{23, 522}

Менее известны комплексы, в которых лиганды **269** связаны по типу **271**. В этом случае в качестве лигандов выступают нейтральные азометиновые молекулы.^{22, 23, 34} С учетом таутомерии **269a,b** (X = O)^{23, 33} и внутримолекулярного водородного связывания²³ этим комплексам приписаны структуры с нестандартными способами реализации координационной связи.



В комплексных соединениях **272–275** *o*-оксиазометины (**269**, X = O) и их структурные аналоги (X = NR⁴, S) ведут себя как монодентатные лиганды, тогда как в **276** и **277** они осуществляют бидентатную координацию.

Выводы об указанных способах координации лигандов в аддуктах типа **271** сделаны главным образом на основании данных, полученных при сравнительном изучении ИК-спектров этих комплексных соединений и соответствующих им лигандов **269**, что является недостаточно корректным.²² Рентгеноструктурные исследования однозначно указывают, что из шести структур (**272–277**) реализуется только одна (**274**), содержащая монодентатный азометиновый лиганд в keto-аминной таутомерной форме, с внутримолекулярной водородной связью. Такая структура установлена, например, для комплексов хлорида цинка с 2-оксо-1-нафтиленанилином (комплекс **278**)⁵²³ и диоксодихлорида молибдена с β-аминовинилкетонами (**279**),^{524, 525} а также в случае аддуктов ацетилацетонатов уранила с ацетилацетонимином (**280**)⁴⁸⁴ и марганцевого комплекса с салицилальдимидами типа **281**.⁵²⁶

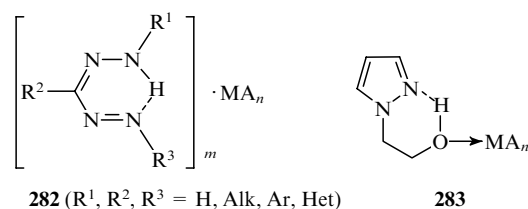


Координация салицилальдимидов через атом кислорода в комплексах типа **281** подтверждается O-связыванием этих лигандов с солями различных металлов.⁵²⁷

Описаны^{22, 23} молекулярные комплексы **271** структурных аналогов β-аминовинилкетонных — β-аминовинилиминов **269** (X = NR⁴) и β-аминовинилтионов (**269**, X = S).

Однако структуры этих молекулярных комплексов не исследованы методом РСА, поэтому способ локализации координационной связи в них остается неясным.

Молекулярные комплексы образуют и другие хелатирующие лиганды, например формазаны (**282**), *S*-гидрокси- и *S*-меркаптохинолины (**245**, X = Y = S).²²

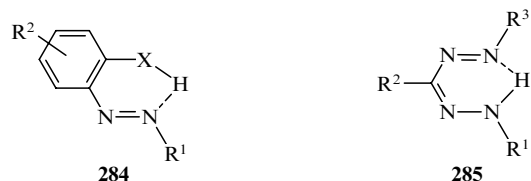


Интересные результаты получены в работе⁵²⁸, в которой описан и структурно охарактеризован молекулярный комплекс 1-этиленгидроксипиразола **283**.

6. Внутрixelатная изомерия

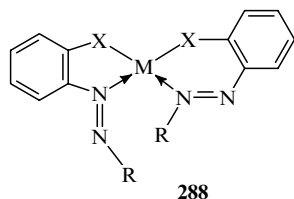
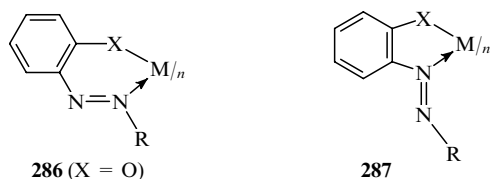
При наличии в хелатирующем узле лиганда нескольких донорных атомов открывается возможность их конкурент-

ного реагирования и замыкания металлоциклов различной звенности. Особенно характерен этот вид конкурентной координации для азосоединений **284** и формазанов **285**.



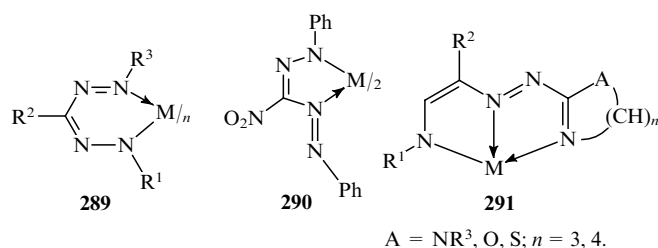
$X = NR^3$ ($R^3 = H, Alk, Ar, Ts$), O, S ; $R^1, R^2, R^3 = H, Alk, Ar, Het$.
 $R^1 = Ar, Het$;
 $R^2 = H, Alk, Ar, benzo, Hal, N(CH_3)_2$ и др.

Хорошо известно, что в хелатах *o*-оксиазобензолов реализуются шестичленные металлоциклы **286** ($X = O$).^{34, 529}

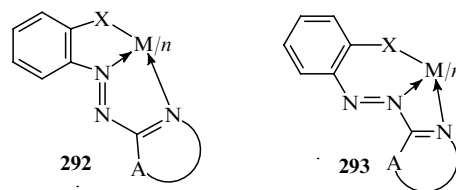


Вместе с тем при $X = NR$ или S наряду с шестичленными образуются и пятичленные хелаты.^{23, 34, 530, 531} Величина звенности для внутрикомплексных соединений типа **287** определяется природой не только донорного атома X , но и металла. Так, при $X = S$, согласно данным РСА, в никелевом и цинковом комплексах реализуются пятичленные металлоциклы, тогда как в палладиевом — пяти- и шестичленные хелатные узлы **288** (см. обзор³⁴ и литературу в нем).

Аналогичная ситуация характерна для комплексов, образованных формазановыми лигандами типа **285**, которые в зависимости от природы заместителей R и металла дают хелатные комплексные соединения типа **289–291** (см. обзоры^{37, 532}, статью⁵³¹ и литературу в них).

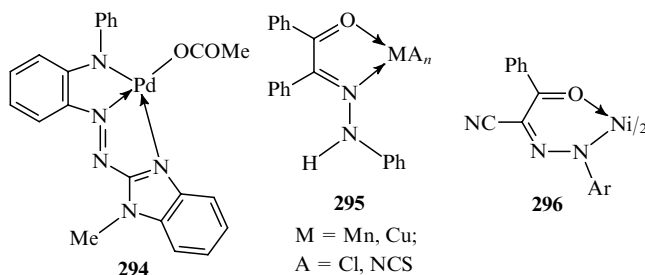


Другой тип внутривхелатной изомерии связан с реализацией различающихся по звенности металлоциклов в комплексах гетариламино(гидрокси)азосоединений.⁵³¹ В случае лигандов этого типа кроме координаций **286–288** ($R = Het$) следовало ожидать участия в дополнительном связывании с металлом атома N гетерофрагментов с образованием комплексов **292** или **293** (см. работу⁵³¹ и литературу в ней).



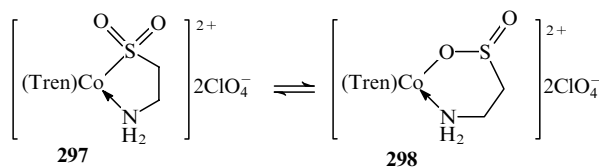
$X = NR, O; A = CH, N.$

Многолетний спор о реализации пяти- (**292**) или шести- и четырехчленных (**293**) металлоциклов недавно был решен в пользу первой комбинации расшифровкой структуры палладиевого комплекса **294**.⁵³¹



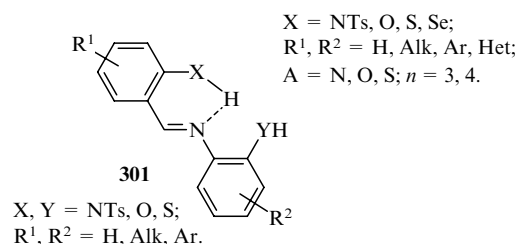
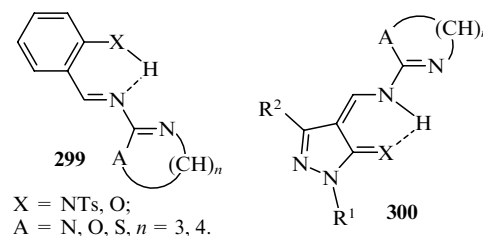
Разнозвенная связевая изомерия наблюдается и в случае моногидразонов β -дикарбонильных соединений. Так, в монографии⁵³³ описан комплекс **295** с пятичленным металлоциклом, а в работе⁵³⁴ установлена структура шестичленного гидразонового металлохелата **296**.

Интересный случай хелатной изомерии **297–298** наблюдается в кобальтовых комплексах аминоктансульфинатов.⁵³⁵ В этих комплексах происходит не только изменение звенности координационного узла, но меняется и лигандное окружение.

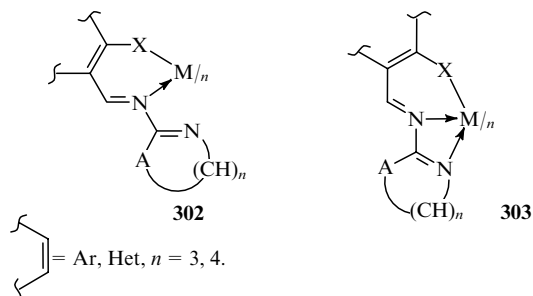


Tren — три(2-аминоэтил)амин.

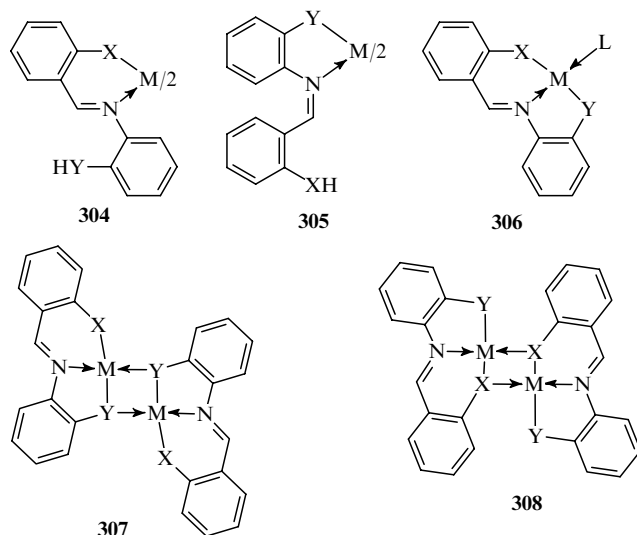
Важное место в современной координационной химии занимает конкурентная координация ди- и полидентатных хелатирующих лигандов,⁵³⁶ с помощью которых можно варьировать количество и природу донорных центров, участвующих в связывании с металлом. Удобными моделями для изучения конкурентной координации этого вида являются потенциально тридентатные лиганды типа **299–301**.



Анализ опубликованных данных (см. обзоры^{23,34}) свидетельствует о том, что дентатность лигандов типа **299** и **300** зависит от строения образованных ими хелатов: для плоских комплексов характерна бидентатная координация без участия в металлосвязывании атома N гетероцикла (комплекс **302**), в тетраэдрических структурах наблюдается дополнительное координирование с атомом азота гетероцикла (комплекс **303**).



Комплексам лигандов **301**, исходя из их структуры ($X = Y = O$)⁵³⁷ и данных^{23,34} об образовании азометиновыми лигандами шести- и пятичленных металлоциклов, могут быть приписаны структуры **304**–**308**.



Моноядерные комплексы **304** и **305**, насколько нам известно, пока не описаны. Реализация структур **306**,^{538–544} **307**^{545, 546} и **308**⁵⁴⁷ однозначно доказана методом РСА. При сопоставлении структур **307** и **308** обнаружена связевая внутрixelатная изомерия, обусловленная способностью лигандов типа **301** формировать металломостиговые фрагменты за счет различных (X в **308** или Y в **307**) донорных атомов.^{546, 548}

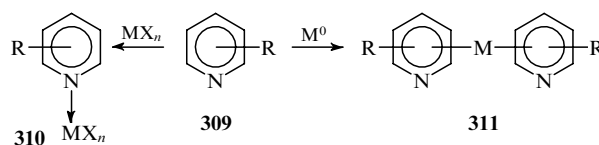
Димерные комплексы **307** обладают антиферромагнитными свойствами (см., например,^{541, 542, 549}). Магнитное поведение димерных соединений **308**, видимо, должно быть аналогичным. Однако структуры, подобные **308**, для парамагнитных металлов не описаны.

