

Различные типы металлокомплексов на основе хелатообразующих β-дикетонатов и их структурных аналогов

В.В.Скопенко, В.М.Амирханов, Т.Ю.Слива, И.С.Васильченко, Е.Л.Анпилова, А.Д.Гарновский

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Химический факультет

01033 Киев, ул. Владимирская, 64, Украина, факс +38(044)220–8391

Научно-исследовательский институт физической и органической химии

Ростовского государственного университета

344090 Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194/2, факс (863)243–4667

Обобщены и систематизированы данные по синтезу и строению β-дикетонатов и их N,P-содержащих структурных аналогов. Обсуждена возможность создания разнообразных металлокомплексов с различными способами координации типичных хелатирующих лигандов.

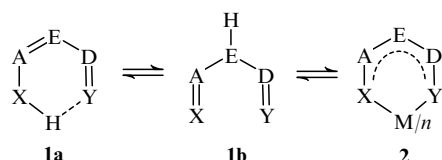
Библиография — 200 ссылок.

Оглавление

I. Введение	797
II. Металлокомплексы β-дикетонатов	798
III. Модифицированные β-дикетонаты	805
IV. Заключение	810

I. Введение

Одними из самых распространенных лигандов в современной координационной химии являются хелатирующие системы **1**, образующие преимущественно шестичленные металлоциклические структуры **2**.^{1–3}



В.В.Скопенко. Академик НАН Украины, ректор КНУ, профессор кафедры неорганической химии КНУ.

Телефоны: +38(044)220–8691, +38(044)239–3220.

В.М.Амирханов. Доктор химических наук, профессор той же кафедры. Телефон: +38(044)239–3392, e-mail: v.amyrkhanov@clariant.com.ua

Т.Ю.Слива. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же кафедры. Телефон: +38(044)239–3392.

И.С.Васильченко. Кандидат химических наук, научный сотрудник отдела химии координационных соединений НИИ ФОХ РГУ.

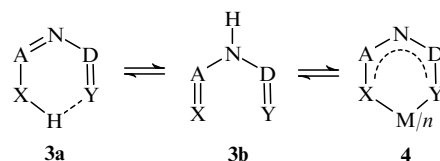
Телефон: (863)243–4776, e-mail: vas@ipoc.rsu.ru

Е.Л.Анпилова. Аспирантка того же отдела, e-mail: jane@fss.rost.ru

А.Д.Гарновский. Доктор химических наук, профессор, заведующий тем же отделом. Телефон: (863)243–4776, e-mail: garn@ipoc.rsu.ru
Область научных интересов авторов: координационная химия азот-, кислород- и фосфорсодержащих соединений, молекулярный дизайн органических лигандов и металлокомплексов, конкурентная координация.

Дата поступления 1 марта 2004 г.

Металлокомплексы **2** лигандов **1** представлены в основном β-дикетонатами ($X = Y = O$; $A, D, E = CR$, где $R = H, Alk, Ar, Het$),^{4–9} их аза- ($X = O, NR$; $Y = NR$; $A, D = CR, N$; $E = CR$, где $R = H, Alk, Ar$)^{10, 11} и гетероаналогами ($X, Y = O, S, Se$; $A = CR, PR_2$; $D = PR_2$; $E = CR$, где $R = H, Alk, Ar$).^{2, 3, 12, 13} К подобным лигандам относятся и соединения **3**, на основе которых получают преимущественно металлохелаты **4** ($X, Y = O, S, Se$; $A = CR^1, PR_2^1$; $D = PR_2^1$, где $R^1 = H, Alk, Ar, NR_2^2, OR^2$; $R^2 = H, Alk, Ar, ArAlk$).^{14, 15}

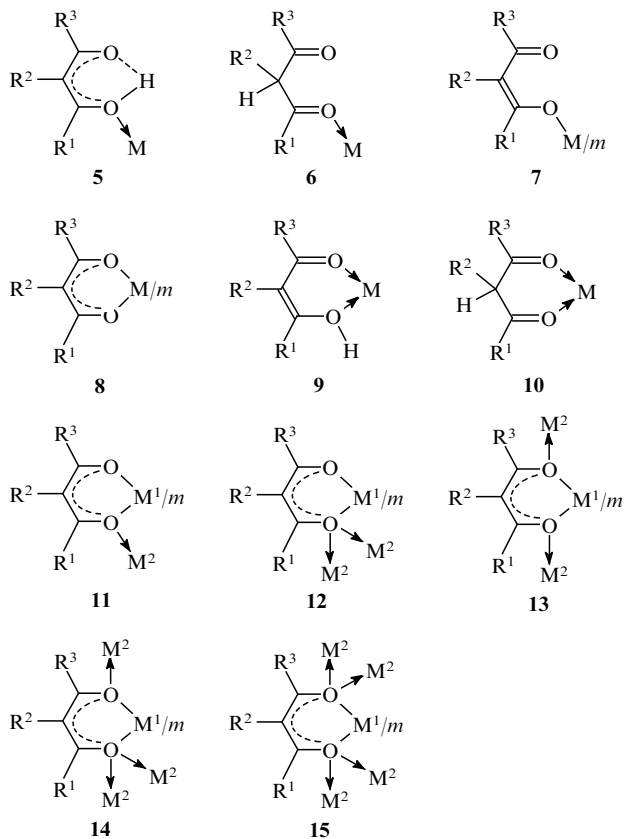


Хотя исследователи проявляют постоянный интерес к металлохелатам **2** и **4**, не менее важны и другие координационные возможности лигандов **1** и **3**, которые не ограничиваются способностью к образованию внутрикомплексных соединений (ВКС),[†] содержащих бидентатную анионную X,Y-донорную форму лиганда. Этот аспект химии комплексных соединений металлов с указанными лигандами детально рассмотрен только для β-дикетонатов **2** ($X = Y = O$; $A = D = E = CR$). Типы возможной координации в моно-,

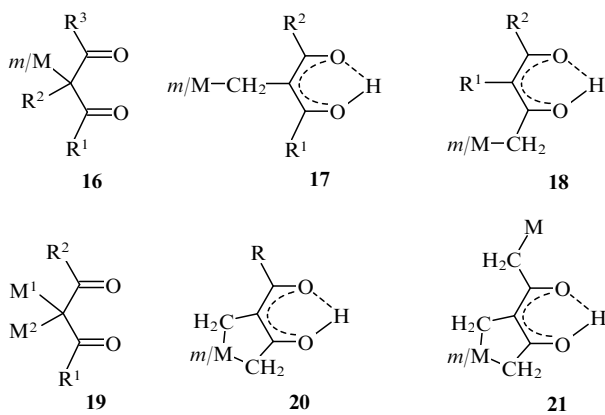
[†] Понятие «внутрикомплексные соединения», взятое из старых работ (см., например,^{8, 14}), используется в основном в отечественной и немецкой литературе, чтобы подчеркнуть, что эти соединения получены из лигандных циклообразующих систем с внутримолекулярной H-связью, например из ацетилацетона. В общем же случае, говоря о металлоциклических комплексах, используют термин «хелаты».²

ди- и полиядерных β -дикетонатных комплексах можно проиллюстрировать структурами **5–27**.^{5, 9, 16–24}

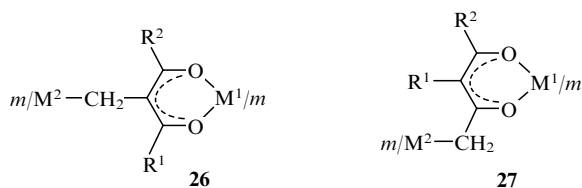
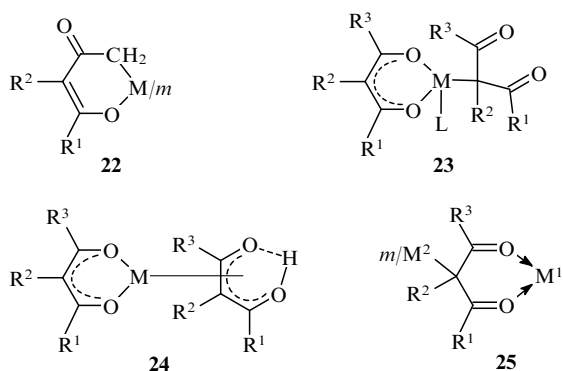
O- и O,O-координация



C-, C,C- и C,C,C-координация



C,O- и C,O,O-координация



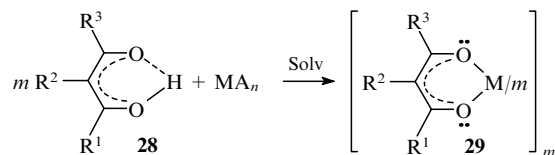
Изучение способов координации типичных хелатирующих лигандов важно для понимания их амбидентных свойств.^{20–24} В связи с этим в настоящем обзоре обобщены литературные данные (полученные в основном за последние 10 лет) по способности лигандов **1** и **3** образовывать с металлами комплексы, в которых координационные связи могут быть локализованы различным образом.

II. Металлокомплексы β -дикетонов

Координационные соединения β -дикетонов синтезируют как классическими методами (взаимодействие различных соединений металлов-комплексобразователей, главным образом солей, с β -дикетонатными лигандами), так и специфическими реакциями (газофазный синтез и электросинтез^{2–5}). Важную роль в рассмотренных ниже превращениях играет выбор типа получаемого металлокомплекса.

1. Внутриклеточные соединения β -дикетонов

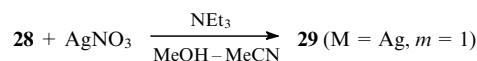
Внутриклеточные соединения β -дикетонов (β -дикетонаты), содержащие монодепротонированную O,O'-анионную форму лиганда (их обычно называют хелатами),²⁵ чаще всего синтезируют взаимодействием лигандных систем **28** с солями металлов в водной, водно-органической средах или в смеси растворителей.



Solv — растворитель.

Таким способом были получены β -дикетонаты **29** металлов практически всех групп Периодической системы элементов. Из-за огромного объема публикаций по этой тематике в рамках данного обзора приводятся лишь отдельные примеры подобных синтезов.[‡]

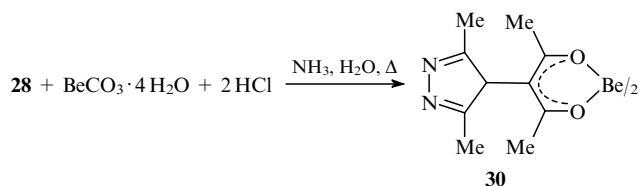
Так, β -дикетонаты серебра(I) **29** образуются с выходами 20–66% в результате реакции²⁶



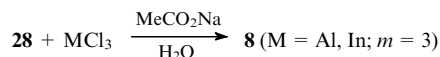
28, 29: $R^1 = Bu^t$, $R^2 = H$, $R^3 = Bu^t$, $SiMe_3$.

Данные о синтезах β -дикетонатов элементов группы II (Be, Ca, Mg, Ba, Sr) суммированы в недавно опубликованном обзоре⁹. Более подробно синтез β -дикетоната бериллия **30** описан в работе²⁷.

[‡] В Кембриджском банке структурных данных содержатся структуры более чем 1500 β -дикетонатов и подобных фрагментов, входящих в состав сложных мономерных и полимерных координационных соединений.

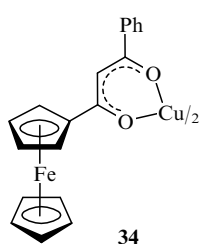
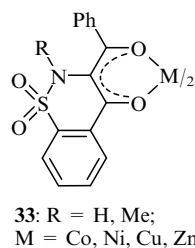
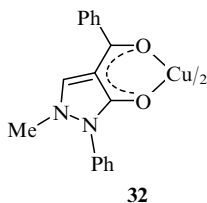
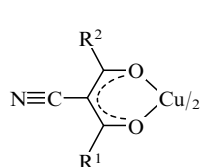


Для получения β-дикетонатов металлов группы III используют их галогениды. В частности, таким способом синтезированы ВКС алюминия и индия.²⁸

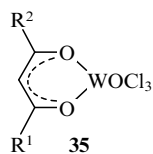


8, 28: R¹ = R³ = Ph, R² = H.

Огромное число координационных соединений переходных металлов получено на основе алифатических и ароматических β-дикетонатов.^{1–8} Подчеркнем, что ВКС **31–34**, по структуре аналогичные хелату **8**, синтезированы также взаимодействием солей 3d-металлов с β-дикетонами, содержащими нитрильный,²⁹ пиразольный,³⁰ 1,2-бензотиазин-1,1-диоксидный³¹ и ферроценильный³² заместители соответственно.

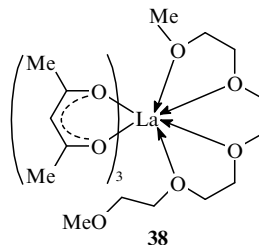
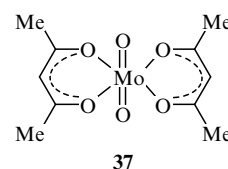
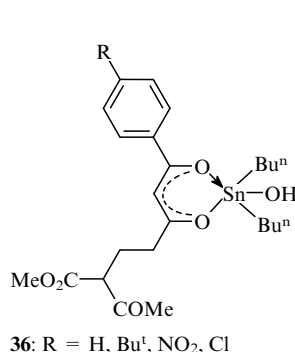


Рассмотренные выше относительно простые превращения могут осложняться сольволизом, приводящим к образованию аддуктов и к распаду комплексов (особенно в случае гидролиза). В связи с этим в указанных синтезах применяют безводные органические растворители; например, при получении β-дикетоната **35** использовали абсолютный бензол.³³



R¹, R² = Me, Ph, 4-MeOC₆H₄.

Кроме солей в реакциях комплексообразования используют оксиды металлов.^{2–4,9} Такие синтезы известны достаточно давно³⁴ и не потеряли своего значения в настоящее время. Например, из оксидов серебра, олова, молибдена и лантана могут быть получены комплексы **29** (R¹ = R³ = CF₃; R² = H; M = Ag; m = 1),³⁵ **36** (см.³⁶), **37** (см.³⁴) и **38** (см.³⁷) соответственно.



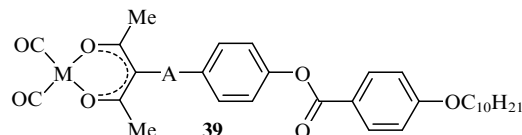
Весьма эффективным способом получения β-дикетонатов металлов группы IV (Ti, Zr, Hf) оказалось взаимодействие лигандов с алкоксидами металлов.⁹



β-diket — β-дикетон.