III. Региоселективный синтез. C-Металлкоординированные лигандные системы

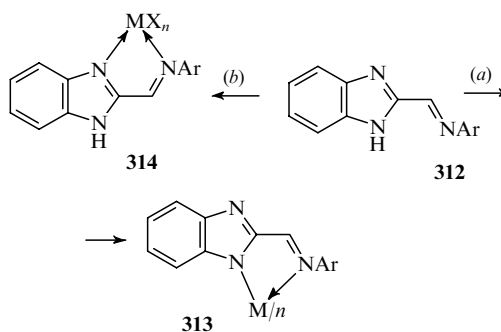
Региоселективный синтез рассматривается нами с позиций конкурентной координации как метод получения комплексных соединений с заданным местом (областью) связывания металла с лигандом. В основу такого синтеза может быть положен учет специфики мягко-жестких взаимодействий.^{1–3, 18} Так, для синтеза комплексов с N-координированной NCX-группой ($X = S, Se$) используют жесткие и

промежуточные кислоты Пирсона,^{2, 18} в то время как комплексные соединения с $M-XCN$ -фрагментом могут быть получены в основном с участием мягких кислот Пирсона.^{2, 18} Аналогичная ситуация наблюдается и в случае региоселективных синтезов с участием других лигандов, содержащих различающиеся по жесткости и мягкости донорные центры: N,P-, N,As-, N,S-, N,Se-, N,Te-, O,S-, O,Se-, O,Te-атомы.^{2, 18}

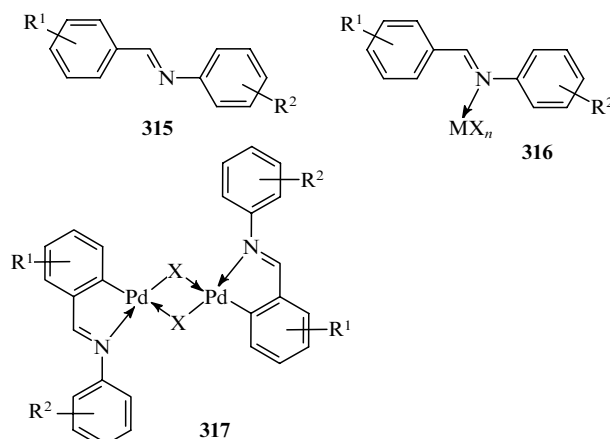
Направленное региоселективное комплексообразование во многом определяется методами синтеза координационных соединений. Так, в условиях химического синтеза из замещенных производных пиридина (**309**) образуются молекулярные аддукты **310**, тогда как газофазный синтез^{299, 300, 550} открывает путь к труднодоступным π -комплексам этих лигандов **311**.



Применение электролиза (путь *a*)^{299, 551} позволяет получать на основе хелатирующих лигандов с низкокислотными NH-группами (например, азометинов **312**) внутрикомплексные соединения **313**, тогда как в обычных химических синтезах (путь *b*) образуются комплексы **314**¹ (ср.⁵⁵²).



Для получения металлокомплексов азометинов, азосоединений и азотистых гетероциклов с нестандартными способами C-связывания лигандов широко используются реакции циклометаллирования^{553–558} и 1,3-диполярного циклоприсоединения.^{559, 560} Так, монодентатные азометины типа **315**, образующие обычно с кислотами Льюиса (MX_n) $\eta^1(N)$ -молекулярные аддукты **316**, в условиях реакции циклопалладирования проявляют свойства бидентатных $\eta^2(C,N)$ -хелатирующих лигандов и приводят к внутрикомплексным соединениям,^{558, 561} например, к соединениям **317**.

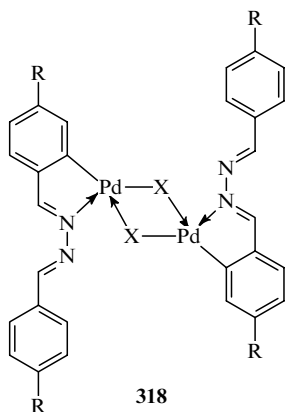


$X = Cl, Br, SCN$;

$R^1, R^2 = H, Alk, OAlk, OCOAlk, Hal, CN, NO_2$.

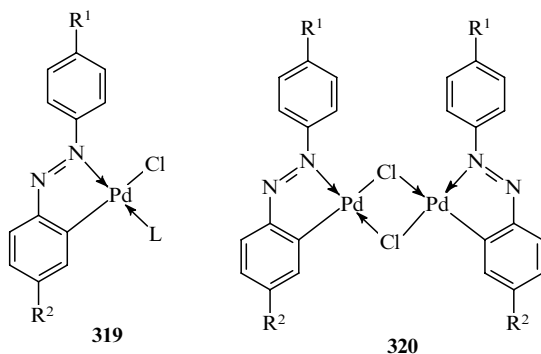
Образование комплекса **317** ($R^1 = 4\text{-OMe}$, $R^2 = 4\text{-OBu}$) доказано методом РСА.⁵⁶¹

Циклометаллирование, приводящее к новому Pd₄-классу, наблюдается и при ацетоллизе бис(салицилальдимино)палладия.⁵⁶² При проведении реакции циклометаллирования в ряду альдазинов,^{553, 555, 558, 563} как и в случае рассмотренных выше азометинов, образуются хелаты с C,N-координированными лигандами, например **318**.



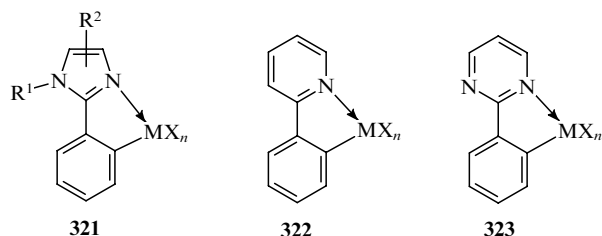
X = Cl, Br, NCS.

Такой же нестандартный тип C,N-хелатирования реализуется при реакциях циклометаллирования с участием азосоединений,^{358, 555, 556, 564} при этом образуются комплексы **319** и **320**.



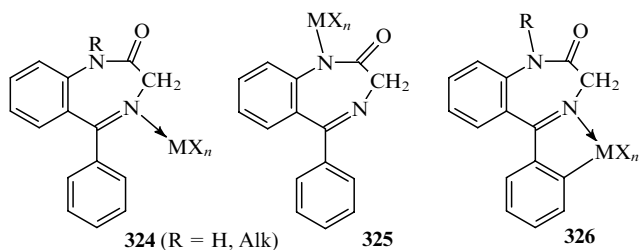
$R^1, R^2 = \text{Alk, OCOalk}$; L = Py, хинолин.

Отметим также повышение дентатности в реакциях циклометаллирования азотистых гетероциклов: азолов, бензолов (например, **321**)^{565, 566} и азинов (например, **322**, **323**).^{553–558, 567–569}



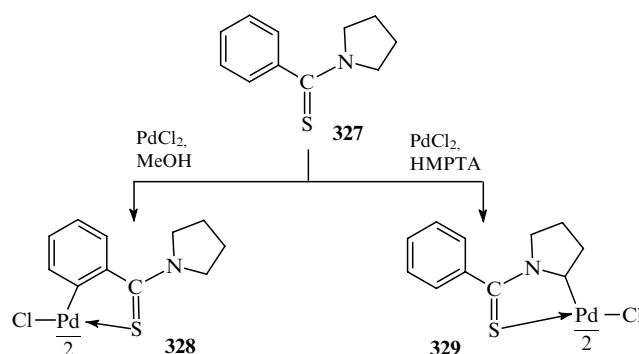
$R^1 = \text{H, Alk, Ar}$; $R^2 = \text{H, Alk, Ar, бензо}$.

Циклометаллирование изменяет способ локализации координационной связи и в ряду комплексов более сложных азотистых гетероциклов, например производных дибензодиазепина (см. работу⁵⁷⁰ и литературу в ней). Так, обычно 1,4-бензодиазепин-2 образует при взаимодействии с солями металлов и металлоорганическими соединениями аддукты типа **324** и **325**, тогда как циклометаллирование приводит к C,N-металлохелатам **326**.⁵⁷⁰



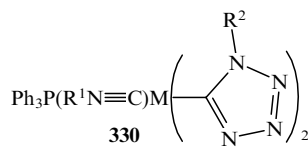
В ряде случаев направление координационной атаки в региоселективном синтезе определяет тип растворителя. При использовании апротонных растворителей на основе типичных хелатирующих лигандов могут быть получены молекулярные аддукты с полностью сохраненной лигандной системой (**249–252**, **274**).^{22, 23, 503}

Другие примеры регулирования региоселективной координации типом растворителя приведены в обзоре⁵⁵⁶. Отметим в этой связи превращение



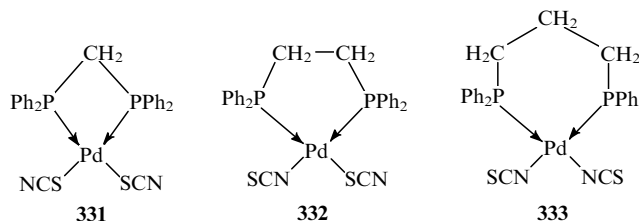
Этот региоселективный синтез, протекающий в метаноле или гексаметилафосфотриамиде (HMPTA), с участием *N*-тиобензоилпирролидина (**327**) сопровождается образованием двух комплексов **328** и **329**, в которых атом палладия координирует различные циклические системы. Он интересен тем, что показывает возможность участия в координации S-донорного центра лиганда и насыщенного (а не ароматического или гетероциклического) СН-фрагмента. Подчеркнем также, что реакции циклометаллирования могут протекать не только за счет C–H-, но и C–Hal-связей.

Диполярное 1,3-циклоприсоединение,^{16, 559} интересно в плане направленного региоселективного синтеза ряда C-металлпроизводных азотистых гетероциклов. К последним могут быть отнесены производные тетразолов **330**.⁵⁵⁹



M = Hg, Pt, Pd.

Направление реакций в региоселективном синтезе зависит от тонкого строения лигандной системы, что было показано на примере различного координирования NCX-группы в палладиевых комплексах дифосфинов с различной длиной алкильной цепи (комплексы **331–333**).^{4, 31}



Однако примеры таких региоселективных реакций пока немногочисленны.

IV. Заключение

Использование концепции конкурентной координации позволило нам обобщить большой современный материал, посвященный региоселективному связыванию металлов в комплексных соединениях ди- и полидентатных лигандов. Следует отметить, что в большинстве рассмотренных нами публикаций выяснен достаточно надежно лишь тот или иной способ координации без анализа причин, объясняющих его региоселективность. Не спасает эту ситуацию и применение принципа ЖМКО, так как он может быть использован для ограниченного круга лигандов с мягкими и жесткими донорными центрами.

Основную задачу в развитии метода конкурентной координации мы видим, во-первых, в выявлении факторов, определяющих центры локализации координационной связи в комплексах ди- и полидентатных лигандных систем. Решение этой задачи позволит вести направленный региоселективный синтез координационных соединений и поможет в исследованиях, посвященных изучению специфики связывания металлов в биологически важных объектах.

Второй задачей является направленный подбор амбидентатных лигандных систем с донорными центрами азот-фосфор и азот-селен(теллур) и синтез на их основе новых металлокомплексов, установление их структур и выявление причин региоселективной координации в этих комплексных соединениях. Несмотря на то, что к лигандам подобного типа и комплексам, полученным на их основе, проявляется постоянный интерес,^{77, 571–575} они по-прежнему остаются наименее изученными объектами координационной химии.

В заключение хотелось бы отметить, что большой вклад в развитие проблемы связывания металлов в комплексных соединениях амбидентатных лигандов внесли сотрудники Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 80-летие которого отмечается в этом году.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 96–03–32026а).

Литература

- А.Д.Гарновский. Дис. д-ра хим. наук. РГУ, Ростов-на-Дону, 1972
- А.Д.Гарновский, С.А.Осипов, С.Б.Булгаревич. *Успехи химии*, **41**, 648 (1972)
- А.Д.Гарновский. *Координац. химия*, **6**, 1779 (1980)
- S.Kawaguchi. *Variety in Coordination Modes of Ligands in Metal Complexes. Inorganic Chemistry Concepts. V.11*. Springer-Verlag, Berlin, 1988
- L.Burmaster. *Coord. Chem. Rev.*, **105**, 65 (1990)
- С.Г.Сахаров, Ю.А.Буслаев. *Координац. химия*, **20**, 3 (1994)
- Новое в химической фиксации азота*. (Под ред. Дж.Чатта, Л.Да Камара Пина, Р.Ричарда). Мир, Москва, 1983
- Т.А.Баженова, А.Е.Шилов. *Рос. хим. журн.*, **39**, 50 (1995)
- Е.С.Niederhoffer, J.H.Timmons, A.E.Martell. *Chem. Rev.*, **84**, 137 (1984)
- Ю.И.Братушко. *Координационные соединения 3d-переходных металлов с молекулярным кислородом*. Наукова думка, Киев, 1987
- D.W.Stephan. *Coord. Chem. Rev.*, **95**, 41 (1989)
- F.Aubke, C.Wang. *Coord. Chem. Rev.*, **137**, 483 (1995)
- С.Б.Кацер, М.А.Порай-Кошиц. *Координац. химия*, **21**, 243 (1995)
- И.С.Коломников, Т.В.Лысак. *Успехи химии*, **59**, 589 (1990)
- K.K.Pandey. *Coord. Chem. Rev.*, **140**, 37 (1995)
- W.P.Fehlhamer, M.Fritz. *Chem. Rev.*, **93**, 1243 (1993)
- Химия псевдогалогенидов*. (Под ред. А.М.Голуба, Х.Келера, В.В.Скопенко). Вища школа, Киев, 1981
- 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
- А.П.Садименко, А.Д.Гарновский, В.Н.Шейнкер, С.А.Осипов. *Химия гетероциклических соединений*, 1299 (1983)
- A.P.Sadimenko, A.D.Garnovskii, N.Retta. *Coord. Chem. Rev.*, **126**, 237 (1993)
- A.P.Sadimenko, S.S.Basson. *Coord. Chem. Rev.*, **147**, 247 (1996)
- А.Д.Гарновский. *Координац. химия*, **18**, 675 (1992)
- A.D.Garnovskii, A.L.Nivorozhkin, V.I.Minkin. *Coord. Chem. Rev.*, **126**, 1 (1993)
- А.Д.Гарновский. *Журн. неорг. химии*, **42**, (1997) (в печати)
- Е.Н.Гурьянова, И.П.Гольдштейн, И.П.Ромм. *Донорно-акцепторная связь*. Химия, Москва, 1973
- С.П.Мискиджян, А.Д.Гарновский. *Введение в современную теорию кислот и оснований*. Вища школа, Киев, 1979
- Ю.Н.Кукушкин. *Химия координационных соединений*. Высшая школа, Москва, 1985
- Н.А.Костромина, В.Н.Кумок, Н.А.Скорик. *Химия координационных соединений*. Высшая школа, Москва, 1990
- A.N.Norbury, A.J.Sinha. *Quart. Rev.*, **24**, 69 (1970)
- R.J.Balahura, N.A.Levis. *Coord. Chem. Rev.*, **20**, 109 (1976)
- S.Kawaguchi. *Coord. Chem. Rev.*, **70**, 51 (1986)
- А.Д.Гарновский, Д.А.Гарновский, И.С.Васильченко. *Журн. неорг. химии*, **37**, 1474 (1992)
- M.Calligaris, L.Randaccio. In *Comprehensive Coordination Chemistry. Vol. 2*. (Ed. G.Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, 1987. P.175
- А.Д.Гарновский. *Координац. химия*, **19**, 394 (1993)
- Д.А.Гарновский, А.Д.Гарновский, А.П.Садименко, С.Г.Сигейкин. *Координац. химия*, **20**, 83 (1994)
- Неорганическая биохимия. Т.1.2*. (Ред. Г.Эйхгорн). Мир, Москва, 1978
- Д.Уильямс. *Металлы жизни*. Мир, Москва, 1975
- Ионы металлов в биологических системах* (Ред. Х.Зигель). Мир, Москва, 1982
- Рос. хим. журн.*, **39**, 3 (1995)
- R.G.Pearson. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963)
- Р.Пирсон. *Успехи химии*, **40**, 1259 (1971); *J. Chem. Educ.*, **45**, 581 (1968)
- Hard and Soft Acids and Bases*. (Ed. R.G.Pearson). Dowden Hutchinson and Ross, Stroudsburg, 1973
- J.L.Burmeister. *Coord. Chem. Rev.*, **1**, 205 (1966); **3**, 225 (1968)
- М.А.Порай-Кошиц, Г.В.Цинцадзе. В кн. *Кристаллохимия 1965. (Сер. Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1967. С.168
- R.G.Pearson. *Coord. Chem. Rev.*, **100**, 403 (1990)
- D.Datta. *Inorg. Chem.*, **31**, 2797 (1992)
- О.Ю.Охлобыстин, А.Д.Гарновский, Н.С.Эрдынеев. *Изв. Сев.-Кавк. науч. центра высш. шк. Естеств. науки*, (2), 3 (1973)
- В.И.Минкин, Л.П.Слехнович, Ю.А.Жданов. *Молекулярный дизайн таутомерных систем*. Изд-во РГУ, Ростов-на-Дону, 1977
- А.А.Федоров, Д.Н.Кравцов, А.С.Переудов. *Успехи химии*, **50**, 1304 (1981)
- Н.Г.Фурманова. *Успехи химии*, **50**, 1491 (1981)
- В.А.Брень. Дис. д-ра хим. наук. РГУ, Ростов-на-Дону, 1986
- В.Е.Mann. In *Mechanism of Inorganic and Metallorganic Reactions*. Academic Press. New York, 1988. P.317
- V.I.Minkin, I.E.Mikhailov. In *The Chemistry of Amidines and Imidates*. (Eds S.Parai, Z.Rappoport). Wiley, Interscience, 1991
- Н.Г.Фурманова, Л.П.Олехнович, Е.П.Ивахненко, Г.А.Хачатурьян, О.А.Рехлова, Т.А.Рыскина, В.И.Минкин. *Докл. АН СССР*, **320**, 387 (1991)
- Л.Г.Кузьмина. *Металлоорг. химия*, **4**, 744 (1992)
- Л.Г.Кузьмина. *Координац. химия*, **21**, 349 (1995)
- Р.Ф.В.Харди, Р.К.Бернс, Дж.В.Паршал. В кн. *Неорганическая биохимия. Т.2*. (Ред. Г.Эйхгорн). Мир, Москва, 1978. С.157
- Проблемы фиксации азота*. (Под ред. Р.Харди, Ф.Баттомли, Р.Бернса). Мир, Москва, 1982

59. I.R.Dilworth, R.L.Richards. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Vol.8. (Eds G.Wilkinson, F.G.A.Stone, E.W.Abel). Pergamon Press, Oxford, 1982. P.1073
60. P.Pelican, R.Boza. *Coord. Chem. Rev.*, **55**, 55 (1984)
61. M.J.Camenzind, B.R.James, D.Dolphin, J.M.Sparapany, J.A.Ibers. *Inorg. Chem.*, **27**, 3054 (1988)
62. *Advances in Nitrogen Fixation Research*. (Eds C.Veejer, W.E.Newton). Nijhoff, Boston, 1991
63. T.A.George, M.A.Jackson, B.B.Kaul. *Polyhedron*, **10**, 467 (1991)
64. A.E.Shilov. *New J. Chem.*, **16**, 213 (1992)
65. A.E.Shilov. *Pure Appl. Chem.*, **64**, 1409 (1992)
66. A.E.Shilov. In *Perspectives in Coordination Chemistry*. (Eds A.F.Williams, C.Floriani, A.E.Merbach). Verlag Helvetica Chim. Acta, Basel, 1992
67. M.Di Vaira, L.Sacconi. *Angew. Chem.*, **94**, 338 (1982)
68. M.Di Vaira, L.Sacconi. *Polyhedron*, **6**, 351 (1987)
69. А.Д.Гарновский. *Координац. химия*, **14**, 579 (1988)
70. G.Huttner, B.Sigwarth, O.Steidsteder. *Organometallics*, **1**, 326 (1985)
71. J.Ho, R.J.Drake, D.W.Stephan. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3792 (1993)
72. K.Nakamoto. *Coord. Chem. Rev.*, **100**, 363 (1990)
73. G.G.Kuch, S.S.Isied. *Progress in Inorganic Chemistry*. Vol.27. Wiley, New York, 1980
74. G.J.Kubas, H.J.Wasserman, R.R.Ryan. *Organometallics*, **4**, 419 (1982)
75. A.Müller, E.Diemann. In *Comprehensive Coordination Chemistry*. Vol.2. (Ed. G.Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, 1987. P.515
76. M.G.Kanadzidis, S.R.Hung. *Coord. Chem. Rev.*, **130**, 509 (1994)
77. T.Chivers. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1185 (1996)
78. V.W.Day, D.A.Lesch, T.B.Rauchfuss. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1290 (1982)
79. D.A.Lesch, T.B.Rauchfuss. *Inorg. Chem.*, **22**, 1854 (1983)
80. L.E.Boran, D.A.Lesch, T.B.Rauchfuss. *J. Organomet. Chem.*, **250**, 429 (1983)
81. H.J.Gysling. In *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*. (Eds S.Patai, Z.Rappoport). Wiley, New York, 1986
82. L.C.Roof, J.W.Kolis. *Chem. Rev.*, **93**, 1037 (1993)
83. M.Scheer, E.Herrmann, J.Sieber, M.Ochme. *Angew. Chem.*, **103**, 1023 (1992)
84. F.Mathy. *Coord. Chem. Rev.*, **135**, 1 (1994)
85. O.J.Scherer, H.Sitzmann, G.Wolmershauser. *Angew. Chem.*, **97**, 258 (1995)
86. O.J.Scherer, J.Schwalb, H.Swarowsky, G.Wolmershauser, W.Kaim, R.Gross. *Chem. Ber.*, **121**, 443 (1988)
87. O.J.Scherer, B.Werner, H.Gert, G.Heckman, G.Cotthelf. *Angew. Chem.*, **103**, 562 (1991)
88. F.Cotton, G.Wilkinson. *Advances Inorganic Chemistry*. Wiley, New York, 1988
89. D.Melstein. *Acc. Chem. Res.*, **24**, 428 (1988)
90. W.Eikens, C.Kienitz, J.Peter, C.Thone. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3324 (1994)
91. J.S.Butler. *Pure Appl. Chem.*, **60**, 1241 (1988)
92. H.Werner, M.Ebner, H.Otto. *J. Organomet. Chem.*, **350**, 257 (1988)
93. W.Petz, D.Rehder. *Organometallics*, **9**, 856 (1990)
94. R.Feltham, J.R.Enemark. *Topics in Inorganic and Organometallic Chemistry*. (Ed. G.N.Y.Geofofroy). Wiley, New York, 1981
95. W.L.Glatfelter. *Advances Organometallic Chemistry*. V.24. Academic Press, New York, 1985
96. O.Alnaji, D.Dartiguenave, V.Dartiguenave, M.Simard, A.L.Blanchamp. *Inorg. Chim. Acta*, **187**, 31 (1991)
97. A.R.Gulter, P.K.Nanna, J.C.Vites. *Chem. Rev.*, **88**, 1363 (1988)
98. J.A.Ibers. *Chem. Soc. Rev.*, **11**, 53 (1982)
99. A.Gutierrez-Alonso, L.B.Reventos. *J. Coord. Chem.*, **22**, 255 (1991)
100. D.Miguel, V.Riera, J.A.Miguel, M.Gomes, V.Solans. *Organometallics*, **10**, 1683 (1991)
101. G.J.Kubas, R.R.Ryan, V.Mc Carty. *Inorg. Chem.*, **19**, 3003 (1980)
102. G.J.Kubas, H.R.Ryan. *Inorg. Chim. Acta*, **47**, 131 (1981)
103. S.E.Livingstone. In *Comprehensive Coordination Chemistry*. Vol.2. (Ed. G.Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, 1987. P.633
104. W.A.Schenk, U.Karl. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **44**, 988 (1989)
105. R.Minkwiz, W.Molsbeck, H.Preut. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **44**, 1581 (1989)
106. H.W.Roesky. *Advances Inorganic Chemistry and Radiochemistry*. Vol.22. Academic Press, New York, 1979
107. T.Chivers. *Chem. Rev.*, **85**, 341 (1985)
108. T.Chivers, R.W.Hilts. *Coord. Chem. Rev.*, **137**, 201 (1994)
109. B.Gorgen. *Coord. Chem. Rev.*, **47**, 165 (1982)
110. R.Uson, J.Formies, M.A.Uson, M.L.Mas. *Inorg. Chim. Acta*, **168**, 59 (1990)
111. N.Zhu, H.Vahrenkamp. *J. Organomet. Chem.*, **472**, 5 (1994)
112. N.Zhu, H.Vahrenkamp. *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, **33**, 2090 (1994)
113. А.А.Безрукова, В.С.Хандракова, П.В.Петровский, А.З.Рубежов, Я.С.Выгодский, К.П.Бутин, Г.В.Магдесиева, Г.А.Пирогова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 968 (1995)
114. M.A.Hitchman, G.L.Rowbottom. *Coord. Chem. Rev.*, **42**, 55 (1982)
115. I.Bernal. *Inorg. Chim. Acta*, **121**, 1 (1986)
116. P.J.Tostano, K.A.Belsky, L.M.Engelhardt, K.I.Fordon, A.H.White. *Inorg. Chem.*, **29**, 1357 (1990)
117. Th.Sh.Kapanadze, G.V.Tsintsadze, Yu.V.Kokunov, Yu.A.Buslaev. *Polyhedron*, **9**, 1379 (1990)
118. Т.Ш.Капанадзе. Дис. д-ра хим. наук. ИОНХ им.Н.С.Курнакова АН СССР, Москва, 1991
119. R.A.Leisung, S.A.Kubow, H.R.Churchill, L.A.Buttrey, J.W.Ziller, K.J.Takeuchi. *Inorg. Chem.*, **29**, 1306 (1990)
120. K.J.Schneider, R.van Eldik, A.Roodt, J.C.Leipoldt. *Inorg. Chim. Acta*, **122**, 1 (1986)
121. J.L.Burmeister. In *Chemistry and Biochemistry of Thiocyanic Acids and its Derivatives*. (Ed. A.A.Newman). Academic Press, London, 1975
122. K.Vrieze, G.van Koten. In *Comprehensive Coordination Chemistry*. Vol.2. (Ed.G.Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, 1987. P.189
123. D.A.Buckingham. *Coord. Chem. Rev.*, **135/136**, 587 (1994)
124. M.Cabesova, R.Boca, M.Melnik, D.Valigura, M.Dunaj-Jurco. *Coord. Chem. Rev.*, **140**, 115 (1995)
125. Ю.Е.Горбунова, А.В.Горюнов, Т.Ш.Капанадзе, Ю.А.Буслаев. *Докл. АН СССР*, **296**, 1128 (1987)
126. Т.Ш.Капанадзе, В.П.Тарасов, Г.В.Цинцадзе, Ю.А.Буслаев. *Координац. химия*, **14**, 666 (1988)
127. Л.М.Дикарева, Ю.А.Зефилов, А.Н.Жилев, И.Б.Барановский, М.А.Порай-Кошиц. *Журн. неорг. химии*, **32**, 118 (1987)
128. П.А.Козьмин, Т.Б.Ларина, Н.Д.Суражская, А.Н.Жилев, Т.А.Фомина. *Журн. неорг. химии*, **35**, 2250 (1990)
129. А.Н.Жилев. Автореф. дис. д-ра хим. наук. ИОХН им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, 1994
130. P.O.Lumme, H.Knuuttila, E.Lindell. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **52**, 51 (1996)
131. С.П.Петросянц, А.Б.Илюхин. *Координац. химия*, **19**, 839 (1993)
132. C.J.Carmalt, N.C.Norman, R.F.Pember. *Polyhedron*, **14**, 417 (1995)
133. I.P.Charland, L.E.Kho. *Polyhedron*, **8**, 1897 (1989)
134. B.Klarke, D.Gunnigham, J.F.Galdher, T.Higgins, P.Mc Ardle, J.Mc Ginley, M.N.Cholchuin, D.Sherin. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2473 (1994)
135. A.Ozarowski, Yu.Shunzhong, B.R.Mc Garvey, A.Mislanker, J.E.Drake. *Inorg. Chem.*, **30**, 3167 (1991)
136. J.A.Real, M.C.Munoz, E.Andres, T.Granier, B.Gallois. *Inorg. Chem.*, **33**, 3587 (1994)
137. C.Roux, J.Zarenbowitch, B.Gallois, T.Granier, T.Claude. *Inorg. Chem.*, 2273 (1994)
138. W.G.Haanstra, W.L.Driessen, J.Reeclijk, R.Frohlich, B.Krebs. *Inorg. Chim. Acta*, **185**, 175 (1991)
139. S.Trofimenko. *Chem. Rev.*, **93**, 943 (1993)
140. S.Brooker, V.McKee. *Inorg. Chim. Acta*, **173**, 69 (1990)
141. A.C.Fabretti, A.Giusti, R.Sessoli. *Inorg. Chim. Acta*, **205**, 53 (1993)
142. A.F.M.Mokhlesur Rohman, G.Salem, F.S.Stephens, S.B.Wild. *Inorg. Chem.*, **29**, 5225 (1990)
143. C.Pariya, S.Chosh, A.Ghosh, M.Mukherjee, A.K.Mukherjee, N.R.Chandhuri. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 337 (1995)
144. I.P.Cornelissen, R.A.G.De Graaff, J.G.Haasnoot, R.Prins, J.Reedijk, M.Beagini, A.M.Manotti, A.Tiricchio. *Polyhedron*, **8**, 2313 (1989)
145. А.Б.Илюхин, Л.М.Школьников, А.Л.Позняк, Н.М.Дятлова. *Координац. химия*, **16**, 811 (1990)
146. J.I.R.Larramendi, J.L.Mesa, R.Cortes, T.Rojo, M.K.Urtiogo, M.J.Arriortua. *Polyhedron*, **11**, 623 (1992)