Эту реакцию использовали, в частности,³⁸ для синтеза комплексов циркония и гафния с 2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионом (LH), имеющих составы M(OPr)₂L₂, ML₄ и M₂(OPr)₆L₂, который проводили в гексане.

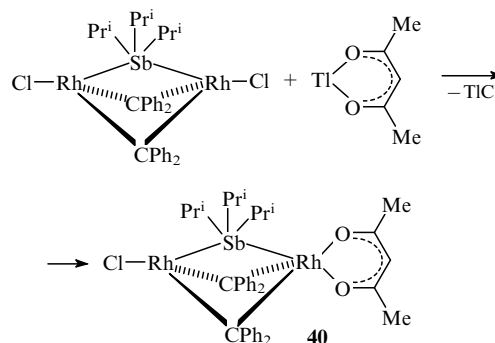
Зачастую для получения β-дикетонатов **8** применяют реакции обмена металлами.^{4,9} При этом в качестве исходных соединений обычно используют β-дикетонаты металлов группы I, которые обменивают на переходные d- или f-элементы. Недавно таким способом были синтезированы моно-β-дикетонаты дикарбониллов родия(I) и иридия(I) **39**, обладающие жидкокристаллическими и нелинейно-оптическими свойствами. Указанные комплексы получены реакциями обмена калия или натрия в соответствующих ацетилацетонатах на платиновые металлы.³⁹



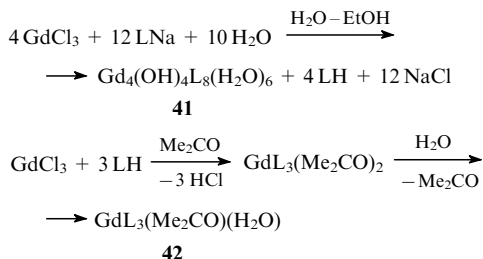
M = Rh^I, Ir^I; A = CH₂, CO₂, OOC.

Синтезы смешаннолигандных комплексов лантанидов (La, Sm, Er), имеющих составы LaL₃(bipy)₂, [SmL₃(bipy)]bipy, ErL₃(phen) (bipy — 1,1'-бипиридил, phen — o-фенантролин), протекают через стадию предварительного образования цезиевой соли 1,1,1,5,5,5-гексафторпентан-2,4-диола (LH).⁴⁰

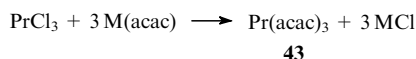
Ацетилацетонат таллия был использован для получения родиевого комплекса **40**.⁴¹



Отметим, что при применении солей β -дикетонатов в ряде случаев образуются принципиально иные конечные продукты, чем при синтезах из самих лигандов. В частности,⁴² в результате реакции трихлорида гадолиния с натриевой солью β -дикетона (LNa) получен тетрамер **41**, тогда как продуктом аналогичной реакции с LH является моноядерный комплекс **42**.

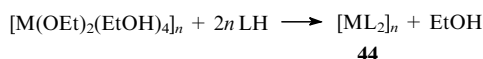


Заслуживают внимания твердофазные синтезы β -дикетонатов **43** из солей элементов-комплексобразователей и β -дикетонатов щелочных металлов.⁴³⁻⁴⁶



M = Li, Na; acac — ацетилацетонат.

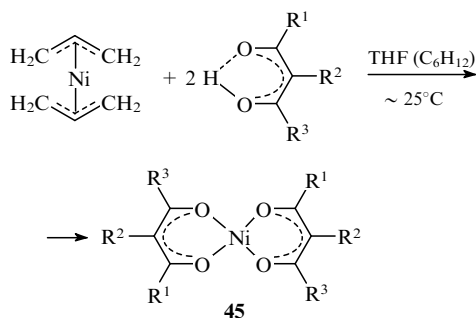
Многочисленные β -дикетонаты, аналогичные по структуре комплексу **8**, получены с помощью реакций обмена лигандами.^{4,5} В частности, таким способом были синтезированы⁴⁷ металлокомплексы **44**.



M = Ca, Ba, Sr; LH = **28** ($\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{Me}$, Bu^t , Ph, CF_3 ; $\text{R}^2 = \text{H}$).

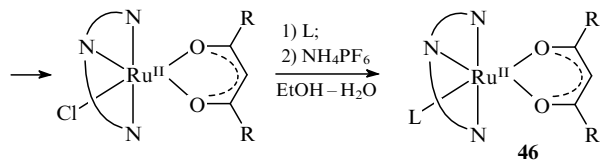
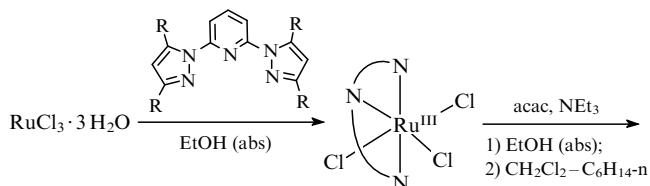
Наряду с указанными полимерными комплексами в ходе этого превращения в присутствии триглима (TG) и тетраглима (TeG) образовывались мономерные продукты $\text{BaL}_2(\text{TeG})$, $\text{SrL}_2(\text{TG})$ и $\text{SrL}_2(\text{TeG})$.⁴⁷

Никелевые β -дикетонаты **45** синтезированы взаимодействием бис(η^3 -аллил)никеля с β -дикетонами.⁴⁸



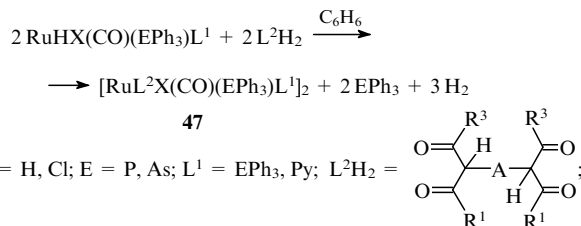
$\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{Me}$; $\text{R}^2 = \text{Me}$, Ph, Bn, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}^4$
($\text{R}^4 = \text{C}_6\text{H}_8$, C_6H_{12} , $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$).

Реакцией обмена хлора в комплексах рутения(III) с 2,6-бис(пиразолил)пиридинами получены⁴⁹ смешаннолигандные ацетилацетонаты рутения(II) **46**.



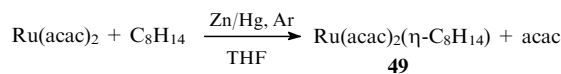
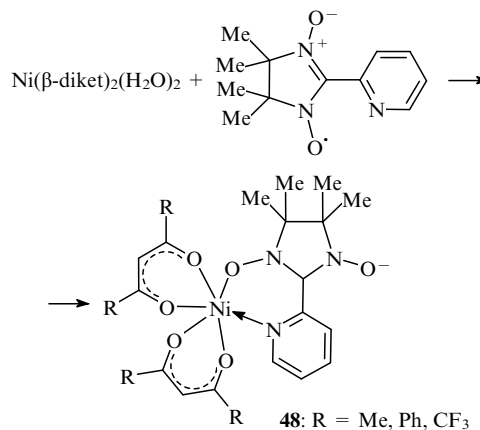
R = Me, Ph, CF_3 ; L = 4,4'-bipy, MeCN, Py, имидазол, пиразин.

Рассматриваемый подход был использован и для синтеза биядерных комплексов рутения(II) с мостиковыми бисдикетонатными лигандами.^{50,51} При кипячении в течение 6 ч последние замещают лиганд H^- в карбонилгидридных комплексах рутения, образуя координационные соединения **47**.



A = CR^2R^4 (R^2 , $\text{R}^4 = \text{H}$, Ph), S; R^1 , $\text{R}^3 = \text{Me}$, Ph.

Интересной представляется возможность использования данного метода для замещения лигандов в β -дикетонатных комплексах на другие хелатирующие соединения. К подобным синтезам относятся превращения,^{52,53} приводящие к комплексам **48** и **49**.



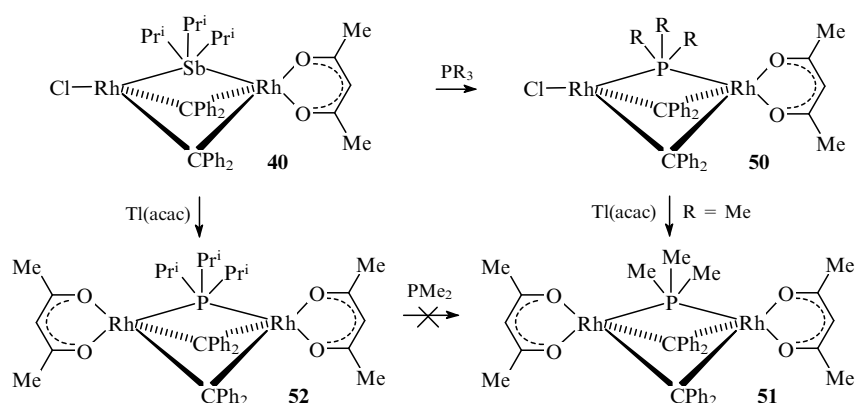
C_8H_{14} — циклооктен.

В результате обмена циклооктенового лиганда на другие лиганды из ацетилацетоната **49** получен⁵³ ряд разнолигандных комплексов: $\text{Ru}(\text{acac})_2\text{Py}_2$, $\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{bipy})$, $\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{NCBu}^t)_2$, $\text{Ru}(\text{acac})_2(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14})_2(\text{NCMe})$, $\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{NMe}_3)_2$, $\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{PMePh}_2)_2$, $\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{PAlk}_3)_2$, $\text{Ru}(\text{acac})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$, $\text{Ru}(\text{acac})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$, $\text{Ru}(\text{acac})_2[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_m\text{PPh}_2]$ ($m = 1-3$), $\text{Ru}(\text{acac})_2(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14})_2(\text{SbPh}_3)$, $\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{SbPh}_3)_2$, $\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{CO})(\text{NMe}_3)$, $\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)$ и $\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{CO})(\text{AsPh}_3)$.

Реакции обмена лигандами, приводящие к моноацетилацетонатным биядерным комплексам родия **50-52**, показаны на схеме 1.⁵⁴

Аналогично были получены трисхелатные моно- (**53**) и биядерный (**54**) комплексы рутения.⁵⁵

Схема 1

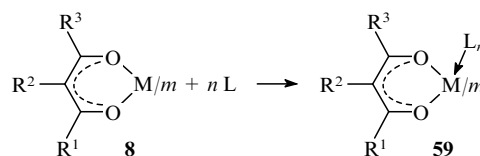


Ацетилацетонатные лиганды достаточно легко вступают в реакцию полного обмена. На этом превращении основан ацетилацетонатный метод синтеза разнообразных комплексов металлов с различными лигандами,^{56, 57} успешно используемый в координационной химии золота.⁵⁷

Классические темплатные синтезы β -дикетонатов, заключающиеся в формировании β -дикетонатной лигандной системы из компонентов на матрице металлов (ср. работы 2, 3, 58–60), нам неизвестны. Однако второе направление темплатных синтезов — реакции координированных лигандов (модифицирование лигандных систем)^{2, 3, 61–63} — представлено в химии металлокомплексов β -дикетонатов достаточно широко,^{2–5} что можно объяснить способностью β -дикетонатов **8**, не имеющих заместителей при атоме C(3) квазиароматической лигандной системы, вступать в реакции электрофильного замещения по этому атому.^{4, 5, 9}

По такой схеме протекают реакции галогенирования, формилирования, ацилирования, Манниха, введения тиоцианатной и хлорсульфенильной групп.⁵ Аналогично в лигандную систему могут быть введены нитрильный (см.²⁹) и фенилизотиоцианатный⁶⁴ фрагменты. Наличие заместителя X в комплексе **55** также позволяет модифицировать β -дикетонные лигандные системы. На схеме 2 показаны подобные превращения, их продуктами являются комплексы **56–58**.⁶⁴

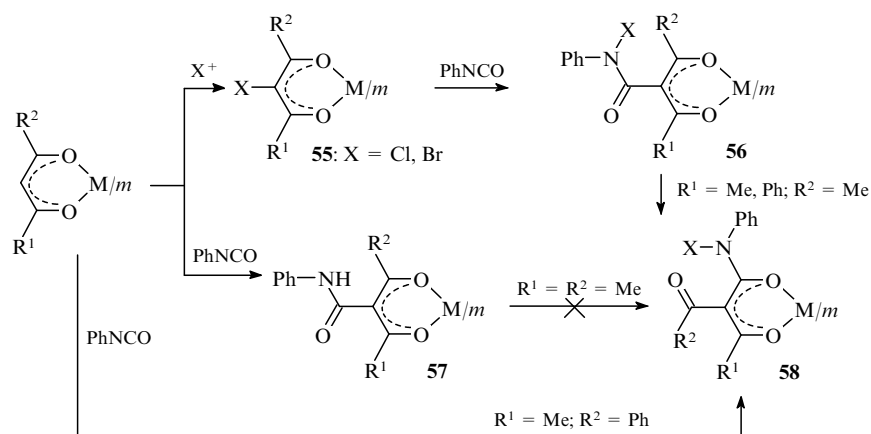
Важная роль в модифицировании координационной сферы отводится реакциям β -дикетонатов с N-, P-, O-, S-донорами, протекающим с участием координационно ненасыщенного металла-комплексобразователя и приводящим к аддуктам **59**.



$$m = 1-3; n = 1, 2.$$

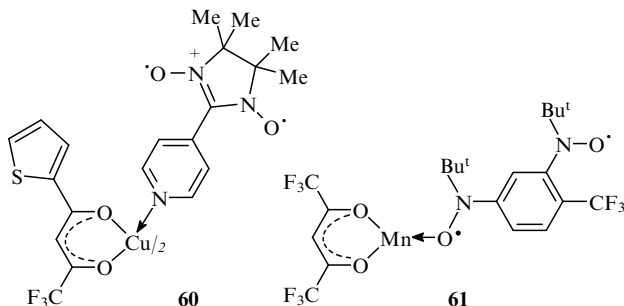
Такие реакции использовали для получения аддуктов β -дикетонатов серебра(I) с трибутил- и трифенилфосфи-

Схема 2

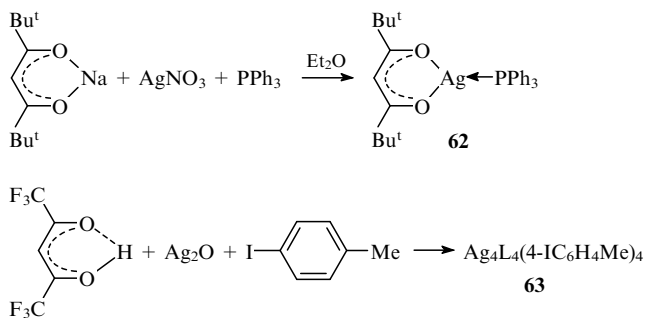


нами,²⁶ кобальта(II) с пиразином и 4,4'-бипиридилем,⁶⁵ родия(I) с циклооктадиеном³² и иридия(II) с триалкилфосфинами и стибинами.⁶⁶

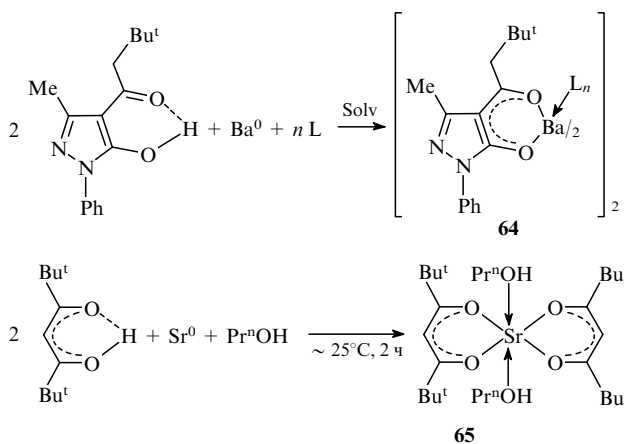
В последнее время в связи с созданием новых молекулярных магнетиков возрос интерес к аддуктам β-дикетонатов с бирадикальными основаниями, таким, например, как комплексы **60** (см.⁶⁷) и **61** (см.⁶⁸).