147. C.A. Mc Auliffe, R.G. Pritchard, M.R. Bermejo, A. Garcia-Vazgues, A. Macias, J. Sammartin, J. Romero, A. Sousa. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **48**, 1316 (1992)
148. G. Gliemann, U. Klement, A.C. Stuckl, Ch. Bolos, G. Manoussanis, G.St. Nikolov. *Inorg. Chim. Acta*, **195**, 227 (1992)
149. O.J. Parker, B.L. Wilson, G.L. Breneman. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **50**, 1681 (1992)
150. М.А. Ямпольская, Ю.А. Симонов, К.И. Туртэ, М.Ю. Антипин, В.К. Бельский, Ю.Т. Стручков, Н.В. Гэрбэлэу. *Журн. неорг. химии*, **33**, 3100 (1988)
151. Н.В. Гэрбэлэу, М.А. Ямпольская, С.Г. Шова, М.С. Быркэ, Ю.А. Симонов, К.И. Туртэ, Ф.А. Спатарь, А.Б. Арион, А.А. Дворкин. *Журн. неорг. химии*, **34**, 877 (1989)
152. Г.Н. Доленко, О.Х. Полищук, Л.П. Еремин, В.А. Лукьянова. *Координац. химия*, **13**, 293 (1987)
153. E.S. Paper, W. Clegg. *Inorg. Chim. Acta*, **180**, 239 (1991)
154. R.C. Maurya, D.D. Mishra, V. Pillai. *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, **25**, 139 (1995)
155. A. Crispini, R.J. Errington, G.A. Fischer, F.J. Funke, N.C. Norman, A. Guy Orpen, S.E. Stratford, O. Struve. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1327 (1994)
156. G.E. Foster, M.J. Begley, D.B. Sowerby. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 377 (1995)
157. M. Sarkar. *Transition Met. Chem.*, **17**, 514 (1992)
158. M. Monfort, C. Bastos, C. Dias, J. Ribas, X. Solans. *Inorg. Chim. Acta*, **218**, 185 (1994)
159. M. Monfort, J. Ribas, X. Solans. *Inorg. Chem.*, **33**, 4271 (1994)
160. Z. Kosiskowa, J. Kosisek, M. Kabenova. *Polyhedron*, **9**, 1029 (1990)
161. V. Vabel, E. Kello, J. Caraj. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **51**, 1286 (1995)
162. M. Rowley, J.W. Steed, D.A. Tocher. *Polyhedron*, **14**, 1415 (1995)
163. В.М. Амирханов, А.А. Капшук, Ф.Г. Крамаренко, В.В. Скопенко. *Журн. неорг. химии*, **39**, 1155 (1994)
164. D. Barr, A.T. Brooker, M.J. Doyle, S.R. Drake, P.R. Raithby, R. Snaith, D.S. Wriht. *Angew. Chem.*, **102**, 300 (1990)
165. В.В. Давыдов, В.И. Сокол, М.А. Порай-Кошиц, Б.Е. Зайцев, В.А. Бессонов, Е.В. Балебанова. *Координац. химия*, **17**, 976 (1991)
166. Л. Машкова, К. Струбова, Г. Ондриевич, Я. Гаждо. *Координац. химия*, **13**, 310 (1987)
167. D.A. Buckingham, C.R. Clark, G.F. Liddell. *Inorg. Chem.*, **31**, 2909 (1992)
168. T. Veszprei, M. Pasinszki, M. Feher. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6303 (1994)
169. K.K. Pandey. *Inorg. Chim. Acta*, **182**, 163 (1991)
170. A.V. Virovovez, N.V. Podberezskaja, L.G. Lavrenova, G.A. Bikhanova. *Polyhedron*, **13**, 2929 (1994)
171. C.F. Edwards, W.P. Griffith, D.I. Williams. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 145 (1992)
172. Л.Н. Марковский, В.Д. Романенко, А.В. Рубан. *Журн. общ. химии*, **57**, 1433 (1987)
173. P. Bhattacharya, J.D. Woollins. *Polyhedron*, **14**, 3367 (1995)
174. C.S. Browning, D.H. Ferrer. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 521 (1995)
175. A.J. Arguengo, M. Lattman, D.H.V. Rosika, I.C. Calabrese, M. Kline. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1799 (1991)
176. А.Т. Телешев, К.Н. Гаврилов, А.Р. Беккер, Н.Н. Невский, Э.Е. Нифантьев. *Журн. общ. химии*, **62**, 2470 (1992)
177. Н.К. Гаврилов, А.В. Игнатенко, А.Т. Телешев. *Координац. химия*, **21**, 482 (1995)
178. R. Vogt, P.G. Jones, A. Kolbe, P. Schmutzler. *Chem. Ber.*, **124**, 2705 (1991)
179. M. Witt, H.W. Roesky. *Chem. Rev.*, **94**, 1163 (1994)
180. А.В. Яценко, Л.А. Асланов, М.Ю. Бурцев, Э.А. Кравченко. *Журн. неорг. химии*, **36**, 2035 (1991)
181. D. Tudela, M.L. Rodriguez-Lorencio, N. Menendes, J.D. Tornero. *Inorg. Chim. Acta*, **206**, 83 (1993)
182. А.Д. Гарновский. *Координац. химия*, **13**, 715 (1987)
183. G. Douglas, K.W. Muir, A. Patel, D.T. Richers. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **47**, 1394 (1991)
184. A. Koman, M. Mariassy, G. Ondrejovic. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **46**, 561 (1990)
185. D.K. Dutta, M.M. Singh. *Transition Met. Chem.*, **19**, 290 (1994)
186. G.A. Bowmaker, C. Pakawatchai, B.W. Skelton, P. Thavorniyutikarn, Yu. Wattanakajana, A. White. *Austr. J. Chem.*, **47**, 15 (1994)
187. K.C. Satphatry, A.K. Panda, R. Misra, A. Mohapatha. *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, **19**, 23 (1989)
188. K.L. Madhok, C. Gupta. *Polyhedron*, **9**, 2449 (1990)
189. А.Д. Гарновский, О.А. Осипов, Л.И. Кузнецова, Н.Н. Богдасhev. *Успехи химии*, **42**, 177 (1973)
190. Д.А. Гарновский. Дис. канд. хим. наук. РГУ, Ростов-на-Дону, 1985
191. S. Pal, S.N. Poddar, G. Mukherjee. *Transition Met. Chem.*, **19**, 449 (1994)
192. F. Devillanova, G. Virani. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 1111 (1979)
193. F.J. Berry. In *Comprehensive Coordination Chemistry. Vol. 2*. (Ed. G. Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, 1987. P. 661
194. P.G. Jones, S. Thone. *Chem. Ber.*, **124**, 2725 (1991)
195. H.J. Gysling. *Coord. Chem. Rev.*, **42**, 133 (1982)
196. I.D. Sadekov, V.I. Minkin, A.D. Garnovskii. *Sulfur Rep.*, **4**, 63 (1985)
197. Н.Л. Чикина, Г.М. Абакаров, А.А. Шнейдер, С.Г. Курень, В.В. Литвинов, В.Г. Залетов, И.Д. Садеков, А.Д. Гарновский. *Журн. общ. химии*, **58**, 2496 (1988)
198. A.K. Singh, V. Srivastava. *J. Coord. Chem.*, **21**, 39 (1991)
199. A.K. Singh, V. Srivastava, B.L. Khandelwal. *Polyhedron*, **9**, 496 (1990)
200. A.K. Singh, V. Srivastava, B.L. Khandelwal. *Polyhedron*, **9**, 851 (1990)
201. B.L. Khandelwal, A.K. Singh, V. Srivastava, D.C. Povey, G.W. Smith. *Polyhedron*, **9**, 2041 (1990)
202. P.F. Kelly, A.M.Z. Slawin, D.J. Williams, I.D. Woolins. *Polyhedron*, **9**, 2659 (1990)
203. V. Srivastava, A.K. Smith, B.L. Kandelwal. *Transition Met. Chem.*, **17**, 177 (1992)
204. A.K. Singh, V. Srivastava. *J. Coord. Chem.*, **27**, 237 (1992)
205. B.L. Khandelwal, K. Uppal. *Polyhedron*, **11**, 1755 (1992)
206. V.K. Jain, S. Chaudhury, R. Bohra. *Polyhedron*, **12**, 2377 (1993)
207. A. Khalid, B.L. Khandelwal, A.K. Singh, T.P. Singh, B. Padmanabhan. *J. Coord. Chem.*, **31**, 19 (1994)
208. V.C. Ginn, P.F. Kelly, J.D. Woolins. *Polyhedron*, **13**, 1501 (1994)
209. B. Khandelwal, A. Khalid, A.K. Singh. *J. Coord. Chem.*, **36**, 207 (1995)
210. А.Д. Гарновский, А.С. Анцышкина, И.С. Васильченко, О.Ю. Коршунов, Г.Г. Садиков, А.А. Максименко, И.Д. Садеков. *Журн. неорг. химии*, **41**, 1297 (1996)
211. А.Д. Гарновский, А.И. Ураев, А.С. Анцышкина, И.Д. Садеков, В.И. Минкин. *Координац. химия*, **22**, 512 (1996)
212. N. Al-Salim, T.A. Hamor, W.R. Mc Whinnis. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 453 (1986)
213. А.А. Максименко, И.Д. Садеков, А.Г. Маслаков, Г.К. Мехротра, О.Е. Компан, Ю.Т. Стручков, С.В. Линдеман, В.И. Минкин. *Металлоорг. химия*, **1**, 1151 (1988)
214. V.I. Minkin, I.D. Sadekov, A.A. Maksimenko, O.E. Kompan, Yu. T. Struchkov. *J. Organomet. Chem.*, **402**, 331 (1991)
215. W.R. Mc Whinnie. *Phosphorous Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **67**, 103 (1992)
216. N. Sundha, H.B. Singh. *Coord. Chem. Rev.*, **135–136**, 469 (1994)
217. W.R. Mc Whinnie, I.D. Sadekov, V.I. Minkin. *Sulfur Rep.*, **18**, 295 (1996)
218. А.Д. Гарновский, Г.М. Абакаров, И.Д. Садеков, В.И. Минкин, Т.Г. Черкасова, Ю.С. Варшавский. *Координац. химия*, **10**, 234 (1984)
219. И.Г. Садеков, Г.М. Абакаров, В.Б. Панов, Л.Ю. Ухин, А.Д. Гарновский, В.И. Минкин. *Химия гетероцикл. соедин.*, 757 (1985)
220. Е.Г. Зайцев, С.В. Медведев, Л.А. Асланов. *Металлоорг. химия*, **1**, 1360 (1988)
221. Ю.А. Буслаев, Р.Л. Давидович. *Координац. химия*, **15**, 1444 (1989)
222. Н.Н. Куликова, С.И. Троянов, К.Н. Никитин, С.О. Герасимова. *Журн. неорг. химии*, **34**, 2693 (1989)
223. T.W. Johnson, S.M. Tetrick, P.E. Fanwick, R.A. Walton. *Inorg. Chem.*, **30**, 4146 (1991)
224. Т.Г. Черкасова, Т.М. Шевченко, Б.С. Трясунов. *Журн. неорг. химии*, **39**, 257 (1994)
225. Т.Г. Черкасова. Дис. канд. хим. наук. Кемеровский ГУ, Кемерово, 1994
226. О.В. Рудницкая, Т.М. Буслаева, Н.Н. Ляпина. *Журн. неорг. химии*, **39**, 922 (1994)