Аддукты, по структуре подобные соединению **59** (в частности, комплексы **62**²⁶ и **63**⁶⁹), могут образоваться и в ходе темплатных реакций.

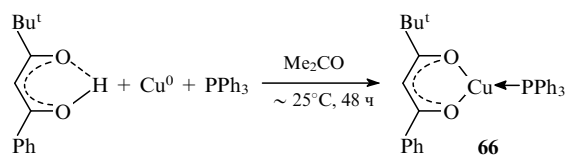


Прямой метод синтеза β-дикетонатов из лигандов и нульвалентных металлов^{2, 3, 4, 9} применяется в основном для элементов главных подгрупп групп I и II Периодической системы. Именно таким способом получали β-дикетонаты магния, кальция, бария и стронция (см. обзор⁹ и ссылки в нем). Среди более поздних публикаций отметим статьи, посвященные синтезам и исследованию структур моноядерных ВКС бария **64**⁷⁰ и стронция **65**.⁷¹



Вместе с тем с β-дикетонами непосредственно взаимодействуют и некоторые переходные металлы (Co, Fe, Ni, Cu). В ходе таких синтезов железо активируется кислородом воздуха, тогда как кобальт, медь и никель — введением в

реакционную смесь N- или P-оснований.^{72–74} Указанным способом получен⁷⁴ структурно охарактеризованный β-дикетонатный комплекс одновалентной меди **66**.



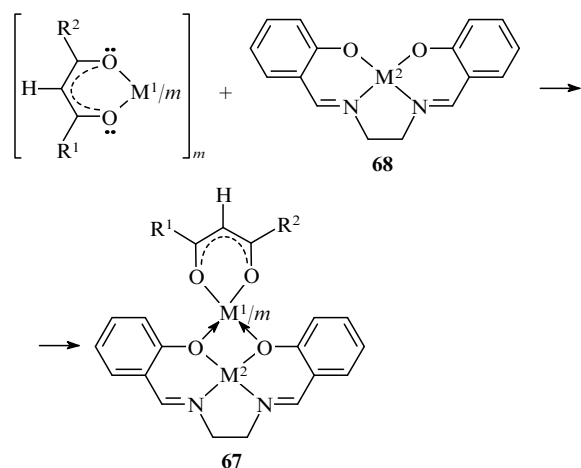
Особенно эффективны прямые одностадийные синтезы β-дикетонатов из нульвалентных металлов в газовой фазе^{2, 3, 72, 73, 75–78} и в условиях электролиза.^{2, 3, 72, 73, 76, 79}

Газофазные синтезы β-дикетонатов разработаны как для непереходных, так и для переходных металлов (M = Al, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Co, Mn, Cr, Fe, Ni, Pd, Cu, Dy, Ho, Eu), испаряющихся в вакууме при 1000–2500°C (см.^{72, 73, 78}). Изготовлена специальная установка для получения β-дикетонатов в газовой фазе,^{73, 80} позволяющая в случае некоторых металлов (Ti, Zr, Hf, Co, Cr, Ni, Cu) синтезировать ВКС **8** почти с количественными выходами (~90–100%). Детально газофазные синтезы β-дикетонатов описаны в работах^{75, 80}, причем последняя посвящена получению моноядерных трифтор- и гексафторацетилацетонатов кальция, стронция и бария (**8**: R¹ = H, CF₃; R² = H; R³ = CF₃; M = Ca, Sr, Ba; m = 2) из металлов, их оксидов и фторидов.

Электрохимический метод синтеза β-дикетонатов заключается в анодном растворении металла-комплексобразователя в органических или водно-органических растворах, содержащих соответствующие β-дикетоны (LH) и токопроводящие добавки.^{2, 3, 72, 73, 75, 79–88} В качестве катода используют графит, платину и некоторые другие металлы, например никель.^{85–88} Электрохимическое получение β-дикетонатов систематически исследовано автором работы⁷⁵. Синтезы проводили в 15–20%-ных растворах лигандов в водных (60%) метаноле и этаноле, ацетонитриле или ДМФА в присутствии LiCl, LiBr, NH₄Cl или Bu₄NBF₃. С выходами от 60 до 90% получены β-дикетонаты составов ML₂ (M = Co, Mn, Ni), ML₃ (M = Al, In, Ga, Co, Fe), ML₄ (M = Zr, Hf), ML₂Solv (M = Ni, Fe), ML₃Cl (M = Ti, Zr), TiL₃(OMe) и ZrL₃(OMe). Отметим также работы^{85–88}, в которых описаны кобальтовые,⁸⁸ урановые⁸⁶ и диспрозиевые^{85, 87} комплексы, полученные в бездиафрагменной электролитической ячейке в этаноле. При проведении синтеза в инертной атмосфере (Ar, He) выделены урановые β-дикетонаты состава UL₄, тогда как в присутствии кислорода — UO₂L₂ (LH — ацетил- и бензоилацетоны). Полученные β-дикетонаты кобальта и диспрозия имеют составы CoL₂(EtOH) и Dy₃L_n (n = 1, 0.5). При использовании электрохимического метода наряду с химическим с выходами 17–85% (платиновый катод, метанол, Et₄NClO₄) образуются хелаты **32** (M = Co, Ni, Cu, Zn).³¹ Перспективным представляется применение для электрохимического синтеза комплексов β-дикетонатов щелочных металлов в ацетонитриле в отсутствие других токопроводящих добавок (ср.⁸⁹). В этом случае предварительно получают β-дикетонаты, например натрия, а затем осуществляют электрохимический обмен указанного металла на переходный.

β-Дикетонаты **8** могут быть синтезированы и в условиях граничного трения (трибохимический механосинтез),^{72, 73} однако препаративная ценность этого метода (см., например,⁹⁰) пока не ясна.

В связи с тем, что координационно ненасыщенные β-дикетонаты **8** способны образовывать аддукты **59–66** с основаниями (см. также^{91–95}), представляется интересным получение на их основе гетероядерных комплексов **67**.^{96–99}



$R^1 = \text{Me}, \text{CF}_3, \text{Bu}^t; R^2 = \text{Me}, \text{CF}_3;$
 $M^1 = \text{Mg}, \text{Ba}, \text{La}, \text{Y}, \text{Gd}; M^2 = \text{Cu}, \text{Ni}; m = 2, 3.$

В этой реакции хелаты *o*-гидроксиазометинов **68** выступают в роли лигандов.^{10, 99, 100}

Аналогичными способами были получены двух-^{101, 102} и трехядерные¹⁰³ комплексы на основе β -дикетонатов РЗЭ (La, Gd) и *N,N'*-бисацетилацетониминатов переходных металлов.

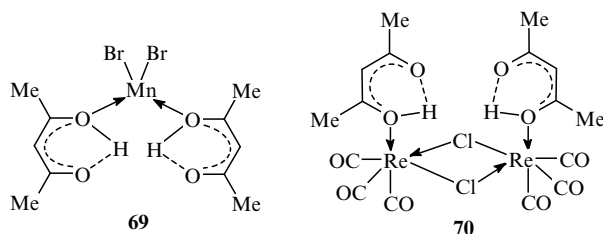
Рассматриваемые гетероядерные комплексы охарактеризованы методом РСА; они представляют значительный интерес как молекулярные ферромагнетики⁹⁶ и исходные соединения для создания пленок и покрытий в процессах газофазного осаждения гетерометаллических материалов.^{97–99, 101–103}

Отметим, что фрагмент **8** может входить в состав и более сложных структур (см., например,⁹).

2. Комплексы с нейтральными β -дикетонатными лигандами

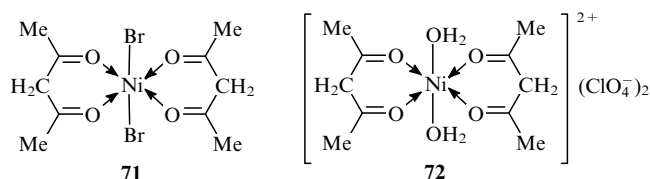
Комплексы этого типа немногочисленны, их строение доказано методом РСА.^{2, 3, 16–18, 21}

Для моноядерного комплекса $\text{MnBr}_2(\text{LH})_2$ (**69**)^{104, 105} и биядерного комплекса $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{L}'\text{H})]_2$ (**70**)^{106, 107} характерны структуры соединения **5**. Комплексы с монодентатной О-координацией, имеющие структуру соединения **7**, обсуждены в работах^{17, 18}.



Соединение **69** синтезировали в отсутствие растворителя,¹⁰⁵ соединение **70** — в бензоле.¹⁰⁷ По-видимому, в указанных комплексах стабилизирована енольная таутомерная форма лиганда.^{104, 106}

Установлено, что комплексы $\text{NiBr}_2(\text{LH})_2$ (**71**)¹⁰⁸ и $\text{Ni}(\text{LH})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (**72**) имеют такую же структуру, как хелат **10**.^{109, 110}



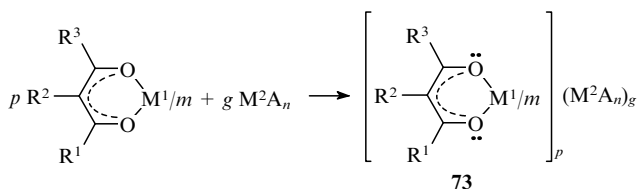
Подчеркнем, что в структуре комплекса **72** локализованы все атомы водорода и с полной достоверностью доказано наличие группы CH_2 . Это свидетельствует о том, что лиганд находится в кетоформе.

Данные о других молекулярных комплексах β -дикетонатов с галогенидами и ацетатами ртути, олова, титана, циркония, марганца, кобальта, ванадия, рения, хрома, никеля, платины, уранила и европия суммированы в обзорах^{17, 18}. Для этих комплексов приведены только результаты элементного анализа (установлен их состав MA_2L) и ИК-спектры, что затрудняет определение их строения, в частности выбор между структурами **9** и **10**.

3. Полиядерные комплексы О,О-координированных β -дикетонатов

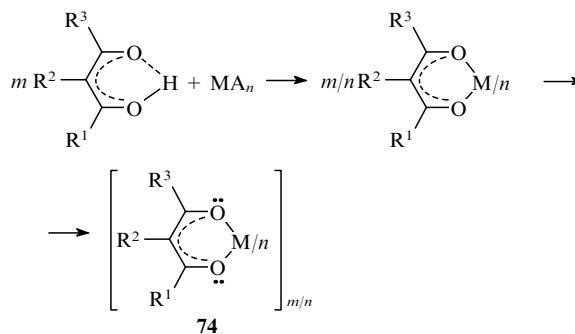
Наибольшее число структур типа **11–15** известно среди β -дикетонатов элементов главной подгруппы группы II Периодической системы (Ca, Mg, Sr, Ba).^{2, 3, 9, 21} Кроме того, упомянем димер $[\text{Ba}_2\text{L}_4(\text{NH}_3)_4]$,¹¹¹ тример $[\text{CaL}_2]_3$,¹¹² тетрамер $[\text{BaL}_2]_4$,^{9, 113–115} а также пентаядерный $\text{Ba}_5\text{L}_9\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_7$ (см.¹¹⁶) и гексаядерный $\text{Ba}_6\text{L}_{10}(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_6$ (см.¹¹⁷) комплексы, которые содержат наряду со структурными элементами **8** фрагменты хелатов **11**.

Синтезы указанных полиядерных комплексов основаны на способности β -дикетонатов проявлять свойства не только льюисовских кислот, но и оснований за счет не участвующих в координации электронных пар атомов кислорода.^{9, 113–120}



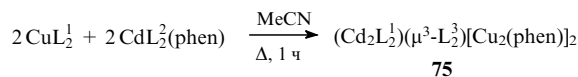
A — анион.

В принципе образование структур **73** можно рассматривать как своеобразную олигомеризацию β -дикетонатных металломономеров за счет М—О-координации, как в комплексе **74**.

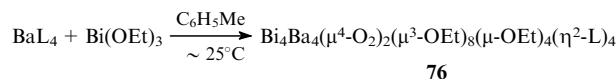


На этом превращении основано получение ряда гетерометаллических комплексов, например β -дикетонатов и других металлохелатов **75** (обмен металлов в β -дикетонатном фрагменте и превращение гетероциклической лигандной системы)¹²¹ или алкоксидов **76**,¹²² а также проведение тем-

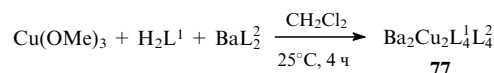
платной реакции, продуктом которой является комплекс **77**.¹²³



L^1H — 1,1,1,5,5,5-гексафторацетилацетон, L^2H — пиридин-2-тион, L^3H — три(трифторметил-1,3,5-триоксидциклогексан)триалон;



LH — 2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дион;



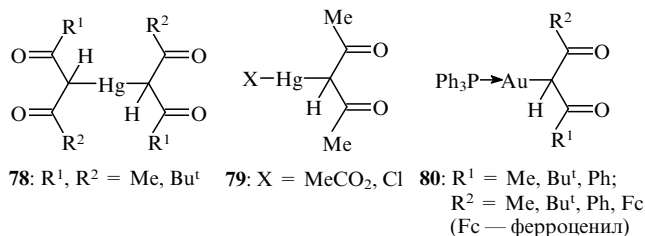
H_2L^1 — 2,2-тиодиэтанол, L^2H — 1,1,1,5,5,5-гексафторацетилацетон.

В аналогичных условиях был получен комплекс $(\text{Pr}_2\text{CuL}_3^1)\text{HL}_2^2(\text{L}_4^3)(\mu^6\text{-O})$.

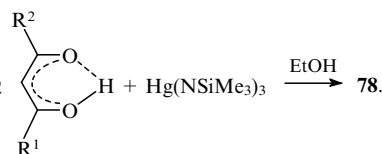
4. β-Дикетонаты с М—С- и М—С,О-координацией

β-Дикетонатные комплексы этих типов представлены док-занными методом РСА структурами **16**, **18**, **23**, сведения о которых содержатся в монографиях^{2–4, 16, 18, 124} и обзоро-рах^{5, 17, 20–24}. Поэтому остановимся лишь на синтетическом аспекте проблемы создания подобных комплексных соеди-нений с «нестандартной» локализацией координационных связей.

Как подчеркнуто в монографии¹²⁴, М—С-координация, которая имеет место, например, в соединении **16**, наблюда-ется в комплексах β-дикетонатов с Mn^{I} , Rh^{I} , Au^{I} , Pt^{II} , Pt^{III} , т.е. с мягкими металлами, что согласуется с принципом жестких и мягких кислот и оснований Пирсона.^{2, 3, 125, 126} К таким со-единениям относятся, в частности, комплексы ртути(II) **78**,^{127, 128} **79**^{129, 130} и комплекс золота(I) **80**.^{131–135}

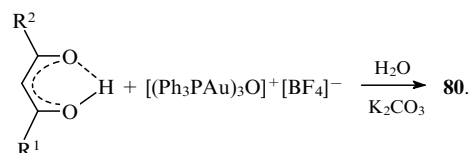


Соединение **78** было получено с количественным выхо-дом¹²⁷ по реакции



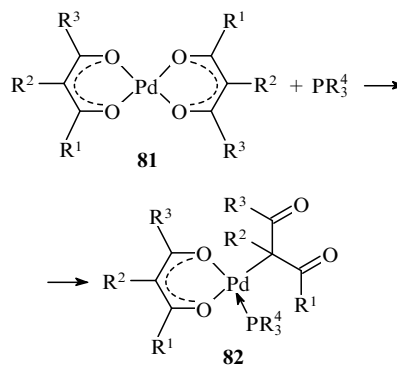
Впоследствии¹²⁸ для синтеза комплекса **78** ($\text{R}^1 = \text{Bu}^t$; $\text{R}^2 = n\text{-C}_3\text{F}_7$) использовали ацетат ртути(II). Строение полученного комплекса изучено методами спектроскопии ЯМР¹H и масс-спектрометрии: показано наличие кето-енольной таутомерии (ацетон, -60 – 40°C).

Соединения **80** получены с выходами 46–100% (см.¹³⁵) в результате следующего превращения:



Другие комплексы со структурой соединения **16** обсуж-даются в обзорах^{16–18, 136}. Описаны комплексы со струк-турой хелата **18**.^{17, 18, 137}

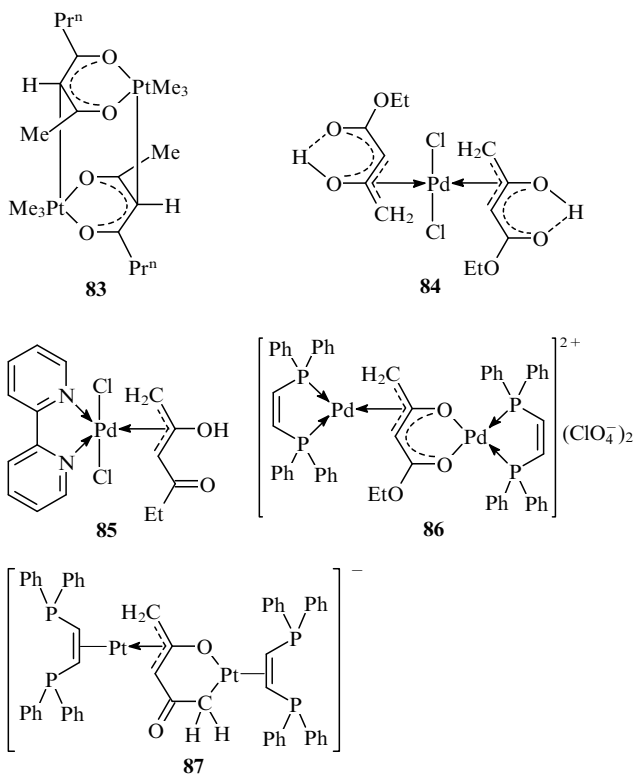
Общий метод синтеза комплексов со структурой хелата **23** основан на взаимодействии β-дикетонатов **8** ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Au}$) с органическими аминами и фосфинами.^{2, 3, 17, 18, 138, 139} Особенно детально этот синтез изучен на примере превраще-ния дикетоната палладия **81** в комплекс **82**.^{139–144}



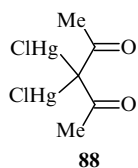
$\text{R}^1\text{--R}^4 = \text{H}, \text{Alk}, \text{Ar}.$

М—С-Координированный β-дикетонатный фрагмент вход-ит в состав трехъядерных комплексов $\text{M}[\text{PtCl}(\text{acac})(\text{acac-C}^3)]_2$, где $\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Pd}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Cd}^{\text{II}}, \text{VO}$ и UO_2 .^{17, 18}

Экспериментально подтверждены и другие возможные типы координации β-дикетонатных лигандов:^{16–18, 124} С—О-координация, как в хелате **22**, $\eta^2(\text{C}, \text{C}')$ - и $\mu^1(\text{C})$ -координация в комплексе **83**, η -аллильная — в комплексах **84** и **85**, $\eta^3(\text{O}, \text{O}')$ -мостиковая — в комплексе **86** и $\eta^3(\text{C}, \text{O})$ -мостиковая — в комплексе **87**.



Описано и структурно охарактеризовано¹⁴⁵ биядерное соединение **88** с С—М-координацией, как в структуре **19**.



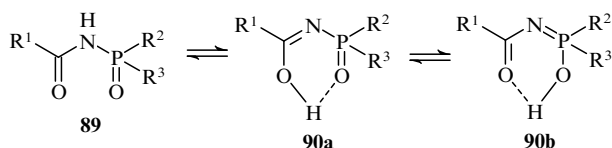
Соединение **88** является единственным примером биядерного С-координированного комплекса β-дикетона.

III. Модифицированные β-дикетонаты

Модифицирование β-дикетонных лигандов осуществляют посредством изменения фрагмента C—C—C или замены атомов кислорода на N-, P-, S- и Se-донорные центры. Это приводит к разнообразным амбидентным лигандным системам. За последние десять лет исследованы N,P-содержащие аналоги β-дикетонатов и их халькогензамещенные производные **3** (A = CR, D = PR¹R²; X, Y = O, S).

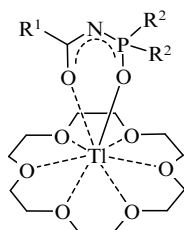
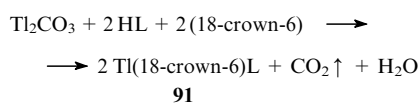
1. N,P-Замещенные β-дикетонаты

Одними из потенциальных полидентатных лигандов с N,O-донорными центрами являются карбациламидофосфаты (CAPH) **3** (A = CR, D = PR², X = Y = O), которые стали весьма доступными благодаря фосфазо-реакции, разработанной академиком А.В.Кирсановым с сотр.¹⁴⁶ Будучи слабыми NH- (соединение **89**) или OH-кислотами (соединение **90**), CAPH могут, подобно β-дикетонам, входить в состав координационной сферы металла как в депротонированной, так и в нейтральной форме.¹⁴⁷



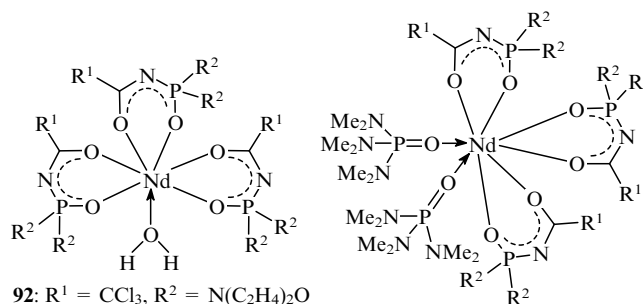
R¹, R², R³ = Alk, Ar, Het.

Для комплексов CAPH, так же как и для β-дикетонатов, наиболее распространена структура **4** (A = CR, D = PR¹R², X = Y = O). Такое строение имеет комплекс таллия **91**, полученный в результате следующего превращения (для ограничения способности комплексных соединений Tl⁺ к ди- и полимеризации использовали краун-эфир).¹⁴⁸

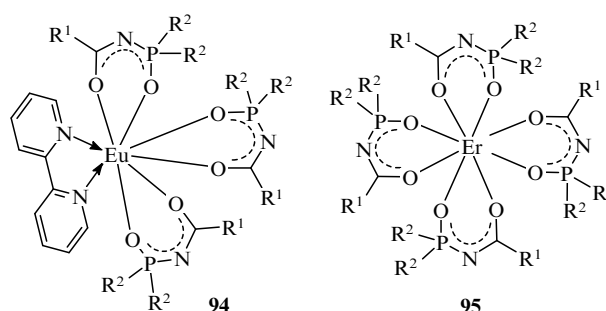


Особенно широко подобные структуры представлены в ряду комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ).

В большинстве комплексных соединений CAPH, находящихся в ацидоформе, с лантанидами реализуется O,O'-бидентатная координация (структуры хелатов **4**, **8**). Она доказана методом PCA¹⁴⁷ для комплексов неодиима **92** и **93**.

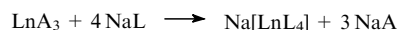


Получены и структурно охарактеризованы комплексы с CAPH-лигандами состава LnL₃·Q, например **94** (R¹ = CCl₃; R² = N(C₂H₄)₂O, OPh, OMe; Q — α,α'-бипиридил- или 1,10-фенантролин).^{149, 150}



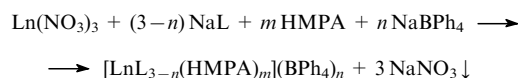
В анионном комплексном соединении эрбия **95** лиганды координированы также бидентатно-циклически через атом кислорода фосфорильной и карбонильной групп.^{151–153}

Однороднолигандные анионные тетракомплексы M[LnL₄] с CAPH-лигандами эфирного типа состава синтезированы из метанольных растворов реакцией¹⁵¹



A = Cl[−], NO₃[−].

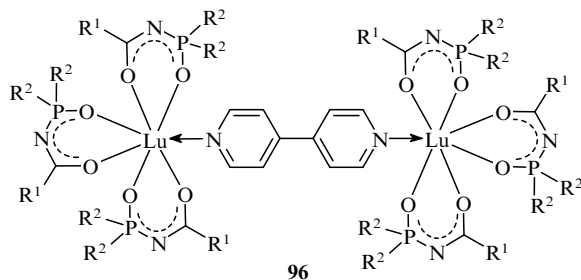
Разнолигандные катионные комплексы лантанидов получены реакцией обмена металлами (см.^{2,3}) из натриевой соли N,N'-тетраэтил-N''-трихлорацетилфосфортриамида (NaL):¹⁵⁴



m = 2, 4; n = 1, 2.

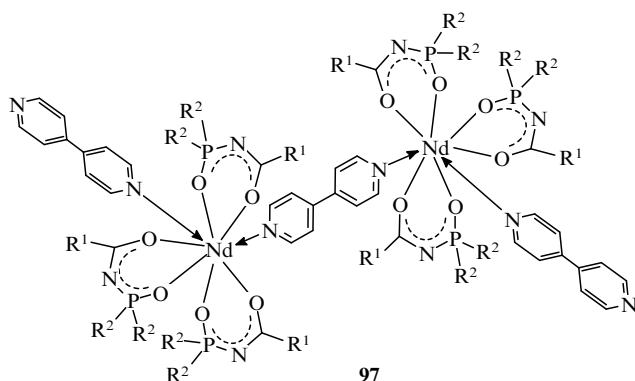
Синтез проводили в изопропиловом спирте в присутствии дегидратирующего агента — ортоэтилформиата. По данным электронной спектроскопии координационный полиэдр имеет вид искаженного октаэдра.

Направленный синтез биядерных комплексов лантанидов успешно протекает при использовании в качестве структурных элементов координационно ненасыщенных трискомплексов и потенциальных мостиковых лигандов. Например, в случае γ,γ'-бипиридила получены соединения типа (CAPH)₃Ln(γ,γ'-bipy)Ln(CAPH)₃ (**96**),¹⁵⁵ в которых осуществляется гептакоординация центрального атома с O,O'-хелатным связыванием лиганда (структура **4**).



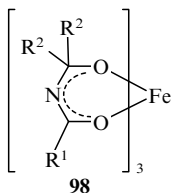
$R^1 = \text{CCl}_3$, $R^2 = \text{OMe}$.

Влияние природы центрального атома лантанида на состав и строение его комплексов с рассматриваемыми лигандами продемонстрировано на примере соединения $\text{Nd}_2(\text{CPh})_6(\gamma, \gamma'\text{-bipy})_3$ (**97**).¹⁴⁷ В этом случае для неодима реализуется октакоординация.



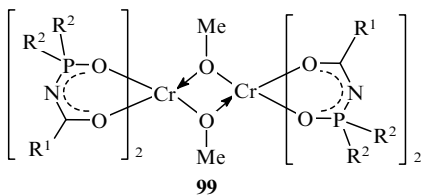
$R^1 = \text{CCl}_3$, $R^2 = \text{NEt}_2$.

Структура хелата **4** (или **8**) характерна и для комплексов CAPH с переходными металлами, например комплекса с железом(III) (**98**) (см.¹⁵⁶).



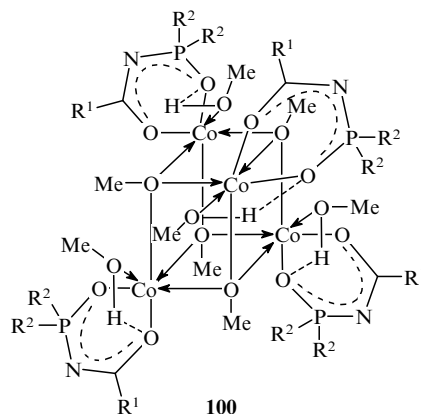
$R^1 = \text{CCl}_3$, $R^2 = \text{NEt}_2$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}$.