227. В.С.Сергиенко, В.А.Абраменко, А.Б.Илюхин. *Журн. неорг. химии*, **40**, 1807 (1995)
228. G. Annibale, L. Cattalini, L. Canovese, B. Pitteri, A. Tiripicchio, M. T. Camellini, M. Tobe. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1101 (1986)
229. P. Knodadar, N. Polier. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **43**, 1690 (1987)
230. W. I. Smeets, A. L. Spek, F. G. M. Niefte, C. F. Martens, R. J. M. Nolte. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **43**, 2330 (1987)
231. V. K. Belskiy, V. E. Kononov, V. Yu. Kukushkin, A. I. Moiseev. *Inorg. Chim. Acta*, **169**, 101 (1990)
232. V. K. Belsky, V. E. Kononov, V. Yu. Kukushkin. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **47**, 292 (1991)
233. V. K. Belsky, V. E. Kononov, V. Yu. Kukushkin. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **49**, 751 (1993)
234. M. Henn, E. Allesio, G. Mestroni, M. Calligaris, W. M. Attia. *Inorg. Chim. Acta*, **187**, 39 (1991)
235. E. Allesio, A. S. Santi, P. Faleschini, M. Calligaris, G. Mestroni. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984 (1994)
236. О. В. Рудницкая, Т. М. Буслаева, Н. А. Котенева, А. И. Сташ. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1333 (1994)
237. P. S. Cartwright, R. D. Gilford, E. R. J. Sillanpaa, J. Vaskonen. *Polyhedron*, **21**, 2143 (1988)
238. T. W. Hambley, B. Raguse, D. D. Ridley. *Austr. J. Chem.*, **38**, 1455 (1985)
239. B. Tanneswar, H. Dimbeswar. *Indian J. Chem.*, **A**, **33**, 269 (1994)
240. К. К. Палкина, Н. Е. Кузьмина, О. Е. Мясников, И. М. Орлова, Р. Н. Щелоков. *Координац. химия*, **21**, 72 (1995)
241. A. K. Singh, S. Thomas. *Polyhedron*, **10**, 2065 (1991)
242. I. D. Sadekov, V. I. Minkin. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **63**, 1 (1995)
243. И. Д. Садеков, В. И. Минкин. *Успехи химии*, **64**, 527 (1995)
244. A. K. Singh, S. Thomas, B. L. Khandelwal. *Polyhedron*, **10**, 2093 (1991)
245. P. K. Khana, H. B. Singh. *Transition Met. Chem.*, **16**, 311 (1991)
246. S.-T. Lin, C.-L. Tsao, M.-C. Cheng, S.-M. Peng. *Polyhedron*, **9**, 2579 (1990)
247. М. Н. Глуховцев, Б. Я. Симкин, В. И. Минкин. *Успехи химии*, **54**, 86 (1985)
248. V. I. Minkin, M. M. Glukhovtsev, B. Ya. Simkin. *Aromaticity and Antiaromaticity: Electronic and Structural Aspects*. Wiley, New York, 1994
249. P. Von Rague Schleiner, P. K. Freeman, H. Jiao, B. Goldfus. *Angew. Chem.*, **107**, 3321 (1995)
250. A. Albert. *Heterocyclic Chemistry. A Introduction*. The Athlone Press, London, 1968
251. А. Ф. Пожарский. *Теоретические основы гетероциклической химии*. Химия, Москва, 1985, С. 276
252. K. H. Pannel, B. L. Kalsotra, C. Parkanyi. *J. Heterocycl. Chem.*, **15**, 1057 (1978)
253. *Comprehensive Organometallic Chemistry: The Synthesis, Reactions and Structures of Organometallic Compounds. Vol. 1–9*. (Eds G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel). Pergamon Press, Oxford, 1982
254. Г. В. Панова, Н. К. Викулова, В. П. Потапов. *Успехи химии*, **49**, 1234 (1960)
255. D. Deschaps, J. Fischer, F. Mathey, A. Mitschler. *Inorg. Chem.*, **20**, 3252 (1981)
256. F. Mercier, L. Richard, F. Matthey. *Organometallics*, **12**, 98 (1993)
257. Q. Changtao, Z. Dunming. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1599 (1994)
258. W. Minshu, Fu. Engin, Wu Chengtai. *Inorg. Chim. Acta*, **231**, 217 (1995)
259. A. E. Martell, R. D. Hancock, R. J. Motekatis. *Coord. Chem. Rev.*, **133**, 39 (1994)
260. H. E. Selna, J. S. Merob. *Organometallics*, **12**, 3800 (1993)
261. R. J. Angelici. *Coord. Chem. Rev.*, **105**, 61 (1990)
262. K. M. Rao, C. L. Day, R. A. Jacobson, R. J. Angelici. *Inorg. Chem.*, **30**, 5046 (1991)
263. M. G. Choi, R. J. Angelici. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7811 (1990)
264. A. Z. Rubaie, V. N. Al-Obaidi, L. Z. Vosif. *Polyhedron*, **9**, 1141 (1990)
265. L. Brunet, F. Mercier, L. Richard, F. Matthey. *Angew. Chem.*, **106**, 812 (1994)
266. J. Chen, L. M. Damels, R. J. Ancelici. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2544 (1991)
267. J. Cheland, R. J. Angelici. *Appl. Organomet. Chem.*, **6**, 479 (1992)
268. W. K. Reagen, R. J. Radonovich. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2193 (1987)
269. А. Г. Гинзбург, А. С. Бацанов, Ю. Т. Стручков. *Металлоорг. химия*, **4**, 854 (1991)
270. T. B. Rauchfuss. *Progr. Inorg. Chem.*, **39**, 259 (1991)
271. M. J. Sanger, R. J. Angelici. *Organometallics*, **13**, 1821 (1994)
272. R. S. Dickson, S. M. Jenkins. *Polyhedron*, **11**, 2575 (1992)
273. D. D. Craf, N. C. Day, K. R. Mann. *Inorg. Chem.*, **34**, 1562 (1992)
274. O. Bohm, F. K. Knoch, S. Kummer, U. Schmidt, U. Zenneck. *Angew. Chem.*, **107**, 251 (1995)
275. P. Tosik, Z. Ratajewicz. In *Heterocyclic Compounds. Vol. 14*. Wiley, New York, 1985
276. J. Reedijk. In *Comprehensive Coordination Chemistry. Vol. 2*. (Ed. G. Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, 1987. P. 73
277. D. E. Fenton. In *Perspectives in Coordination Chemistry*. (Eds A. F. Williams, C. Floriani, A. E. Merbach). Verlag Helvetica Chim. Acta, Basel, 1992. P. 203
278. M. K. Das, P. K. Maiti. *Inorg. Chim. Acta*, **172**, 35 (1990)
279. R. H. Fish, R. H. Fond, A. Tran, B. Eduardo. *Organometallics*, **10**, 1209 (1991)
280. L. Randaccio, S. Geremia, R. Dreos-Garlatti, G. Tazher, F. Asaro, C. Pellizer. *Inorg. Chim. Acta*, **194**, 1 (1992)
281. S. Geremia, L. Randaccio, E. Zangrando. *Gazz. Chim. Ital.*, **122**, 229 (1992)
282. P. J. Toscano, P. Di Mauro, S. Geremia, L. Randaccio, E. Zangrando. *Inorg. Chim. Acta*, **217**, 195 (1994)
283. V. Geremia, R. Dreos-Garlatti, L. Randaccio, G. Tazher, L. Antolini. *Inorg. Chim. Acta*, **216**, 125 (1994)
284. R. Dreos-Garlatti, S. Geremia, L. Randaccio, S. Ruffini, J. Tazher. *J. Organomet. Chem.*, (1997) (in the press)
285. E. Vogel, S. Will, A. S. Tilling, N. Ludger, J. Lex, E. Bill, A. X. Trautwein, K. Wiegand. *Angew. Chem.*, **106**, 771 (1994)
286. А. С. Анцышкіна, Г. Г. Садиков, М. А. Порай-Кошиц, В. А. Коган. *Координац. химия*, **19**, 64 (1993)
287. G. Fochi, J. Strahle, F. Gingl. *Inorg. Chim. Acta*, **30**, 4669 (1991)
288. L. Conoira, J. G. Rodriguez. *J. Chem. Res. S*, **68**, 1988
289. Л. М. Дикарева, М. А. Голубничная, И. Б. Барановский. *Журн. неорг. химии*, **33**, 2068 (1988)
290. E. O. Fischer, K. Ofele. *J. Organomet. Chem.*, **8**, 5 (1967)
291. T. L. Timms. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **14**, 273 (1975)
292. H. G. Bidermann, K. Ofele, N. Schubbauerand, J. Taitelbaum. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **14**, 639 (1975)
293. H. G. Biedermann, K. Ofele, J. Taitelbaum. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **31**, 321 (1976)
294. L. H. Simmons, P. E. Riley, R. F. Davies and J. J. Lagowski. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1044 (1976)
295. P. E. Riley, R. F. Davis. *Inorg. Chem.*, **15**, 2735 (1976)
296. E. J. Wucherer, E. L. Muetterties. *Organometallics*, **6**, 1691 (1987)
297. S. G. Davies, M. R. Shipton. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 995 (1989); 1780 (1990); *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 501; 757; 1009 (1991)
298. C. Elschenbroich, J. Koch, J. Kroker, M. Wunsch, W. Massa, G. Baum, G. Stork. *Chem. Ber.*, **121**, 1983 (1988)
299. А. Д. Гарновский, Б. И. Харисов, Г. Гохон-Зоррила, Д. А. Гарновский. *Успехи химии*, **64**, 201 (1995)
300. А. Д. Гарновский, Б. И. Харисов, Г. Гохон-Зоррила, Д. А. Гарновский. *Координац. химия*, **23**, 243 (1997)
301. А. И. Ураев, О. А. Осипов, А. П. Садименко, В. К. Бельский, Н. С. Магомедова, А. Д. Гарновский. *Журн. общ. химии*, **57**, 2153 (1987)
302. А. И. Ураев, А. Д. Гарновский, Н. С. Магомедова, В. К. Бельский. *Журн. общ. химии*, **65**, 1251 (1995)
303. R. H. Morris, J. M. Ressler. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 909 (1983)
304. R. Dazis, L. A. P. Kane-Maguire. In *Comprehensive Organometallic Chemistry. Vol. 3*. (Ed. G. Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, 1982
305. G. Marke. In *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Eds M. Regitz, O. J. Scherer, G. Thime). Verlag Chemie, Berlin, 1990
306. M. J. Morris. In *Comprehensive Organometallic Chemistry II. Vol. 5*. (Eds E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, 1995
307. Ch. Elschenbroich, M. Nowotny, J. Kroker, A. Behrendt, W. Massa, S. Wocadlo. *J. Organomet. Chem.*, **459**, 157 (1993)