Для подобных соединений известны не только мономерные (**98**), но также би- и олигодерные структуры. Олигомеризация координационных полиэдров может осуществляться за счет участия в координации с металлом простых фрагментов, например алкоксигрупп. Так, в структуре димерного комплекса хрома(III) (**99**) депротонированные CAPH-лиганды координированы бидентатно-циклическим способом, а мостиковые функции выполняют две алкоксильные группы.¹⁵⁷



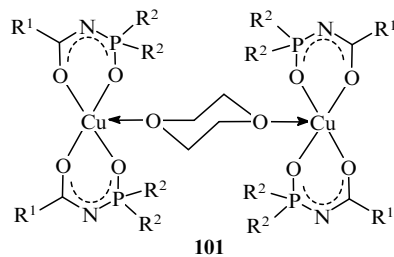
$R^1 = \text{CCl}_3$, $R^2 = \text{OMe}$.

Комплексы кобальта и никеля кристаллизуются в виде тетрамеров **100** состава $\text{Me}_4\text{L}_4(\text{OMe})_4(\text{HOMe})_4$, в которых тетрамерный каркас образован четырьмя атомами Co и четырьмя атомами O метоксигрупп (см.¹⁴⁷).

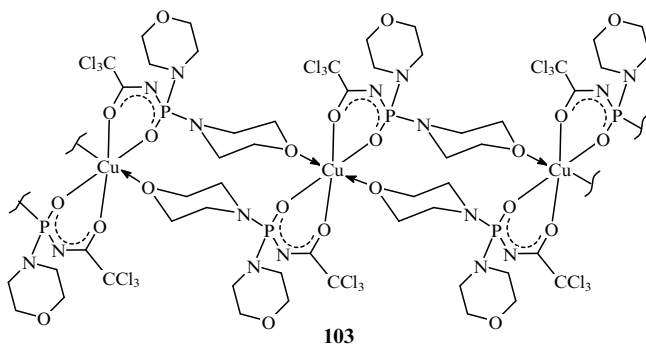
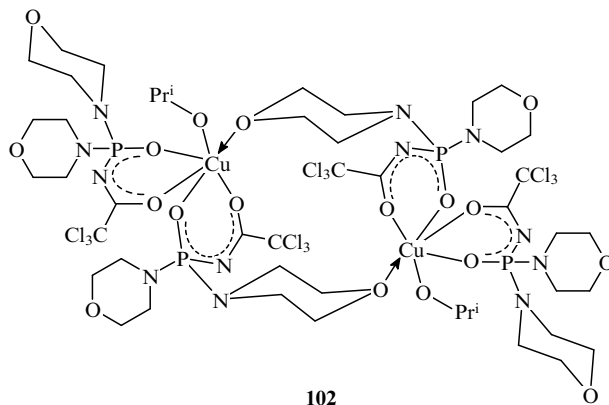


$R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{NEt}_2$.

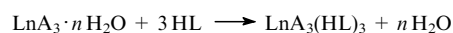
В качестве мостиков могут выступать также молекулы диоксана и морфолиновые заместители; при этом образуются димерные комплексы меди(II) **101** и **102**, а также полимерные комплексы **103**.¹⁵⁸



$R^1 = \text{CCl}_3$, $R^2 = \text{NEt}_2$.

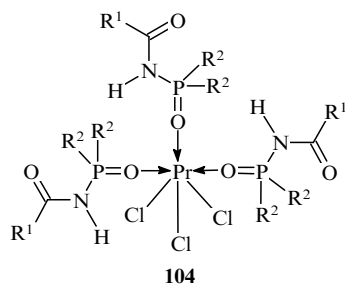


В комплексах нейтральных CAPH с лантанидами лиганд монодентатно координируется через атом кислорода фосфорильной группы (подобно структуре **6**). Такие соединения получают непосредственным взаимодействием лигандов (HL = CAPH) с солями PЗЭ.¹⁵⁹



A = Cl⁻, NO₃⁻.

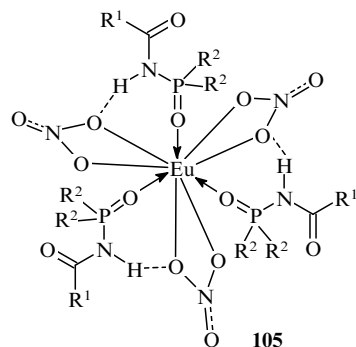
Для комплекса PrCl₃(HL)₃ выделен *фаци*-изомер **104**, строение которого доказано методом PCA.¹⁶⁰



104

R¹ = CCl₃, R² = NEt₂.

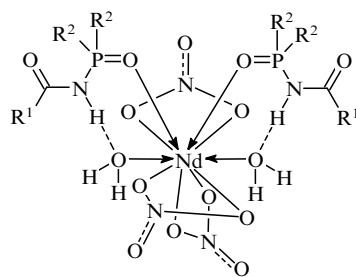
Нитратные группы в соединении Eu(NO₃)₃(HL)₃ (**105**), которое по структуре подобно комплексу **6**, благодаря ориентирующему действию внутримолекулярных водородных связей располагаются в трех взаимно перпендикулярных плоскостях.^{161, 162}



105

R¹ = CCl₃, R² = NEt₂.

Синтез комплекса Nd(NO₃)₃(HL)₂(H₂O)₂ (**106**) можно рассматривать как пример супрамолекулярной самоорганизации,^{163, 164} движущей силой которой является образование водородных связей с участием протона группы NH (см. ¹⁶⁵).

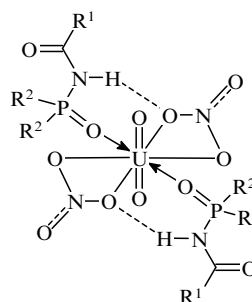


106

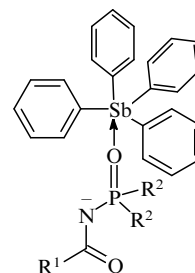
R¹ = CCl₃, R² = N(C₂H₅)₂O.

Супрамолекулярная самоорганизация, характерная для комплексов нейтральных CAPH (структура **6**), проявляется в координационных соединениях уранила UO₂(NO₃)₂(HL)₂ (**107**), в которых координационный полиэдр имеет вид гексагональной бипирамиды. При этом экваториальные атомы

кислорода располагаются в практически идеальной плоскости (см. ¹⁶⁶).



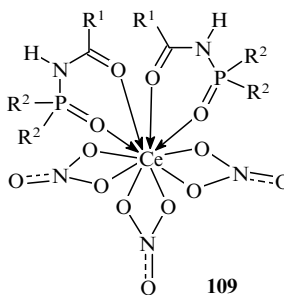
107: R¹ = CCl₃, R² = NEt₂



108: R¹ = CCl₃, R² = OMe

Монодентатная координация с участием атома кислорода фосфорильной группы установлена методом PCA и для комплекса сурьмы **108**.¹⁴⁷

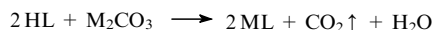
Для координационного соединения Ce(NO₃)₃(HL)₂ (**109**) впервые зафиксирована бидентатно-циклическая координация CAPH в нейтральной форме (такая, как в хелате **10**), которая осуществляется через атомы кислорода фосфорильной и карбонильной групп.¹⁶⁷



109

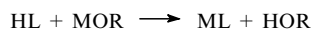
Среди координационных соединений CAPH достаточно широко представлены структуры с тридентатно связанными лигандами, подобные хелату **11**. К ним относятся и комплексы металлов главной подгруппы группы I Периодической системы элементов.

Соединения щелочных металлов-комплексобразователей с некоторыми CAPH можно синтезировать с высокими выходами непосредственным взаимодействием лигандов и солей металлов в водно-спиртовых растворах, например:¹⁴⁷

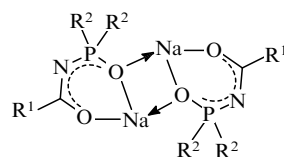


M = Na, K, Rb, Cs.

Комплексы металлов с CAPH получают также реакцией лигандов с алкоголятами металлов-комплексобразователей в спиртовых средах.^{168–174}



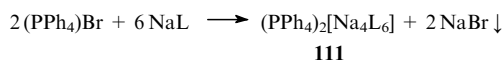
Натриевый и таллиевый комплексы состава M₂L₂ кристаллизуются в виде centrosymmetrical димеров **110**,¹⁴⁷ образованных при участии мостиковых атомов кислорода фосфорильных групп (координация как в хелате **11**).



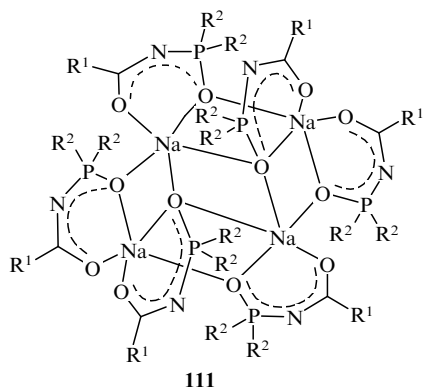
110

R¹ = CCl₃, R² = OMe.

Склонность CAPH к образованию ассоциатов продемонстрирована на примере синтеза анионного комплекса $(\text{PPh}_4)_2[\text{Na}_4\text{L}_6]$ (**111**),¹⁴⁷ который проводили в абсолютном ацетонитриле.

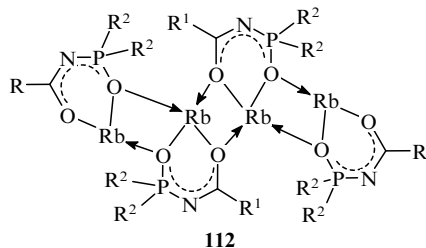


Соединение **111** содержит два катиона тетрафенилфосфония и анион $[\text{Na}_4\text{L}_6]^{2-}$. Комплексный анион построен из четырех ионов натрия, которые связаны друг с другом за счет би- и тридентатно-мостиковых атомов кислорода фосфорильных групп ацидолигандов (координация, как в хелате **12**).



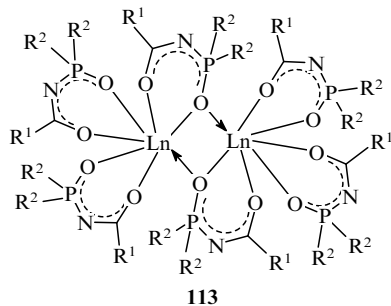
$\text{R}^1 = \text{CCl}_3$, $\text{R}^2 = \text{OMe}$.

В элементарной ячейке комплекса Rb_4L_4 (**112**) располагаются четыре иона Rb^+ , связанные друг с другом мостиковыми атомами кислорода фосфорильных и карбонильных групп (см.¹⁴⁷), т.е. реализуется такая же координация, как в хелате **11**.

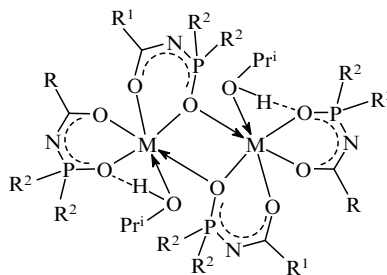


112: $\text{R}^1 = \text{CCl}_3$, $\text{R}^2 = \text{OMe}$.

Структуры со смешанной координацией лигандов, подобные хелатам **4** (или **8**) и **11**, характерны^{147, 173} и для комплексов лантанидов **113**, а также для комплексов кобальта(II) и никеля(II) **114**.^{175, 176}

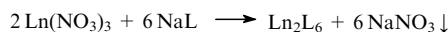


$\text{R}^1 = \text{CCl}_3$, $\text{R}^2 = \text{NEt}_2$.



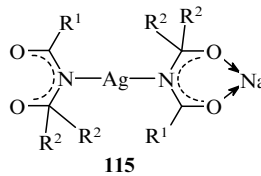
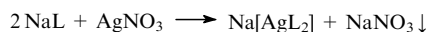
$\text{R}^1 = \text{CCl}_3$, $\text{R}^2 = \text{OMe}$; $\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} .

Комплексы **113** получали следующим образом:



$\text{Ln} = \text{La}$, $\text{Ce} - \text{Nd}$, $\text{Sm} - \text{Yb}$, Y .

До сих пор известен только один комплекс CAPH, координация лиганда в котором подобна наблюдаемой в соединении **16**. Его строение доказано методом PCA. Такое строение характерно для комплекса серебра $\text{Na}[\text{AgL}_2]$ (**115**), полученного реакцией обмена металлами из ацетонитрильных растворов.¹⁴⁷

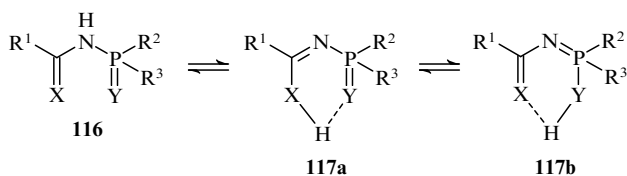


115: $\text{R}^1 = \text{CCl}_3$, $\text{R}^2 = \text{OMe}$.

Координацию CAPH в этом случае можно сопоставить с C-координацией β -дикетонатов, такой как, например, в соединении **78**.^{2, 3}

2. Металлокомплексы N,P-производных тио- и бистиддикетонатов

Лигандные системы и комплексные соединения, в координационную сферу которых в качестве лигандов входят структурные аналоги β -дикетонатов, содержащие фрагмент XCNPY ($\text{X} = \text{S}$, $\text{Y} = \text{O}$; $\text{X} = \text{O}$, $\text{Y} = \text{S}$; $\text{X} = \text{Y} = \text{S}$; $\text{X} = \text{O}$, $\text{Y} = \text{Se}$; $\text{X} = \text{Se}$, $\text{Y} = \text{O}$) (**116**, **117**), достаточно подробно описаны в обзорах^{177, 178}.

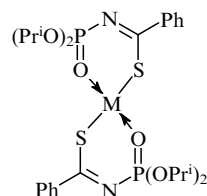


$\text{X}, \text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$; $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{Alk}, \text{Ar}, \text{Het}$.

В металлокомплексах **116**, **117** реализуются преимущественно классические для β -дикетонатов (внутрикомплексных соединений **8**) структуры **4** ($\text{A} = \text{CR}$; $\text{D} = \text{PR}^1\text{R}^2$; $\text{X}, \text{Y} = \text{O}, \text{S}$). Они доказаны методом PCA для комплексов **118**–**126**, которые будут описаны ниже.

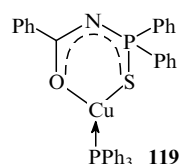
Синтез и строение ВКС меди и свинца состава ML_2 (**118**) с *N*-диизопропокси-фосфорилтиобензамидом (координационный узел MO_2S_2), характеризующихся плоскостной и тетраэдрической координацией центрального атома соответственно, подробно обсуждены в работах^{179, 180}. Комплексы Cu^{2+} получали из малахита (основного карбоната меди) в растворах *N*-(тио)фосфорилированных тиаминов с после-

дующим переосаждением из бензола гексаном. Соединения Pb^{2+} синтезировали взаимодействием водно-спиртовых растворов солей лигандов с щелочными металлами и солей либо оксидов свинца.



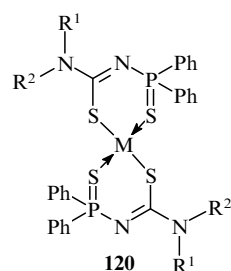
118: M = Cu, Pb

Бидентатная O,S-координация установлена и для хелата одновалентной меди 119 (см. ¹⁸¹).



119

В ряде работ исследованы комплексные соединения, содержащие координационный узел MS_4 (структура 4: A = CR, D = PR_2 , X = Y = S). Синтезы ВКС кобальта, никеля и палладия с S-донорными лигандами типа $R^1C(S)NHP(S)R_2^2$ впервые описаны еще в 1969 г.¹⁸² Выводы о строении полученных соединений 120 были сделаны на основании данных ИК-спектроскопии и магнетохимии (плоско-квадратное окружение Ni^{2+} , Pd^{2+} и тетраэдрическое окружение Co^{2+}).

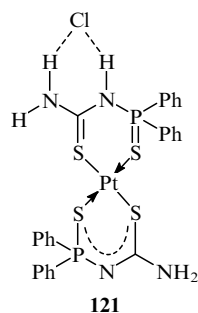


120

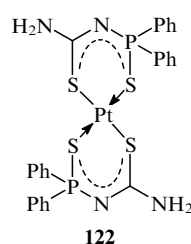
$R^1 = Ph$, $R^2 = H$; $R^1 = R^2 = Et$; M = Co, Ni, Pd.

Позднее авторы работы ¹⁸³ представили данные о структуре аналогичного комплекса никеля с N-(дифенилтиофосфорил)метилтиомочевинной (120, M = Ni).

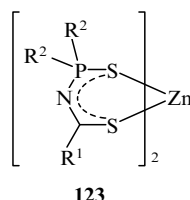
Подчеркнем, что реакция хлорида платины(II) с дифенилтиофосфорилтиомочевинной в CH_2Cl_2 приводит к образованию комплекса 121, в состав координационной сферы которого входят бидентатно-циклически координированные как депротонированный (структуры 4, 8), так и нейтральный (структура 10) лиганды. Продуктом обменной реакции хлоридов платины(II) и цинка(II) с калиевой солью лиганда являются традиционные ВКС плоско-квадратного (122) и тетраэдрического (123) строения соответственно.¹⁸¹



121

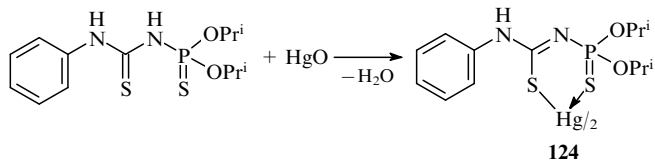


122



123

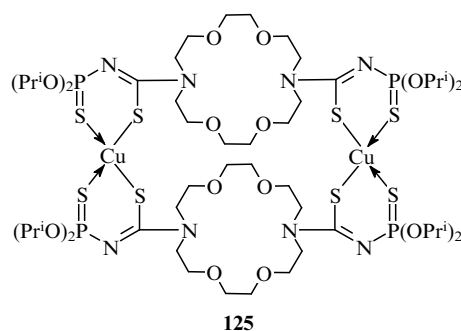
Взаимодействие N-(диизопропоксиофосфорил)тио-бензамида с оксидом ртути в органических растворителях приводит к образованию ВКС ртути 124.¹⁸⁴



124

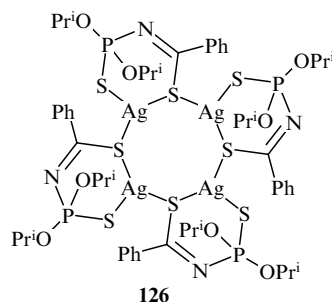
Центральный атом ртути в комплексе 124 находится в искаженно-тетраэдрическом окружении.

На основании результатов исследований биядерных комплексов меди (125) методами спектроскопии ЭПР и электронной спектроскопии предложены их структуры; кроме того, изучены электрохимические свойства этих соединений.^{185, 186}



125

Описан способ получения и выполнено рентгеноструктурное исследование тетрамерного комплекса Ag(I) 126, в котором лиганды координированы так же, как в структуре 11.¹⁸⁷

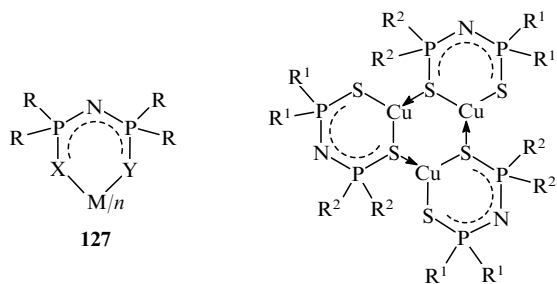


126

Формирование этой тетрамерной структуры обусловлено наличием свободных электронных пар донорных атомов серы в моноядерных комплексах, например в ВКС 121 – 123. Подобная ситуация весьма характерна и для классических β-дикетонатов.^{21, 188}

3. Координационные соединения N,P,P-производных β-дикетонатов и их халькогенсодержащих аналогов

Как и рассмотренные в предыдущих разделах координационные соединения, комплексы азобисфосфорсодержащих аналогов β-дикетонатов (их таутомерные формы соответствуют структурам 89 – 91, 116, 117) представлены в большинстве случаев ВКС со структурой 4 (A = D = PR_2 ; X = O, Y = S, Se; X = S, Y = S, Se).^{189–199} Структуры 127 реализуются для шестичленных металлхелатов индия,¹⁸⁹ палладия,^{190, 195} платины,¹⁹⁰ цинка,¹⁹⁰ кадмия.¹⁹⁰

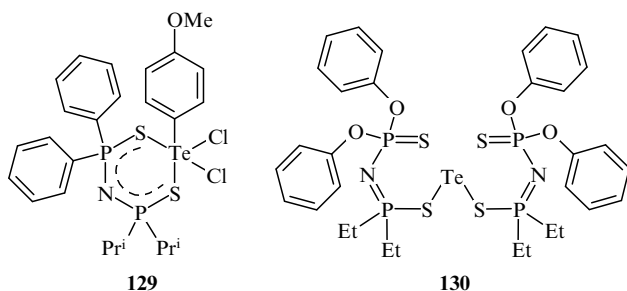
128: R¹ = Pr¹; R² = Pr¹, Ph, OPh

Особенно интересно то обстоятельство, что комплексы индия¹⁸⁹ и палладия¹⁹⁴ были получены непосредственно из соответствующих нульвалентных металлов (подобные синтетические методы широко используются в современной координационной химии^{2,3}).

Для комплексов указанных лигандов известны и другие способы координации. Например, для комплексов платины, наряду с такой координацией, как в хелате **4** (127: X = O, Y = S), реализуется структура с монодентатно S-координированным атомом металла.¹⁹⁵ Подобное строение имеет и комплекс золота,¹⁹⁵ что (с учетом мягкости указанных металлов) оправдано с позиций принципа ЖМКО Пирсона.^{2,3,125,126}

В тримерных комплексах меди, синтезированных из соединения **3** (A = D = PR₂, X = Y = S) и CuCl₂ в метаноле, по данным PCA реализуется структура **128** (см.¹⁹⁶) с такой же координацией металла, как в хелате **11**.

В связи с изучением проблемы конкурентного реагирования лигандов **3** представляют интерес комплексы теллура.^{197,198} Описаны не только комплексы теллура со стандартной^{20–24} для ВКС координацией лиганда, как в хелатах **127** (M = Te; X = S; Y = Se; n = 2) и **129**, но и с монодентатным лигандом, который связан через S-донорный центр, находящийся при атоме фосфора. Подобная координация лигандов реализуется в структуре **4** (A = D = PR₂; X = Y = S).



Комплекс **129** интересен тем, что в нем, по данным PCA, центральный атом теллура является пентакоординированным, тогда как в комплексе **130** тот же комплексообразователь имеет координационное число, равное двум.

В заключение отметим, что представленный в этом разделе материал может быть существенно дополнен сведениями, приведенными в недавно опубликованной статье¹⁹⁸.

IV. Заключение

При написании настоящего обзора не ставилась цель охватить все возможные способы получения различных металлокомплексных структур β-дикетонатов и их аналогов. Так, мы не рассматривали координационные соединения моно- и дизамещенных азотистых аналогов β-дикетонатов — β-аминовинилкетон (1: A = E = D = CR¹; X = O; Y = NR²) и β-аминовинилиминов (1: A = E = D = CR¹; X = Y = NR²),

которые изучены достаточно подробно (см., например, исчерпывающий обзор¹¹). Все описанные в нем комплексы представляют собой ВКС и имеют такую же координацию, как в хелате **2** (A = E = D = CR¹; X = O, NR²; Y = NR²). Вместе с тем с учетом данных работ^{10,200}, свидетельствующих о различных способах координации оснований Шиффа в металлохелатах (бидентатное N,O-циклическое связывание анионной формы лиганда) и в молекулярных комплексах (O-монодентатная координация нейтральной лигандной системы), следует ожидать образования комплексов различных типов и для β-аминовинилкетон и β-аминовинилиминов.

Подобная ситуация характерна для достаточно хорошо известных металлохелатов моно- и дитио-β-дикетонатов (1: A = E = D = CR; X = O, Y = S; X = Y = S)^{2,3} и фосфорсодержащих аналогов β-дикетонатов (1: A = E = CR; D = PR₂; A = D = PR₂, E = CR; X, Y = O, S, Se).¹²

Материал, изложенный в настоящем обзоре, свидетельствует о том, что для ряда β-дикетонатных лигандов возможны различные способы координации. Благодаря этому могут быть синтезированы металлокомплексы разных типов. Надеемся, что дальнейшие исследования позволят получить новые данные о комплексообразовании подобных лигандных систем, которые будут способствовать развитию методов направленного синтеза комплексных соединений с определенными координационными узлами на основе типичных хелатирующих лигандов.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект НШ-945.2003.3).

Литература

1. F.A.Cotton, G.Wilkinson, C.A.Murillo, M.Bochman. *Advances Inorganic Chemistry*. (6th Ed.). Wiley, New York, 1999
2. А.Д.Гарновский, И.С.Васильченко, Д.А.Гарновский. *Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы*. ЛаПо, Ростов-на-Дону, 2000
3. L.M.Blanco, A.D.Garnovskii, D.A.Garnovskii, B.I.Kharisov, M.A.Mendes-Rojas, I.S.Vasilchenko. *Synthetic Coordination and Organometallic Chemistry*. (Eds A.D.Garnovskii, B.I.Kharisov). Marcel Dekker, New York, 2003
4. R.C.Mehrotra, R.Bohra, D.P.Gaur. *Metal β-Diketonates and Allied Derivatives*. Academic Press, London, 1978
5. A.R.Siedle. In *Comprehensive Coordination Chemistry*. Vol 2. (Ed. G.Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, 1987. P. 365
6. D.A.Thornton. *Coord. Chem. Rev.*, **104**, 173 (1990)
7. β-Дикетонаты металлов. Т. 1, 2. (Под ред. Л.И.Мартыненко). Изд-во ДГУ, Владивосток, 1990, 1991
8. Л.И.Мартыненко, Н.П.Кузьмина, А.Н.Григорьев. *Рос. хим. журн.*, **40** (4–5), 110 (1996)
9. D.J.Otway, W.S.Rees Jr. *Coord. Chem. Rev.*, **210**, 279 (2000)
10. А.Д.Гарновский, И.С.Васильченко. *Успехи химии*, **71**, 1064 (2002)
11. L.Bourget-Merle, M.F.Lappert, J.R.Severn. *Chem. Rev.*, **102**, 3031 (2002)
12. Л.Д.Попов, А.А.Швец, В.А.Коган. *Коорд. химия*, **15**, 1299 (1989)
13. P.Bhattacharyya, J.D.Woollins. *Polyhedron*, **14**, 3367 (1995)
14. Е.Г.Ильин, Ю.А.Буслаев. *Рос. хим. журн.*, **40** (4–5), 66 (1996)
15. А.Д.Гарновский, И.Е.Уфлянд, И.С.Васильченко, А.И.Ураев, А.С.Бурлов, А.В.Бичеров, Е.Л.Анпилова, О.Ю.Коршунов. *Рос. хим. журн.*, **48**, 5 (2004)
16. Л.М.Школьников, М.А.Порай-Кошиц. В кн. *Кристаллохимия. Т. 16. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1982. С. 117
17. S.Kawaguchi. *Coord. Chem. Rev.*, **70**, 51 (1986)
18. S.Kawaguchi. In *Variety in Coordination Modes of Ligands in Metal Complexes*. Springer-Verlag, Berlin, 1988