308. N.Nowotny, Ch.Elschenbroich, A.Behrendt, W.Massa, S.Wocadlo. *Z. Naturforsch., B., Chem. Sci.*, **48**, 1581 (1993)
309. Ch.Elschenbroich, M.Nowotny, A.Behrendt, K.Harms, S.Wocadlo, J.Pebler. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6217 (1994)
310. K.C.Nainan, C.T.Sears. *J. Organomet. Chem.*, **148**, 31 (1978)
311. Ch. Elschenbroich, M.Nowotny, B.Metz, W.Massa, J.Graulich, K.Biehler, W.Sauer. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, 547 (1991)
312. Ch. Elschenbroich, F.Bar, E.Bilger, D.Mahrwald, M.Nowotny, B.Metz. *Organometallics*, **12**, 3373 (1993)
313. P.Le Flouch, L.Ricard, F.Matey, A.Jatand, C.Amarote. *Inorg. Chem.*, **34**, 11 (1995)
314. Ch. Elschenbroich, J.Kroker, W.Massa, M.Wunsch, A.J.Ashe. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **25**, 571 (1986)
315. M.Nowotny. PhD Thesis. Philips-University, Marburg, Germany, 1993
316. Е.Г.Ильин, А.Д.Гарновский, Ю.А.Буслаев. *Докл. АН*, **344**, 347 (1995)
317. R.J.Sundberg, R.B.Martin. *Chem. Rev.*, **74**, 471 (1974)
318. А.Д.Гарновский, О.А.Осипов, В.Н.Шейнкер. *Координац. химия*, **6**, 3 (1980)
319. F.Mani. *Coord. Chem. Rev.*, **120**, 325 (1992)
320. J.A.Gabeza, J.M.Fernandez-Colinas. *Coord. Chem. Rev.*, **126**, 319 (1993)
321. A.Shaver. In *Comprehensive Coordination Chemistry. Vol. 2.* (Ed. G.Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, 1987. P.245
322. S.Trofimenko. *Progr. Inorg. Chem.*, **34**, 115 (1986)
323. I.Santos, N.Margues. *New J. Chem.*, **19**, 551 (1995)
324. Н.В.Первухина, Н.В.Подберезовская, П.Г.Лаврентьева. *Журн. структ. химии*, **36**, 157 (1995)
325. S.-C.Sheu, G.-H.Lee, T.-I.Ho, Yu.C.Lin, S.M.Peng. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **52**, 56 (1996)
326. T.Kamiusuki, H.Okawa, K.Inoue, N.Matsumoto, M.Kodera, S.Kida. *J. Coord. Chem.*, **23**, 201 (1991)
327. V.K.Jain, S.Kannan, E.R.T.Tiekink. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 223 (1992)
328. M.T.Pinillos, A.Eldugue, I.A.Lopez, F.I.Lanoz, L.A.Oro, B.E.Mann. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2389 (1992)
329. D.Karmona, M.P.Lamata, M.Esteban, F.J.Lohoz, L.A.Oro, A.C.Apracla, C.Foces-Foces, F.H.Cano. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 159 (1994)
330. C.Pettinari, A.Cingolani, B.Bovio. *Polyhedron*, **15**, 115 (1996)
331. N.B.Pahor, S.Geremia, C.Lopez, L.Randaccio. *Inorg. Chem.*, **29**, 1043 (1990)
332. G.O.Tan, K.O.Hodson, B.Hedman, G.R.Clark, M.L.Garritty, T.N.Sorrell. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **46**, 1773 (1990)
333. S.Dev, E.Ramli, T.B.Rausfuss, S.L.Stern. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6385 (1990)
334. A.L.Abuhijpen, C.Woods, J.V.Ahmed. *Inorg. Chim. Acta*, **190**, 11 (1991)
335. M.R.Bermejo, M.B.Ferundes, M.E.Comes. *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, **21**, 915 (1991)
336. T.A.Baker, D.C.Craig, P.Singh. *Aust. J. Chem.*, **44**, 1659 (1991)
337. D.C.Mandey, K.B.Pandevya, J.P.Tripathi, U.C.Agarwala. *Indian. J. Chem.*, **33A**, 354 (1994)
338. A.Castineiras Campos, A.Basnot, M.E.Abacra Carcia, A.G.Sicilia Zafra, J.M.Consalez Perez, J.Nicolas Gutierrez. *Inorg. Chim. Acta*, **215**, 73 (1994)
339. A.L.Nivorozhkin, H.Toflund, M.Nielsen. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 361 (1994)
340. J.P.Coltes, M.I.Fernandez-Garcia. *Inorg. Chim. Acta*, **173**, 247 (1990)
341. Z.-W.Mao, Ch.Dong, W.-X.Tang, K.-B.Yu, L.Liu. *Chin. J. Chem.*, **10**, 45 (1992); *РЖХим.* 5B61 (1993)
342. P.Chaudhure, I.Karpenstein, W.Winter, M.Langeu, C.Butzlaff, E.Bill, A.X.Travtwain, V.Florke, H.-J.Haupt. *Inorg. Chem.*, **32**, 888 (1993)
343. С.Р.Граф, А.Г.Кузьмина, М.А.Порай-Кошиц, М.А.Курбакова, А.П.Ефименко. *Координац. химия*, **19**, 566 (1993)
344. A.Osarowski, B.K.Mc Garvey. *Inorg. Chem.*, **28**, 2262 (1989)
345. A.V.Virovetz, N.V.Podbereskaja, L.G.Lavrenova, G.A.Bikzhanova. *Polyhedron*, **13**, 2929 (1994)
346. S.Hubinger, W.L.Purcell. *Inorg. Chem.*, **30**, 3707 (1991)
347. S.Hubinger, I.H.Hall, W.L.Purcell. *Inorg. Chem.*, **32**, 2394 (1993)
348. W.G.Jackson, S.Cortez. *Inorg. Chem.*, **33**, 1921 (1994)
349. R.S.B.Balaji, G.N.M.Nanijie. *Indian. J. Chem.*, **31A**, 463 (1992)
350. A.A.Watson, D.A.House, P.L.Stell. *Polyhedron*, **10**, 1345 (1989)
351. E.Diantopoulou, T.F.Zaripolous, S.P.Perlepes, C.P.Partopolou, A.Terzis. *Polyhedron*, **13**, 1593 (1994)
352. M.Massaccesi, R.Pinna, G.Ponticelli, G.Puggioni. *J. Inorg. Biochem.*, **29**, 95 (1987)
353. M.S.Munsey, N.R.Natale. *Coord. Chem. Rev.*, **109**, 251 (1991)
354. W.Weigand, U.Nagel, W.Beck. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **43**, 328 (1988)
355. V.N.Kalinin, T.V.Rozanzeva, P.V.Petrovskii, A.S.Batsanov, Yu.T.Struchkov. *J. Organomet. Chem.*, **372**, 287 (1989)
356. M.M.Muir, G.M.Gomez, M.E.Cadiz, J.A.Muir. *Inorg. Chim. Acta*, **168**, 47 (1990)
357. P.V.Vissat, N.H.Dung, F.Robeit. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **470**, 2550 (1991)
358. Б.Е.Зайцев, А.К.Молодкин, В.В.Давыдов, М.В.Горелик, Т.Х.Гладышева. *Журн. неорг. химии*, **25**, 1877 (1988)
359. В.К.Бельский, О.Г.Эллерт, З.М.Сейфулина, В.М.Новоторцев, В.Ш.Цвенишвили, А.Д.Гарновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1914 (1984)
360. А.С.Анцышкина, С.А.Такарская, В.Ш.Цвенишвили, В.Н.Острикова, Л.Ю.Ухин, М.А.Порай-Кошиц, А.Д.Гарновский. *Координац. химия*, **15**, 214 (1989)
361. А.И.Ирецкий, М.А.Петров, Ю.Н.Кукушкин, Е.Б.Шахмуратов, А.С.Бацанов. *Металлоорг. химия*, **4**, 1314 (1991)
362. U.Hartmann, H.Vahrenkamp. *Chem. Ber.*, **127**, 2381 (1994)
363. S.S.Tandon, L.Cheng, L.K.Tompson, J.N.Bridson. *Inorg. Chem.*, **33**, 490 (1994)
364. W.Kaim, V.Kasachi. *Angew. Chem.*, **94**, 712 (1982)
365. А.Д.Гарновский, А.С.Анцышкина, И.С.Васильченко, А.И.Ураев, Г.Г.Садиков, Г.Е.Бородкин, В.И.Минкин. *Координац. химия*, **22**, 481 (1996)
366. J.C.Weis, W.Beck. *J. Organomet. Chem.*, **44**, 325 (1972)
367. I.D.Sadekov, V.I.Minkin. *Heterocycl. Chem.*, **58**, 47 (1993)
368. T.Chivers, X.Ga O, M.Parvez. *Inorg. Chem.*, **35**, 9 (1996)
369. G.Valle, A.S.Gonzales, R.Ettorre. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **47**, 1392 (1991)
370. G.Valle, A.S.Gonzales, R.Ettore. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **49**, 1298 (1993)
371. J.Macicek, K.Davarski. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **49**, 592 (1993)
372. В.А.Пичко, Д.А.Гарновский, А.С.Бурлов, А.Д.Гарновский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2378 (1995)
373. В.А.Пичко, Д.А.Гарновский, А.С.Бурлов, А.Д.Гарновский. *Координац. химия*, **22**, 510 (1996)
374. Д.А.Гарновский, А.П.Садименко, А.С.Анцышкина, Л.П.Садименко, Е.Л.Липовченко, Б.З.Перцов, М.А.Порай-Кошиц, О.А.Осипов, А.Д.Гарновский. *Координац. химия*, **14**, 299 (1988)
375. Н.Н.Харабаев, В.В.Рачковский, А.Д.Гарновский. *Координац. химия*, **21**, 684 (1995)
376. Д.А.Гарновский, А.С.Анцышкина, А.Соуса, И.С.Васильченко, С.Г.Сигейкин, А.С.Бурлов, А.Кастинейрас, Д.А.Гарновский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2093 (1996)
377. Д.А.Гарновский, А.Соуса, С.Г.Сигейкин, И.С.Васильченко, В.П.Курбатов, А.Д.Гарновский. *Журн. общ. хим.*, **66**, 147 (1996)
378. L.Antolini, A.C.Fabretti, D.Gatteshi, A.Guisti, R.Sessoli. *Inorg. Chem.*, **30**, 4858 (1991)
379. В.А.Варнек, Л.Г.Лавренова. *Журн. структ. химии*, **35**, 164 (1994)
380. С.В.Ларионов. Дис. д-ра хим. наук. ИОНХ СО РАН, Новосибирск, 1994
381. H.Siegel. *Chem. Soc. Rev.*, **22**, 55 (1993)
382. R.Aronson, M.R.J.Elsegood, J.W.Steed, D.A.Tocher. *Polyhedron*, **10**, 1727 (1991)
383. L.M.Hansen, P.N.V.Kumar, D.S.Marynick. *Inorg. Chem.*, **33**, 728 (1994)
384. E.Perris, J.C.Lee, J.R.Rambo, O.Eisenstein, R.H.Crabtree. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3485 (1995)
385. D.Kovala-Demertzi. *Transition Met. Chem.*, **15**, 23 (1990)
386. C.Zauchini, R.D.Willett. *Inorg. Chem.*, **29**, 3027 (1990)
387. G.Smith, C.H.L.Kennard, K.A.Byriel. *Polyhedron*, **10**, 873 (1991)
388. P.O.Lumme, H.Knuuttila, E.Lindell. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **53**, 51 (1997)