19. А.Д.Гарновский, Д.А.Гарновский, И.С.Васильченко. *Журн. неорг. химии*, **37**, 1474 (1992)
20. А.Д.Гарновский, Д.А.Гарновский, А.С.Бурлов, И.С.Васильченко. *Рос. хим. журн.*, **40** (4–5), 19 (1996)
21. А.Д.Гарновский, Д.А.Гарновский, И.С.Васильченко, А.С.Бурлов, А.П.Садименко, И.Д.Садеков. *Успехи химии*, **66**, 434 (1997)
22. А.Д.Гарновский. *Журн. неорг. химии*, **43**, 1491 (1998)
23. A.D.Garnovskii, A.P.Sadimenko, M.I.Sadimenko, D.A.Garnovskii. *Coord. Chem. Rev.*, **173**, 31 (1998)
24. A.D.Garnovskii, B.I.Kharisov, L.M.Blanco, D.A.Garnovskii, A.S.Burlov, G.I.Bondarenko. *J. Coord. Chem.*, **46**, 365 (1999)
25. *Рос. хим. журн.*, **40** (спецвыпуск), (1996)
26. S.C.Ngo, K.K.Banger, P.J.Toscano, J.T.Welch. *Polyhedron*, **21**, 1289 (2002)
27. I.Boldog, E.B.Rusanov, A.N.Chernega, J.Sieler, K.V.Domasevitch. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 3435 (2001)
28. O.T.H.Le, S.Umetani, M.Matsui. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3835 (1997)
29. C.M.Silvernail, G.Yap, R.D.Sommer, A.L.Rheingold, V.W.Day, J.A.Belot. *Polyhedron*, **20**, 3113 (2001)
30. G.J.Goetz-Grandmont, A.Tayeb, D.Matt, J.-P.Brunette. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **51**, 53 (1995)
31. A.V.Bicherov, B.I.Kharisov, L.M.Blanco, O.Yu.Korshunov, E.L.Koroleva, A.S.Burlov, G.S.Borodkin, V.P.Kurbatov, I.E.Uflyand, A.D.Garnovskii. *J. Coord. Chem.*, **54**, 337 (2001)
32. W.C.du Plessis, T.G.Vosloo, J.C.Swartz. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2507 (1999)
33. В.С.Сергиенко, А.Б.Илюхин, Ю.В.Коваленко, В.Л.Абраменко. *Коорд. химия*, **20**, 842 (1994)
34. В кн. *Руководство по неорганическому синтезу. Т. 5.* (Под ред. Г.М.Брауера). Мир, Москва, 1985. С. 1654
35. A.Bailey, T.S.Corbitt, M.J.Hampden-Smith, E.N.Duesler, T.T.Kodas. *Polyhedron*, **12**, 1785 (1993)
36. D.A.Nieto-Alvarez, F.Jiménez-Cruz, T.Mancilla. *Polyhedron*, **21**, 417 (2002)
37. G.Malandrino, I.L.Fragalà, S.Aime, W.Dastrù, R.Gobetto, C.Benelli. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1509 (1998)
38. K.A.Fleeting, P.O'Brien, D.J.Otway, A.J.P.White, D.J.Williams, A.C.Jones. *Inorg. Chem.*, **38**, 1432 (1999)
39. J.Barberá, A.Eldugue, R.Giménez, F.J.Lahoz, J.A.López, L.A.Oro, J.L.Serrano, B.Villacampa, J.Villalba. *Inorg. Chem.*, **38**, 3085 (1999)
40. D.R.van Staveren, G.A.van Albada, J.G.Haasnoot, H.Kooijman, A.M.Manotti-Lanfredi, P.J.Nieuwenhuizen, A.L.Spek, F.Ugozzoli, T.Weyhermüller, J.Reedijk. *Inorg. Chim. Acta*, **315**, 163 (2001)
41. T.Pechmann, C.D.Brandt, C.Röger, H.Werner. *Angew. Chem.*, **114**, 2398 (2002)
42. J.C.Plakatouras, I.Baxter, M.B.Hursthouse, K.M.A.Malik, J.Mc Aloese, S.R.Drake. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2455 (1994)
43. Г.В.Трембовский, Л.И.Мартыненко, И.А.Муравьева. *Журн. неорг. химии*, **30**, 1163 (1985)
44. А.П.Борисов, Л.А.Петрова, В.Д.Махаев. *Журн. общ. химии*, **62**, 15 (1992)
45. А.П.Борисов, Л.А.Петрова, Т.П.Карпова, В.Д.Махаев. *Журн. неорг. химии*, **41**, 411 (1996)
46. И.Г.Зайцева, Н.П.Кузьмина, Л.И.Мартыненко, В.Д.Махаев, А.П.Борисов. *Журн. неорг. химии*, **43**, 805 (1998)
47. S.R.Drake, S.A.S.Miller, M.B.Hursthouse, K.M.A.Malik. *Polyhedron*, **12**, 1621 (1993)
48. A.Döhring, R.Goddard, P.W.Jolly, C.Krüger, V.P.Polyakov. *Inorg. Chem.*, **36**, 177 (1997)
49. S.J.Slatery, W.D.Bare, D.L.Jameson, K.A.Goldsby. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1347 (1999)
50. K.Karvembu, K.Natarajan. *Polyhedron*, **21**, 219 (2002)
51. K.Karvembu, K.Natarajan. *Polyhedron*, **21**, 1721 (2002)
52. T.Yoshida, T.Suzuki, K.Kanamori, S.Kaizaki. *Inorg. Chem.*, **38**, 1059 (1999)
53. M.A.Bennett, G.Chung, D.C.R.Hockless, H.Neumann, A.C.Willis. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3451 (1999)
54. T.Pechmann, C.D.Brandt, H.Werner. *Angew. Chem.*, **112**, 4069 (2000)
55. T.Hashimoto, A.Endo, N.Nagao, G.P.Satô, K.Natarajan, K.Shimizu. *Inorg. Chem.*, **37**, 5211 (1998)
56. H.Hennig. *Z. Chem.*, **11**, 81 (1971)
57. J.Vicente, M.T.Chicote. *Coord. Chem. Rev.*, **193–195**, 1143 (1999)
58. Н.В.Гэрбэлэу. *Реакции на матрицах*. Штиинца, Кишинев, 1980
59. Н.В.Гэрбэлэу, В.Б.Арион. *Темплатный синтез макроциклических соединений*. Штиинца, Кишинев, 1990
60. N.V.Gerbeleu, V.B.Arion, J.Burgess. *Template Synthesis of Macrocyclic Compounds*. Wiley-VCH, Weinheim, 1999
61. D.S.Black. In *Comprehensive Coordination Chemistry. Vol. 2.* (Ed. G.Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, 1987. P. 415
62. E.C.Constable. *Metal and Ligand Reactivity. An Introduction to the Organic Chemistry Metal Complexes*. VCH, Weinheim, 1995
63. A.J.L.Pombeiro, V.Yu.Kukushkin. In *Comprehensive Coordination Chemistry II. Vol. 1.* (Eds J.A.McCleverty, T.J.Meyer). Elsevier, Oxford, 2003. P. 585
64. S.A.Samath, N.Raman, K.Jeyasubramanian, S.K.Pamalingam. *Polyhedron*, **11**, 33 (1992)
65. B.-Q.Ma, S.Gao, T.Yi, G.-X.Xu. *Polyhedron*, **20**, 1255 (2001)
66. C.Grünwald, M.Laubender, J.Wolt, H.Werner. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 833 (1998)
67. I.Yeltsov, V.Ovcharenko, V.Ikorskii, G.Romanenko, S.Vasilevsky. *Polyhedron*, **20**, 1215 (2001)
68. A.Rajca, S.Rajca, J.Wongsriratanakul, C.R.Ross II. *Polyhedron*, **20**, 1669 (2001)
69. J.Powell, M.J.Horvath, A.Lough, A.Phillips, J.Brunet. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 637 (1998)
70. C.Pettinari, F.Marchetti, A.Cingolani, D.Leonesi, S.Trojanov, A.Drozdo. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1555 (1999)
71. H.O.Davies, J.J.Brooks, A.C.Jones, T.J.Leedham, J.F.Bickley, A.Steiner, P.O'Brien, A.J.P.White, D.J.Williams. *Polyhedron*, **20**, 2397 (2001)
72. В.В.Скопенко, А.В.Гарновский, В.Н.Коккозей, А.С.Кужаров, Г.Гохон-Зоррилла, А.С.Бурлов, О.Ю.Васильева, В.А.Павленко, Б.И.Харисов, Б.М.Херц, Л.М.Бланко, Д.А.Гарновский. *Прямой синтез координационных соединений*. (Под ред. В.В.Скопенко). Вентури, Киев, 1997
73. A.D.Garnovskii, B.I.Kharisov, V.V.Scopenko, L.M.Blanco, B.M.Jerez, V.N.Kokozay, A.S.Kuzharov, D.A.Garnovskii, O.Yu.Vassilyeva, A.S.Burlov, V.A.Pavlenko. *Direct Synthesis of Coordination and Organometallic Compounds*. (Eds A.D.Garnovskii, B.I.Kharisov). Elsevier, Amsterdam, 1999
74. R.-N.Yang, D.-M.Wang, Y.-G.Liu, D.-M.Jin. *Polyhedron*, **20**, 585 (2001)
75. Е.А.Мазуренко. Дис. д-ра хим. наук. ИОНХ АН УССР, Киев, 1987
76. А.Д.Гарновский, Б.И.Харисов, Г.Гохон-Зоррилла, Д.А.Гарновский. *Успехи химии*, **64**, 215 (1995)
77. А.Д.Гарновский, Б.И.Харисов, Г.Гохон-Зоррилла, Д.А.Гарновский, А.С.Бурлов. *Коорд. химия*, **23**, 243 (1997)
78. B.I.Kharisov, A.D.Garnovskii, L.M.Blanco, A.S.Burlov, A.García-Luna. *J. Coord. Chem.*, **49**, 113 (1999)
79. A.D.Garnovskii, L.M.Blanco, B.I.Kharisov, D.A.Garnovskii, A.S.Burlov. *J. Coord. Chem.*, **48**, 219 (1999)
80. A.P.Purdy, A.D.Berry, R.T.Holm, M.Fatemi, D.K.Galskill. *Inorg. Chem.*, **28**, 2799 (1989)
81. J.Grobe, M.Kein, B.Schneider. *Z. Naturforsch., B*, **35**, 428 (1980)
82. А.П.Томилов, И.Н.Черных, Ю.М.Каргин. *Электрохимия элементоорганических соединений. Элементы I, II, III групп Периодической системы и переходные металлы*. Наука, Москва, 1985
83. J.Grobe. In *Electrochemical Synthesis*. (Ed. R.D.Little). Marcel Dekker, New York, 1991
84. D.G.Tuck. In *Molecular Electrochemistry in Inorganic, Bioinorganic and Organometallic Compounds*. Kluwer Academic, Dordrecht, 1993. P. 15

85. Н.Н.Костюк, В.Л.Широкий, И.И.Винокуров, Н.А.Майер. *Журн. общ. химии*, **64**, 1432 (1994)
86. Н.Н.Костюк, Т.А.Колевич, В.Л.Широкий, Д.С.Умрейко. *Коорд. химия*, **15**, 1704 (1989)
87. Н.Н.Костюк, В.Л.Широкий, Т.А.Дик, Н.Н.Винокуров, Д.С.Умрейко. *Коорд. химия*, **17**, 1573 (1991)
88. Н.Н.Костюк, В.Л.Широкий, И.И.Винокуров, Н.А.Майер. *Журн. неорг. химии*, **37**, 68 (1992)
89. M.A.Méndez-Rojas, F.Cordova-Lozano, G.Gojon-Zorrilla, E.González-Vergana, M.A.Quiroz. *Polyhedron*, **18**, 2651 (1999)
90. А.С.Кужаров, В.В.Сучков, Л.А.Комарчук. *Журн. физ. химии*, **57**, 1748 (1983)
91. A.Dhammani, R.Bohra, R.C.Mehrotra. *Polyhedron*, **17**, 163 (1998)
92. H.-Y.Shen, D.-Z.Liao, Z.-H.Jiang, S.-P.Yan, B.-W.Sun, G.-L.Wang, X.-K.Yao, H.-G.Wang. *Polyhedron*, **17**, 1953 (1998)
93. X.-F.Chen, S.-H.Liu, C.-Y.Duan, Y.-H.Xu, X.-Z.You, J.Ma, N.-B.Min. *Polyhedron*, **17**, 1883 (1998)
94. M.A.Ersteruelas, F.J.Lahoz, M.Martin, A.Martinez, L.A.Oro, A.C.Puerta, P.Valerga. *J. Organomet. Chem.*, **577**, 265 (1999)
95. W.Simanko, K.Mereiter, R.Schmid, K.Kirchner, A.M.Trzeciak, J.J.Ziolkowski. *J. Organomet. Chem.*, **602**, 59 (2000)
96. I.Romade, O.Kahn, Y.Jeannin, F.Robert. *Inorg. Chem.*, **36**, 930 (1997)
97. А.С.Алиханян, И.П.Маркелова, Н.П.Кузьмина, А.Глейз, М.Хульве, Г.Л.Санз, И.Л.Еременко. *Журн. неорг. химии*, **44**, 969 (1999)
98. Н.П.Кузьмина, А.Ю.Рогачев, Ф.М.Спиридонов, Е.М.Дедловская, В.А.Кецко, А.Глейз, Дж.Батистон. *Журн. неорг. химии*, **45**, 1468 (2000)
99. А.Д.Гарновский, А.П.Садименко, А.И.Ураев, И.С.Васильченко, Д.А.Гарновский. *Коорд. химия*, **26**, 334 (2000)
100. A.D.Garnovskii, V.I.Kharisov, L.M.Blanco, A.B.Sadimenko, A.I.Uraev, I.S.Vasilchenko, D.A.Garnovskii. *J. Coord. Chem.*, **55**, 1119 (2002)
101. М.В.Рязанов, С.И.Троянов, И.П.Маркелова, А.С.Алиханян, Н.П.Кузьмина. *Журн. неорг. химии*, **46**, 256 (2001)
102. Н.П.Кузьмина, М.В.Рязанов, В.А.Кецко, А.Н.Глейз. *Журн. неорг. химии*, **47**, 30 (2002)
103. N.Kuzmina, M.Ryazanov, I.Markelova, A.Alihanan, A.N.Gleizes. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **701** (2001)
104. S.Koda, S.Ooi, H.Kuroya, Y.Nakamura, S.Kawaguchi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 280 (1971)
105. Y.Nakamura, K.Isobe, H.Morita, S.Yamazaki, S.Kawaguchi. *Inorg. Chem.*, **11**, 1573 (1972)
106. M.C.Fredette, C.J.L.Lock. *Can. J. Chem.*, **51**, 1116 (1973)
107. M.C.Fredette, C.J.L.Lock. *Can. J. Chem.*, **53**, 2481 (1975)
108. S.Koda, S.Ooi, H.Koroya, K.Isobe, Y.Nakamura, S.Kawaguchi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1321 (1971)
109. K.Alzenhoter, T.G.Hewitt. *Z. Kristallogr.*, **134**, 54 (1971)
110. R.E.Cramer, S.W.Cramer, K.F.Cramer, M.A.Chudyk, K.Seff. *Inorg. Chem.*, **16**, 219 (1977)
111. W.S.Rees, M.W.Carris, W.Hesse. *Inorg. Chem.*, **30**, 4479 (1991)
112. V.-C.Arunasalam, S.R.Drake, M.B.Hursthouse, K.M.A.Malik, S.A.S.Miller, D.M.P.Mingos. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2435 (1996)
113. A.A.Drozdov, S.I.Troyanov. *Polyhedron*, **11**, 2877 (1992)
114. Н.П.Кузьмина, А.А.Дроздов, Т.В.Золотова, Г.Н.Куприянова, Ф.П.Писаревский, Ю.Т.Стручков. *Коорд. химия*, **20**, 743 (1994)
115. A.A.Drozdov, A.Pozhitkov, S.I.Troyanov, A.P.Pisarevsky. *Polyhedron*, **15**, 1731 (1996)
116. A.A.Drozdov, S.I.Troyanov, A.P.Pisarevsky, Yu.T.Struchkov. *Polyhedron*, **13**, 1445 (1994)
117. A.A.Drozdov, S.I.Troyanov, A.P.Pisarevsky, Yu.T.Struchkov. *Polyhedron*, **13**, 2459 (1994)
118. N.Novnianian, J.Gallo, P.Miele. *Polyhedron*, **14**, 297 (1995)
119. Л.И.Мартыненко, Н.П.Кузьмина, А.Н.Григорьев. *Коорд. химия*, **21**, 515 (1995)
120. C.Pettinari, F.Marchetti, A.Drozdov. In *Comprehensive Coordination Chemistry II. Vol. 1*. (Ed. A.B.P.Lever). Elsevier, Pergamon Press, Oxford, 2003. P. 97
121. R.Castro, M.L.Durán, J.A.Garsía-Vázquez, J.Romero, A.Sousa, A.Castiñeiras, W.Hiller, J.Strähle. *Polyhedron*, **11**, 1195 (1992)
122. S.Parola, R.Papiernik, L.G.Hubert-Pfalzgraf, C.Bois. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 737 (1998)
123. S.R.Breeze, S.Wang, J.E.Greedan, N.P.Raju. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2327 (1998)
124. В.Н.Пешкова, Н.В.Мельчакова. *β-Дикетоны*. Наука, Москва, 1986
125. R.G.Pearson. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963)
126. А.Д.Гарновский, А.П.Садименко, О.А.Осипов, Г.В.Цинцадзе. *Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии*. Изд-во Ростовск. ун-та, Ростов-на-Дону, 1986
127. R.Allmann, K.Flatau, H.Musso. *Chem. Ber.*, **105**, 3067 (1972)
128. R.H.Fish. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6664 (1974)
129. R.Allmann, H.Musso. *Chem. Ber.*, **106**, 3001 (1973)
130. L.E.McCandlish, J.W.Macklin. *J. Organomet. Chem.*, **99**, 31 (1975)
131. Л.Г.Кузьмина. *Коорд. химия*, **20**, 540 (1994)
132. Л.Г.Кузьмина. *Коорд. химия*, **20**, 547 (1994)
133. Л.Г.Кузьмина. *Коорд. химия*, **20**, 633 (1994)
134. Л.Г.Кузьмина. *Коорд. химия*, **21**, 374 (1995)
135. К.И.Грандберг, Л.Г.Кузьмина, Е.И.Смыслова, А.И.Зинин, Д.П.Кутыко, В.П.Дядченко. *Журн. неорг. химии*, **41**, 231 (1996)
136. D.Gibson. *Coord. Chem. Rev.*, **4**, 225 (1969)
137. Z.Kanda, Y.Nakamura, S.Kawaguchi. *Inorg. Chem.*, **17**, 910 (1978)
138. S.Baba, T.Ogura, S.Kawaguchi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 665 (1974)
139. S.Komiya, J.K.Kochi. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3695 (1977)
140. Г.В.Ратовский, О.В.Бурлакова, В.С.Ткач, Ф.К.Шмидт. *Коорд. химия*, **16**, 997 (1990)
141. Л.Б.Белых, Т.В.Дмитриева, С.В.Зинченко, Ф.К.Шмидт. *Коорд. химия*, **21**, 476 (1995)
142. О.В.Тюкалова, Г.В.Ратовский, Л.Б.Белых, Ф.К.Шмидт. *Журн. общ. химии*, **67**, 58 (1997)
143. Л.Б.Белых, Т.В.Дмитриева, Ф.К.Шмидт. *Коорд. химия*, **25**, 528 (1999)
144. Ф.К.Шмидт, Л.Б.Белых, Т.В.Горемыка. *Коорд. химия*, **28**, 98 (2002)
145. L.E.McCandlish, J.W.Macklin. *J. Organomet. Chem.*, **99**, 31 (1975)
146. *Фосфазосоединения*. (Под ред. А.В.Кирсанова). Наукова думка, Киев, 1965
147. В.А.Амирханов. Дис. д-ра. хим. наук. КНУ, Киев, 2002
148. V.A.Trush, K.V.Domasevitch, V.M.Amirkhanov, J.Sieler. *Z. Naturforsch., B*, **54**, 451 (1999)
149. В.А.Овчинников, В.М.Амирханов, К.В.Домасевич, И.Силер, В.В.Скопенко. *Журн. неорг. химии*, **46**, 615 (2001)
150. M.Borzechowska, V.Trush, I.Turowska-Tyrk, W.Amirkhanov, J.Legendziewicz. *J. Alloys Compd.*, **341**, 98 (2002)
151. В.М.Амирханов, В.А.Труш, А.А.Капшук, В.В.Скопенко. *Журн. неорг. химии*, **41**, 2052 (1996)
152. В.М.Амирханов, В.В.Скопенко, В.С.Драдрах, В.А.Труш, В.А.Овчинников, А.В.Туров. *Журн. неорг. химии*, **45**, 341 (2000)
153. V.Amirkhanov, V.Ovchinnikov, J.Legendziewicz, A.Graczyk, J.Hanuza, L.Macalik. *Acta Phys. Pol. A*, **90**, 455 (1996)
154. В.М.Амирханов, В.А.Овчинников, А.Н.Рехта, А.Я.Грыцкий, В.В.Скопенко. *Коорд. химия*, **24**, 368 (1998)
155. V.A.Trush, J.Swiatek-Kozłowska, V.V.Skopenko, V.M.Amirkhanov. *Z. Naturforsch., B*, **56**, 249 (2001)
156. E.A.Trush, V.A.Ovchinnikov, K.V.Domasevitch, J.Swiatek-Kozłowska, V.Ya.Zub, V.M.Amirkhanov. *Z. Naturforsch., B*, **57**, 746 (2002)
157. В.А.Труш. Дис. канд. хим. наук. КНУ, Киев, 2003
158. V.A.Trush, V.M.Amirkhanov, V.A.Ovchinnikov, J.Swiatek-Kozłowska, K.A.Lanikina, K.V.Domasevitch. *Polyhedron*, **22**, 1221 (2003)
159. В.М.Амирханов, В.А.Овчинников, А.В.Туров, В.В.Скопенко. *Коорд. химия*, **23**, 139 (1997)
160. В.М.Амирханов, В.А.Овчинников, А.А.Капшук, В.В.Скопенко. *Журн. неорг. химии*, **40**, 1869 (1995)
161. В.М.Амирханов, А.А.Капшук, В.А.Овчинников, В.В.Скопенко. *Журн. неорг. химии*, **41**, 1470 (1996)

162. K.E.Gubina, J.A.Shatrava, V.A.Ovchynnikov, V.M.Amirkhanov. *Polyhedron*, **19**, 2203 (2000)
163. Ж.-М.Лен. *Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы*. Наука, Новосибирск, 1998
164. J.W.Steed, J.L.Atwood. *Supramolecular Chemistry*. Wiley, Chichester, 2000
165. V.A.Ovchynnikov, T.P.Timoshenko, V.M.Amirkhanov, J.Sieler, V.V.Skopenko. *Z. Naturforsch., B*, **55**, 262 (2000)
166. V.M.Amirkhanov, J.Sieler, V.A.Trush, V.A.Ovchynnikov, K.V.Domasevich. *Z. Naturforsch., B*, **52**, 1194 (1997)
167. K.E.Gubina, V.A.Ovchynnikov, V.M.Amirkhanov, H.Fischer, R.Stumpf, V.V.Skopenko. *Z. Naturforsch., B*, **55**, 576 (2000)
168. В.В.Половинко, В.Д.Рудзевич, В.М.Амирханов. *Журн. неорг. химии*, **39**, 640 (1994)
169. В.М.Амирханов, В.А.Труш. *Журн. общ. химии*, **65**, 1120 (1995)
170. В.М.Амирханов, В.А.Овчинников, В.А.Труш, В.В.Скопенко. *Журн. орг. химии*, **32**, 376 (1996)
171. V.A.Ovchynnikov, V.M.Amirkhanov, T.P.Timoshenko, *Z. Naturforsch., B*, **53**, 481 (1998)
172. V.M.Amirkhanov, V.A.Ovchynnikov, T.Glowiak, H.Kozlowski. *Z. Naturforsch., B*, **52**, 1331 (1997)
173. K.E.Gubina, V.A.Ovchynnikov, V.M.Amirkhanov, T.Yu.Sliva, V.V.Skopenko, T.Glowiak, H.Kozlowski. *Z. Naturforsch., B*, **54**, 1357 (1999)
174. K.E.Gubina, V.A.Ovchynnikov, V.M.Amirkhanov, V.V.Skopenko, O.V.Shishkin. *Z. Naturforsch., B*, **55**, 495 (2000)
175. В.В.Скопенко, В.М.Амирханов, В.А.Овчинников, А.В.Туров. *Журн. неорг. химии*, **41**, 611 (1996)
176. E.A.Bundya, V.M.Amirkhanov, V.A.Ovchynnikov, V.A.Trush, K.V.Domasevich, J.Sieler, V.V.Skopenko. *Z. Naturforsch., B*, **54**, 1033 (1999)
177. Н.Г.Забилов, Ф.М.Шамсеев, Р.А.Черкасов. *Успехи химии*, **60**, 2189 (1991)
178. T.Q.Ly, J.D.Woollins. *Coord. Chem. Rev.*, **176**, 451 (1998)
179. Н.Г.Забилов, В.Н.Соловьев, Ф.Н.Шамсеев, Р.А.Черкасов, А.Н.Чехлов, А.Г.Цифаркин, И.В.Мартынов. *Журн. общ. химии*, **61**, 657 (1991)
180. А.Л.Конькин, В.Г.Штырлин, Н.Г.Забилов, А.В.Аганов, Л.Э.Запечельнюк, С.В.Кашеваров, А.В.Захаров. *Журн. неорг. химии*, **41**, 1156 (1996)
181. D.J.Birdsall, J.Green, T.Q.Ly, J.Novosad, M.Necas, A.M.Z.Slawin, J.D.Woollins, Z.Zak. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1445 (1999)
182. I.Ojima, T.Iwamoto, T.Onishi, N.Inamoto, K.Tamaru. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1501 (1969)
183. T.Iwamoto, F.Ebina, H.Nakazawa, C.Nakatsuka. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 1857 (1979)
184. Н.Г.Забилов, В.Н.Соловьев, Ф.М.Шамсеев, Р.А.Черкасов, И.В.Мартынов. *Журн. общ. химии*, **61**, 1748 (1991)
185. A.L.Kon'kin, V.G.Shtyrin, N.G.Zabirov, I.A.Litvinov, A.T.Gubaidullin, R.R.Garipov, A.V.Aganov, A.V.Zakharov. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **147**, 449 (1999)
186. Л.Г.Шайдарова, А.В.Гедмина, Н.А.Улахович, Г.К.Будников, Н.Г.Забилов. *Журн. общ. химии*, **72**, 1662 (2002)
187. В.Н.Соловьев, А.Н.Чехлов, Н.Г.Забилов, И.В.Мартынов. *Докл. АН*, **341**, 502 (1995)
188. C.Pettinari, A.Drozdzov, F.Marchetti. In *Comprehensive Coordination Chemistry II. Vol. 1*. (Eds J.A.McCleverty, T.J.Mayer). Elsevier, Oxford, 2003. P. 97
189. G.L.Abbati, M.C.Aragoni, M.Arca, F.A.Devillanova, A.C.Fabretti, A.Garau, F.Isaia, V.Lippolis, G.Verani. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1515 (2003)
190. D.Cupertino, D.J.Birdsall, A.M.Z.Slawin, J.D.Woollins. *Inorg. Chim. Acta*, **290**, 1 (1999)
191. P.Bhattacharyya, A.M.Z.Slawin, M.B.Smith. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2467 (1998)
192. A.M.Z.Slawin, M.B.Smith, J.D.Woollins. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1537 (1998)
193. A.M.Z.Slawin, M.B.Smith. *New J. Chem.*, **23**, 777 (1999)
194. G.L.Abbati, M.C.Aragoni, M.Arca, F.A.Devillanova, A.C.Fabretti, A.Garau, F.Isaia, V.Lippolis, G.Verani. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1105 (2001)
195. C.S.Browning, D.H.Farrar, D.C.Frankel, J.J.Vittal. *Inorg. Chim. Acta*, **241**, 111 (1996)
196. M.Necas, M.R.S.J.Foreman, J.Marek, J.D.Woollins, J.Novosad. *New J. Chem.*, **25**, 1256 (2001)
197. D.J.Birdsall, J.Novosad, A.M.Z.Slawin, J.D.Woollins. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 435 (2000)
198. P.Sekar, J.A.Ibers. *Inorg. Chem.*, **42**, 6294 (2003)
199. D.J.Birdsall, A.M.Z.Slawin, J.D.Woollins. *Inorg. Chem.*, **38**, 4152 (1999)
200. A.D.Garnovskii, A.L.Nivorozhkin, V.I.Minkin. *Coord. Chem. Rev.*, **126**, 1 (1993)

VARIOUS TYPES OF METAL COMPLEXES BASED ON CHELATING β -DIKETONES AND THEIR STRUCTURAL ANALOGUES

V.V.Skopenko, V.M.Amirkhanov, T.Yu.Sliva, I.S.Vasilchenko, E.L.Anpilova, A.D.Garnovskii

Department of Chemistry, Kyiv National Taras Shevchenko University

64, Ul. Vladimirskaya, 01033 Kyiv, Ukraine, Fax +38 (044)220-8391

Research Institute of Physical and Organic Chemistry, Rostov State University

194/2, Prosp. Stachki, 344090 Rostov-on-Don, Russian Federation, Fax +7(863)243-4667

Data on the synthesis and structures of β -diketonates and their N,P-containing structural analogues are generalised and described systematically. The possibility of creating diverse metal complexes with various modes of coordination of typical chelating ligands is discussed.

Bibliography — 200 references.

Received 1st March 2004