389. K.Aoki, M.Inaba, S.Taratani, H.Yamazaki, V.Migashita. *Inorg. Chem.*, **33**, 3018 (1994)
390. P.O.Lumme, H.Knuuttila. *Polyhedron*, **14**, 1553 (1995)
391. D.Tran Qui, M.Bagieu. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **46**, 1645 (1990)
392. M.Krum, I.Mitikainen, B.Lippert. *Inorg. Chem.*, **30**, 884 (1991)
393. G.Irovo, G.Valle, B.Lungato. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 669 (1993)
394. G.De Muro, S.Mauro, T.Pezzino, D.Viterbo. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1113 (1993)
395. L.Schenetti, G.Bandoli, A.Dolmella, G.Trovo, B.Longato. *Inorg. Chem.*, **33**, 3169 (1994)
396. B.T.Khan, K.M.Mohan, S.Rounag, R.A.Khan, K.Venkatasubramanian, T.Satyanarajana. *Polyhedron*, **15**, 63 (1996)
397. B.Lippert, H.Scholhorn, U.Thewalt. *Inorg. Chim. Acta*, **198**, 723 (1992)
398. A.Schreiber, M.S.Liith, A.Exleben, E.C.Fusch, B.Lippert. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 4124 (1996)
399. S.Menzer, E.C.Hilger, B.Lippert. *Inorg. Chim. Acta*, **210**, 167 (1993)
400. A.Sinur, S.Grabher. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **51**, 1769 (1995)
401. B.T.Khan, K.Annapoorna. *Inorg. Chim. Acta*, **176**, 241 (1990)
402. W.S.Sheldrik, H.S.Hagen-Eckhard, S.Heeb. *Inorg. Chim. Acta*, **206**, 15 (1993)
403. G.Flommer, I.Mutikainen, F.J.Pesch, E.C.Hillgeris, H.Preut, B.Lippert. *Inorg. Chem.*, **31**, 2429 (1992)
404. G.Cervantes, J.J.Fiol, A.Terron, V.Moreno, Yu.R.Alabart, M.Aguilo, M.Comez, X.Solans. *Inorg. Chem.*, **29**, 2568 (1990)
405. F.A.Cotton, R.N.Niswander, J.C.Skutowski. *Inorg. Chem.*, **17**, 3541 (1978)
406. Ф.А.Коттон, Р.Уолтон. *Кратные связи металл — металл*. Мир, Москва, 1985
407. C.L.Yao, K.H.Park, A.R.Khokhar, M.J.Jun, J.L.Bear. *Inorg. Chem.*, **29**, 4033 (1990)
408. P.L.Ande, J.A.Gabeza, V.Riera, V.Jeannin, D.Miguel. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2201 (1990)
409. P.L.Ande, J.A.Gabeza, V.Riera, C.Bois, V.Jeannin. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3347 (1990)
410. P.L.Ande, J.A.Gabeza, M.A.Pellinghelli, V.Riera, A.Tiripiccio. *Inorg. Chem.*, **30**, 4611 (1991)
411. J.A.Gabeza, J.M.Fernandez-Colinas, A.Liamasares, V.Riera, S.Garcia-Granda, J.F.Van der Maelen. *Organometallics*, **13**, 4352 (1994)
412. S.Alvares, P.Briard, J.A.Gabeza, J.del Rio, J.M.Fernandes-Colinas, F.Mulla, L.Quahab, V.Riera. *Organometallics*, **13**, 4360 (1994)
413. J.A.Gabeza, J.M.Fernandez-Colinas, A.Choplin, A.Theolier. *Inorg. Chim. Acta*, **237**, 103 (1995)
414. D.K.Kennepohl, A.A.Pirkinton, V.F.Lee, R.G.Cavell. *Inorg. Chem.*, **29**, 5088 (1990)
415. H.J.McCarthy, D.A.Tocher. *Polyhedron*, **11**, 13 (1992)
416. H.E.Toma, H.A.L.Olive. *Polyhedron*, **13**, 2647 (1994)
417. C.R.Crawford, E.F.Day, M.S.Streib, J.C.Huffman, G.Christon. *Polyhedron*, **13**, 2933 (1994)
418. L.Schenetti, A.Mucci, B.Langato. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 299 (1996)
419. Z.Xie, M.Liu, L.Zheng, J.Xiamen. *Univ. Nat. Sci.*, **31**, 261 (1992); Цит. по *РЖХим.*, **9Б**, 2025 (1993)
420. W.I.Sundquist, D.P.Bancroft, S.J.Lippard. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1590 (1990)
421. H.Schmidbauer, A.Kolb, P.Bissinger. *Inorg. Chem.*, **31**, 4370 (1992)
422. C.A.Crawford, E.F.Day, W.E.Streib, J.C.Huffman, G.Christon. *Polyhedron*, **13**, 2933 (1994)
423. E.Rapper. *Coord.Chem.Rev.*, **61**, 115 (1985)
424. R.S.Vagg, In *Comprehensive Coordination Chemistry. V.2*. (Ed.G.Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, 1987. P.793
425. M.Rawson, R.E.P.Winpenny. *Coord. Chem. Rev.*, **139**, 313 (1995)
426. L.H.Callard, D.L.M.Goodgame, S.P.W.Hill, D.J.Williams. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1003 (1993)
427. J.G.H.Du Preez, T.J.Gerber, M.Gibson, H.J.Kemp. *J. Coord. Chem.*, **25**, 53 (1992)
428. Б.В.Тржинская, Н.Н.Чипанина, Е.С.Домнина, А.М.Шалунова. *Координац. химия*, **19**, 131(1993)
429. P.M.Mohfouz, A.S.El Shahawy, A.S.Hassan. *Trans. Met. Chem.*, **19**, 385 (1994)
430. L.Ballester, A.Gutierrez, M.F.Perpinan, T.Rico, E.Gutierrez-Puebla, A.Monge. *Polyhedron*, **13**, 2277 (1994)
431. R.Castro, M.L.Duran, J.A.Garcia-Vazquez, J.Romero, A.Sousa, A.Castineiras, W.Hiller, J.Strahle. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **45**, 1632 (1990)
432. R.Castro, M.L.Duran, J.A.Garcia-Vazquez, J.Romero, A.Sousa, A.Castineiras, W.Hiller, J.Strahle. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 531 (1990)
433. E.Block, M.Gernon, H.Kang, S.Lin, J.Zubieta. *Inorg. Chim. Acta*, **167**, 143 (1990)
434. E.Block, G.Ofori-Okai, H.Kang, J.Zubieta. *Inorg. Chim. Acta*, **188**, 7 (1991)
435. K.Yamanari, Y.Kushi, A.Fuyuhio, S.Kaizaki. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 430 (1993)
436. R.Castro, J.A.Garcia-Vazquez, J.Romero, A.Sousa, A.Castineiras, W.Hiller, J.Strelle. *Inorg. Chim. Acta*, **211**, 47 (1993)
437. R.Castro, J.A.Garcia-Vazquez, J.Romero, A.Sousa, W.Hiller, J.Strahle. *Polyhedron*, **13**, 273 (1994)
438. M.L.Godino-Salido, M.D.Gutierrez-Valero, J.M.Moreno-Sanchez. *Inorg. Chim. Acta*, **221**, 177 (1994)
439. S.Seth. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **50**, 1196 (1994)
440. R.Castro, J.Garcia-Vazquez, J.Romero, A.Sousa, C.A.Mc Auliffe R.Pritchard. *Polyhedron*, **12**, 2241 (1993)
441. K.Mashima, T.Sibahara, Yu.Nakajama, A.Nakamura. *J. Organomet. Chem.*, **501**, 263 (1995)
442. E.Garcia Martinez, A.Sanchez Consales, J.S.Casas, J.Sordo, U.Castellato, R.Graciani. *Inorg. Chim. Acta*, **191**, 75 (1992)
443. P.D.Akrivos, S.K.Hadijakou, P.Karagiannidis, M.Lnic, B.Kojic-Proclis. *J. Coord. Chem.*, **31**, 273 (1994)
444. R.Lopez-Garzon, M.D.Gutierrez-Valero, M.N.Godino-Salido, B.K.Keppler, B.Nuber. *J. Coord. Chem.*, **30**, 111 (1993)
445. D.J.Williams, D.Van Derveer, L.A.Lipcomp, R.L.Jones. *Inorg. Chim. Acta*, **192**, 51 (1992)
446. S.Ramaprabhu, E.A.Lucken, G.Bernardinelli. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 115 (1995)
447. F.Bonati, A.Burini, B.R.Piotroni, E.Glorgini, B.Bovio. *J. Organomet. Chem.*, **344**, 119 (1988)
448. E.Colacio, A.Romerosa, J.Ruiz, R.Roman, J.M.Gutierrez-Zorrilla, A.Vegas, M.Martines-Ripoll. *Inorg. Chem.*, **30**, 3743 (1991)
449. M.M.Muir, S.I.Curdrado, J.A.Muir. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **45**, 1420 (1994)
450. P.D.Cookson, E.R.T.Tiekink, M.W.Whitehanse. *Austr. J. Chem.*, **47**, 577 (1994)
451. E.M.Padilla, J.H.Yamamoto, G.M.Jensen. *Inorg. Chim. Acta*, **174**, 209 (1990)
452. E.S.Raper, J.Creighton, W.Clegg. *Inorg. Chim. Acta*, **183**, 179 (1991)
453. B.Loeb, J.Crivelli, C.Andrade. *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, **21**, 331 (1991)
454. G.P.A.Yap, C.M.Jensen. *Inorg. Chem.*, **31**, 4823 (1992)
455. A.J.Deeming, A.Karim, P.A.Bates, M.B.Hursthouse. *Polyhedron*, **7**, 1401 (1988)
456. J.Lang, K.Tatasumi, K.Yu. *Polyhedron*, **15**, 2127 (1996)
457. V.Agnus, R.Louis, R.Weiss. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 867 (1980)
458. B.R.Cockerton, A.J.Deeming. *Polyhedron*, **13**, 2085 (1994)
459. V.Cheng, T.J.Emge, J.C.Brennan. *Inorg. Chem.*, **33**, 3711 (1994)
460. Ю.А.Банковский, В.К.Бельский, Л.Я.Печ, Я.В.Ашакс. *Журн. неорг. химии*, **38**, 1988 (1993)
461. Л.Г.Кузьмина, Г.А.Кукина, Я.В.Яшакс, Л.Я.Печ, Н.А.Иванова, Ю.А.Банковский, И.А.Ефименко. *Журн. неорг. химии*, **40**, 1817 (1995)
462. Л.Я.Печ, Ю.А.Банковский, А.Н.Соболев, А.П.Стурис. *Латв. хим. журн.*, 540 (1992)
463. Ю.А.Банковский, И.Р.Берзиня, Я.В.Ашакс, И.А.Ефименко, В.С.Фундаменский. *Журн. неорг. химии*, **39**, 603 (1994)
464. Б.А.Банковский, И.Р.Берзиня, В.К.Бельский, Г.Э.Янсонс. *Журн. неорг. химии*, **39**, 608 (1994)
465. Ю.А.Банковский, Я.Л.Печ, А.Н.Соболев, А.П.Стурис. *Журн. неорг. химии*, **39**, 612 (1994)
466. Л.Г.Кузьмина, Г.А.Кукина, Я.Э.Лейс, С.Р.Грап, Ю.А.Банковский, И.А.Ефименко. *Журн. неорг. химии*, **41**, 209 (1996)

467. Л.Г.Кузьмина, Г.А.Кукина, Я.Э.Леейс, С.Р.Грап, Ю.А.Банковский, И.А.Ефименко. *Журн. неорг. химии*, **41**, 216 (1996)
468. G.Henkel, B.Krebs, W.Schmidt. *Angew. Chem.*, **104**, 1380 (1992)
469. C.L.Roston, B.M.Skelton, A.N.White. *Aust. J. Chem.*, **31**, 537 (1978)
470. Н.Г.Фурманова, Ю.Т.Стручков, Е.М.Рохлина, Д.Н.Кравцов. *Журн. структ. химии*, **21**, 87 (1990)
471. Л.Г.Кузьмина, М.А.Порай-Кошиц, Е.И.Смылова, К.И.Грандберг. *Металлоорг. химия*, **1**, 1165 (1988)
472. Л.Г.Кузьмина, Н.В.Дворцова, М.А.Порай-Кошиц, Е.И.Смылова, К.И.Грандберг, Е.Г.Перевалова. *Металлоорг. химия*, **2**, 1344 (1989)
473. Л.Г.Кузьмина, Ю.Т.Стручков, Е.М.Рохлина, Д.Н.Кравцов. *Журн. структ. химии*, **24**, 130 (1983)
474. Л.Г.Кузьмина, Н.В.Дроздова, С.Ю.Бурцева, М.А.Порай-Кошиц, Е.И.Смылова, К.И.Грандберг. *Металлоорг. химия*, **3**, 364 (1990)
475. Л.Г.Кузьмина. *Журн. неорг. химии*, **37**, 1773 (1992)
476. Л.Г.Кузьмина. *Металлоорг. химия*, **5**, 744 (1992)
477. H.Pent, U.Praedel, F.Huber. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **42**, 1138 (1986)
478. R.C.Mehrotra, R.Rohra, D.P.Gaur. *Metal β -Diketones and Allied Derivatives*. Academic Press, New York, 1978
479. *Проблемы химии и применение β -дикетонатов металлов*. (Под ред. В.И.Спицина). Наука, Москва, 1982
480. *β -Дикетонаты металлов. Т.1,2.* (Под ред. Л.И.Мартыненко). Изд-во ДГУ, Владивосток, 1990; 1991
481. A.R.Siedle. In *Comprehensive Coordination Chemistry. Vol. 2.* (Ed. G.Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, 1987
482. Н.Б.Морозова. Дис. канд. хим. наук. ИОНХ СО РАН, Новосибирск, 1996
483. Е.А.Мазуренко. Дис. д-ра хим. наук. ИОНХ АН УССР, Киев, 1987
484. Л.М.Школьников, М.А.Порай-Кошиц. В кн. *Кристаллохимия. Т.16. (Сер. Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1982. С.117
485. Т.В.Полянская, Ю.М.Гатилов, Т.Н.Мартынова, Л.Д.Никулина. *Журн. структ. химии*, **32**, 151 (1991)
486. И.А.Байдина, С.А.Громилова, П.А.Стабникова, С.А.Прохорова, С.А.Близник, С.Б.Борисов. *Журн. структ. химии*, **33**, 141 (1992)
487. Т.М.Полянская, И.В.Рождественская, Т.Н.Мартынова. *Журн. структ. химии*, **34**, 96 (1993)
488. S.R.Drake, S.A.S.Miller, M.V.Hursthouse, K.M.A.Malik. *Polyhedron*, **12**, 1621 (1993)
489. S.R.Drake, M.V.Hursthouse, K.M.A.Malik, S.A.S.Miller, D.J.Otway. *Inorg. Chem.*, **32**, 4464 (1993)
490. S.R.Drake, A.Lyons, D.J.Otway, A.M.Z.Slawin, D.J.Williams. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2379 (1993)
491. J.Plakatouras, J.Baxter, M.B.Hursthouse, K.M.A.Malik, J.Mc Aleese, S.R.Drake. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2455 (1994)
492. А.П.Писаревский, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков, Р.В.Ничипорук, Н.И.Снежко, Л.И.Мартыненко, Л.Г.Кузьмина. *Координац. химия*, **20**, 132 (1994)
493. В.С.Сергиенко, Ю.В.Коваленко, А.В.Илюхин, В.Л.Абраменко. *Координац. химия*, **20**, 842 (1994)
494. В.С.Сергиенко, Ю.В.Коваленко, А.В.Илюхин, В.Л.Абраменко. *Журн. неорг. химии*, **39**, 1320 (1994)
495. С.И.Троянов, Н.П.Кузьмина, М.Ю.Худяков, Л.И.Мартыненко. *Координац. химия*, **20**, 64 (1994)
496. Н.П.Кузьмина, Зоан Ань Ту, А.П.Писаревский, Л.И.Мартыненко, Ю.Т.Стручков. *Координац. химия*, **20**, 707 (1994)
497. Н.П.Кузьмина, Зоан Ань Ту, А.П.Писаревский, Л.И.Мартыненко, Ю.Т.Стручков. *Координац. химия*, **20**, 712 (1994)
498. С.А.Громилов, И.А.Байдина, С.А.Прохорова, А.П.Стабникова. *Журн. структ. химии*, **36**, 541 (1995)
499. C.Tsiamis, C.Vouri-Tsochatzi, A.Hatzidimitrion, A.Gourdon. *Inorg. Chim. Acta*, **237**, 93 (1995)
500. J.A.P.Nash, S.C.Thompson, D.F.Foster, D.J.Cole-Hamilton, J.C.Barnes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 269 (1995)
501. G.I.Goez-Grandmond, A.Tayeb, D.Matt, J.P.Brunett. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **51**, 53 (1995)
502. К.Накамото. *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. Мир, Москва, 1991
503. А.Д.Гарновский, Д.А.Гарновский, А.С.Бурлов, И.С.Васильченко. *Росс. хим. журн.*, **40**(4–5), 19 (1996)
504. Л.Г.Кузьмина. *Координац. химия*, **20**, 540 (1994)
505. Л.Г.Кузьмина. *Координац. химия*, **20**, 547 (1994)
506. Л.Г.Кузьмина. *Координац. химия*, **20**, 633 (1994)
507. К.И.Грандберг, Л.Г.Кузьмина, Е.И.Смылова, А.И.Зинин, Д.П.Крутько, В.П.Дядченко. *Журн. неорг. химии*, **41**, 231 (1996)
508. Л.Б.Белых, Т.В.Дмитриева, С.В.Зинченко, Ф.К.Шмидт. *Координац. химия*, **21**, 476 (1995)
509. А.Глез, А.А.Дроздов, С.И.Троянов. *Координац. химия*, **20**, 922 (1994)
510. Л.И.Мартыненко, И.П.Кузьмина, А.Н.Григорьева. *Координац. химия*, **21**, 515 (1995)
511. W.R.Rees, M.W.Carris, W.Hesse. *Inorg. Chem.*, **30**, 4479 (1991)
512. G.Rossetto, A.Polo, F.Benetollo. *Polyhedron*, **11**, 979 (1992)
513. A.A.Drozdzov, S.I.Trojanov. *Polyhedron*, **12**, 2877 (1993)
514. A.A.Drozdzov, S.I.Trojanov. *Polyhedron*, **12**, 2973 (1993)
515. D.A.Bickingham, C.R.Clark. In *Comprehensive Coordination chemistry. Vol. 4.* (Ed. G.Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, 1987. P.636
516. L.Sacconi, F.Mani, L.Bencini. In *Comprehensive Coordination chemistry. Vol. 5.* (Ed. G.Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, 1987. P.347
517. A.Mistryukov, I.S.Vasil'chenko, V.S.Sergienko, A.L.Nivorozhkin, S.G.Kochin, M.A.Poraj-Koshitz, L.E.Nivorozhkin, A.D.Garnovskii. *Mendeleev Commun.*, 30 (1992)
518. А.Д.Гарновский, В.С.Сергиенко, В.А.Брень, И.С.Васильченко, А.Э.Мистрюков, В.П.Рыбалкин, Л.С.Минкина, С.Г.Кочин, М.А.Порай-Кошиц. *Журн. неорг. химии*, **38**, 252 (1993)
519. T.Hokeler, N.Gunduz, Z.Nayvali, Z.Kilic. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **51**, 880 (1995)
520. R.J.Hathaway. In *Comprehensive Coordination chemistry. Vol. 5.* (Ed. G.Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, 1987. P.534
521. G.J.M.Fernandes, J.J.Lembino-Canales, R.I.Vilena. *Monatsh. Chem.*, **125**, 275 (1994)
522. S.Sogo, J.Romero, A.Sousa, A.de Blas, M.L.Duran, E.E.Castellano. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **43**, 611 (1988)
523. В.С.Сергиенко, А.Э.Мистрюков, В.В.Литвинов, М.И.Княжанский, А.Д.Гарновский, М.А.Порай-Кошиц. *Координац. химия*, **16**, 168 (1990)
524. В.С.Сергиенко, М.А.Порай-Кошиц, В.Л.Абраменко, А.Д.Гарновский. *Координац. химия*, **11**, 1407 (1985)
525. В.С.Сергиенко, М.А.Порай-Кошиц, В.Л.Абраменко, А.Д.Гарновский. *Координац. химия*, **13**, 1695 (1987)
526. В.К.Бельский, В.В.Зеленцов, Т.Б.Николаева. *Координац. химия*, **12**, 1515 (1986)
527. J.P.Coats, F.Dahan, I.P.Laurent. *Inorg. Chem.*, **33**, 2738 (1994)
528. B.Salgando, E.Freijanes, A.S.Gonzales, J.Sordo, U.Castellato, R.Graciani. *Inorg. Chim. Acta*, **185**, 137 (1991)
529. S.B.Choudhury, D.Ray, A.Chakravorty. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, 107 (1992)
530. А.Д.Гарновский, В.А.Алексеев, А.С.Бурлов, В.С.Недзвецкий. *Журн. неорг. химии*, **36**, 886 (1991)
531. А.Д.Гарновский, А.С.Бурлов, А.С.Анцышклина, Л.Н.Диваева. *Журн. неорг. химии*, **41**, 90 (1996)
532. А.Д.Гарновский, В.П.Курбатов, Г.Н.Липунова, Г.И.Сигейкин. *Координац. химия*, **17**, 1011 (1991)
533. В.А.Коган, В.В.Зеленцов, Г.М.Ларин, В.В.Луков. *Комплексы переходных металлов с гидразонами*. Наука, Москва, 1990
534. В.П.Курбатов, А.С.Анцышклина, Е.С.Кухаричева, А.Д.Гарновский. *Журн. неорг. химии*, **41**, 1315 (1996)
535. M.Kojima, V.Shimizu, K.Nakajima, Yu. Voshikawa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 869 (1994)
536. А.Д.Гарновский, А.С.Анцышклина, И.С.Васильченко, В.С.Сергиенко, С.Г.Кочин, А.Л.Ниворожкин, А.Э.Мистрюков, А.И.Ураев. *Журн. неорг. химии*, **40**, 67 (1995)
537. V.Elernan, A.Elmal, O.Atakol, U.I.Svoboda. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **51**, 2344 (1995)

538. М.Т.Тошев, В.Г.Юнусов, С.О.Саидов, З.Т.Каримов, Х.Б.Дустов, М.М.Каримов, К.Н.Зеленин, Н.А.Парпиев. *Координац. химия*, **18**, 974 (1992)
539. E.Labisbal, J.A.Garzia-Vasquez, A.Macias, J.Romero, A.Sousa, U.Englett, D.E.Fenton. *Inorg. Chim. Acta*, **203**, 67 (1993)
540. R.Hahn, U.Kusthard, W.Scherer. *Inorg. Chim. Acta*, **210**, 177 (1993)
541. E.Labisbal, J.A.Garcia-Vazquez, J.Romera, S.Pikos, A.Sousa. *Polyhedron*, **14**, 663 (1995)
542. А.С.Бурлов, А.С.Анцышкина, Х.Ромеро, Д.А.Гарновский, А.Гарсия-Васкес, А.Соуса, А.Д.Гарновский. *Журн. неорг. химии*, **40**, 1480 (1995)
543. R.Hahn, W.A.Herrman, G.R.J.Artus, M.Kleine. *Polyhedron*, **14**, 2953 (1995)
544. А.Д.Гарновский, А.С.Бурлов, В.В.Луков, В.Г.Залетов, О.Т.Асмаев, С.И.Левченко, Е.Г.Амарский, Д.А.Гарновский. *Координац. химия*, **22**, 838 (1996)
545. A.Elmalı, V.Eleman, I.Svoboda, H.Fuess. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **49**, 965 (1993)
546. А.Д.Гарновский, А.С.Бурлов, Д.А.Гарновский, И.С.Васильченко, А.С.Анцышкина, Г.Г.Садиков, А.Соуса, Х.А.Гарсия-Васкес, Х.Ромеро. *Координац. химия*, **23**, (1997) (в печати)
547. E.Labisbal, J.Romero, J.A.Garzia-Vazquez, C.Gomez, A.Sousa. *Polyhedron*, **13**, 1735 (1994)
548. A.D.Garnovskii, A.S.Burlov, D.A.Garnovskii, I.S.Vasil'chenko, A.S.Antsyshkina, G.S.Sadikov, A.S.Sousa, J.A.Garzia-Vazquez, J.Romero. *Polyhedron*, **16**, (1997) (in the press)
549. В.А.Коган, В.В.Луков. *Координац. химия*, **19**, 476 (1993)
550. G.Gojon-Zorrilla, B.L.Kharisov, A.D.Garnovskii. *Rev. Soc. Quim. Mex.*, **40**, 131 (1996)
551. В.Ю.Кукушкин, Ю.Н.Кукушкин. *Теория и практика координационных соединений*. Наука, Ленинград, 1990. С.127; J.A.Daris, C.M.Holkensmith, V.Yu.Kukushkin, Yu.N.Kukushkin. *Synthetic Coordination Chemistry. Theory and Practice*. World Scientific, Singapore, 1996
552. S.-G.Teom, S.-B.Teo, L.-K.Lee, H.-K.Fun. *J. Coord. Chem.*, **33**, 69 (1994)
553. J.Omae. *Chem. Rev.*, **79**, 287 (1979); *Coord. Chem. Rev.*, **32**, 235 (1980); *Coord. Chem. Rev.*, **42**, 245 (1982); *Coord. Chem. Rev.*, **61**, 97 (1985); *Organometallic Intramolecular Coordination Compounds*. Elsevier, Amsterdam, 1986
554. В.В.Дунина, О.А.Залевская, В.М.Потапов. *Успехи химии*, **57**, 434 (1988)
555. А.Д.Рябов. *Успехи химии*, **54**, 253 (1985)
556. A.D.Rjabov. *Chem. Rev.*, **90**, 403 (1990); А.Д.Рябов. *Росс. хим. журн.*, **40**(4–5), 33 (1996)
557. Л.Ф.Крылова. Дис. д-ра хим. наук. ИОНХ СО АН СССР, Новосибирск, 1991
558. S.A.Handson, P.V.Maitlis. *Chem. Rev.*, **93**, 861 (1993)
559. О.В.Дрыгина, А.Д.Гарновский. *Успехи химии*, **55**, 1495 (1986)
560. W.Weigand, U.Nagel, W.Beck. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **43**, 328 (1988)
561. M.J.Baena, P.Espinet, M.B.Ros, J.L.Serano, A.Ezcurra. *Angew. Chem.*, **105**, 1260 (1993)
562. Hu Yang, M.A.Khan, K.M.Nicholas. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 210 (1992)
563. J.L.Casas, E.Gayoso, J.M.Vila, M.T.Pereira, M.Gayoso. *Synth. React. React. Inorg. Metal.-Org. Chem.*, **21**, 263 (1991)
564. A.D.Rjabov, R.Van Eldrik. *Angew. Chem.*, **106**, 798 (1994)
565. S.Rutimann, C.Piguet, G.Bernardenelli, B.Boguet, A.F.Williams. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4230 (1992)
566. S.Rutimann, G.Bernardenelli, A.F.Williams. *Angew. Chem.*, **105**, 432 (1993)
567. Л.Ф.Крылова, Л.Д.Диканская. *Металлоорг. химия*, **4**, 752, 757 (1991)
568. G.Ja.M.Gruter, G.P.M.Vankini, O.S.Akkerman, F.Bickelhaupt. *Chem. Rev.*, **95**, 2405 (1995)
569. A.D.Rjabov, L.G.Kuzmina, V.A.Polyakov, G.M.Kazankov, E.S.Ryabova, M.Pfeiffer, R. van Eldik. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 999 (1995)
570. S.Stoccoro, M.A.Cinelli, A.Zucca, G.Minghetti. *Inorg. Chem. Acta*, **215**, 17 (1994)
571. J.Ellermann, F.A.Knoch, K.J.Meier. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **46**, 1699 (1988)
572. M.W.Avis, K.Vrieze, H.Kooijman, N.Veldman, A.L.Spek, C.J.Elsvier. *Inorg. Chem.*, **34**, 4092 (1995)
573. M.D.Fryzuk, X.Gao, S.J.Rettig. *Organometallics*, **14**, 4236 (1995)
574. C.S.Browning, D.H.Farrer. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, 521 (1995)
575. К.Н.Гаврилов, И.С.Михель. *Успехи химии*, **65**, 242 (1996)

COMPETING COORDINATION: AMBIDENT LIGANDS IN THE MODERN CHEMISTRY OF METAL COMPLEXES

A.D.Garnovskii, D.A.Garnovskii, I.S. Vasil'chenko, A.S.Burlov, A.P.Sadimenko, I.D.Sadekov

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

University of the Orange Free State

9301 Bloemfontein, South Africa, Fax +27(406)52–2094

The data on competing coordination mostly published in the past 10 years are surveyed and described systematically. Competing binding of metals in the complexes of di- and polydentate ligand systems — simple di- and triatomic molecules (N₂, O₂, CO, CO₂, CS₂, etc), ambident anions (CN[–], NCX[–], NO₂[–], SO₃[–], etc), neutral aliphatic, aromatic and heterocyclic compounds including chelating organic ligands — is considered. Attention is concentrated on non-traditional methods of coordination of typical ligand systems and on regioselective synthesis as a method for target-directed preparation of metal complexes with a specified type of localisation of the coordination bond.

Bibliography — 575 references.

Received 24th June 1996