

Таутомерия и различные виды координации типичных хелатирующих лигандов с металлами[†]

А.Д.Гарновский, И.С.Васильченко

Научно-исследовательский институт физической и органической химии

Ростовского государственного университета

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

Рассмотрены данные по таутомерии классических хелатирующих лигандов — β-дикетонов, их азотных и сернистых аналогов. Обсуждена возможность стабилизации определенных таутомерных форм этих органических соединений в результате их координации с металлами.

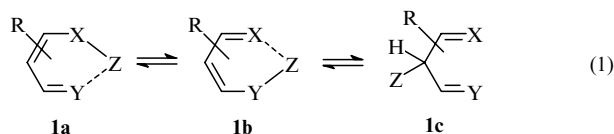
Библиография — 455 ссылок.

Оглавление

I. Введение	211
II. β-Дикетоны и их координационные соединения	211
III. Гидроксид-, amino-, тио- и селенозамещенные азометины ароматического ряда и их металлокомплексы	213
IV. β-Аминovinилкетоны, -тионы и -имины и их комплексные соединения	220
V. Гетероциклические азометины и их комплексы	224
VI. Гидроксид(меркапто)азосоединения и их металлохелаты	226
VII. Заключение	227

I. Введение

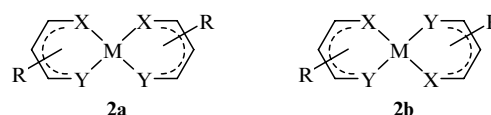
Изучение таутомерии^{1–6} и комплексообразования^{1,7–10} является важным направлением научных исследований ростовской школы химиков, возглавляемой В.И.Минкиным. На примерах типичных хелатирующих лигандов **1** — β-дикетонов и функционально замещенных азометинов алифатического, ароматического и гетероциклического рядов — была изучена прото- и элементотропная таутомерия,^{1–3,11} открыто явление ацилотропии (внутримолекулярного переноса группы СОМе)^{5,12}, изучены стереохимически нежесткие структуры в основном и электронно-возбужденном состояниях.^{13,14}



R = H, Alk, Ar; X, Y = O, S; Z = H, COR', MR', MR'_2, MR'_3
(R' = Alk, Ar; M = Hg, B, Ga, Tl, In, Si, Sn, Sb).

В.И.Минкиным и сотр. разработаны оригинальные методы синтеза азометиновых внутрикомплексных соедине-

ний (ВКС), содержащих в металлациклах атомы халькогенов (S, Se),^{7,8} проведены фундаментальные исследования по стереохимии, стереодинамике^{13,14} и фотохимии^{15,16} металлохелатов типа **2**.



X = O, S, Se; Y = NR'; M = Be, Cd, Hg, Pb, Co, Ni, Cu, Zn.

Указанные выше аспекты явились основой для развития такого важного направления координационной химии, как стабилизация определенных таутомерных форм органических соединений за счет координации.⁶

Настоящий обзор дает представление о современном состоянии исследований, проводимых в области изучения строения свободных и координированных таутомерных хелатирующих лигандных систем, что важно для химии не только комплексных, но также органических и элементоорганических соединений.

II. β-Дикетоны и их координационные соединения

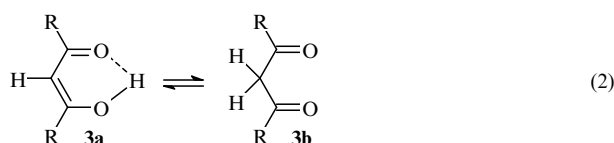
Впервые проблема стабилизации одной из таутомерных форм β-дикетонов при комплексообразовании с ионами металлов была обсуждена в обзоре¹⁷. Известно, что β-дикетоны существуют в виде двух таутомерных форм — кетоенольной (**3a**) и дикетонной (**3b**) (преимущественно реализуется кетоенольная).^{2–5}

А.Д.Гарновский. Доктор химических наук, профессор, заведующий отделом химии координационных соединений НИИ ФОХ РГУ. Телефон: (863)243–4776, e-mail: garn@ipoc.rsu.ru

И.С.Васильченко. Кандидат химических наук, научный сотрудник того же отдела. Телефон: (863)243–4776, e-mail: vas@ipoc.rsu.ru
Область научных интересов авторов: синтез, исследование свойств и строения новых органических лигандов и их металлокомплексов, конкурентная координация.

Дата поступления 22 августа 2004 г.

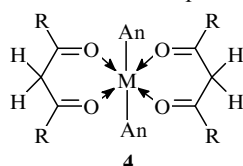
[†] Посвящается академику Владимиру Исааковичу Минкину в связи с 70-летием.



R = Alk, Ar.

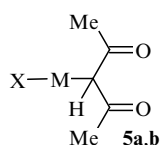
Координационные соединения этих хелатирующих лигандов довольно широко представлены внутрикомплексными соединениями ML_n (L^- — анионный лиганд). Выровненность внутривалентных связей М—О (данные РСА^{18–24}) в таких комплексах не позволяет оценить вклад той или иной таутомерной формы лигандов в растворах и кристаллах.

В тех случаях, когда β-дикетоны выступают в качестве нейтральных протонсодержащих лигандов (LH),^{19–30} реализуется кетонная форма **3b** (например, в комплексе **4**). Это было доказано с помощью метода РСА, выполненного с локализацией всех протонов.^{18, 25, 26}

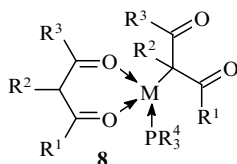
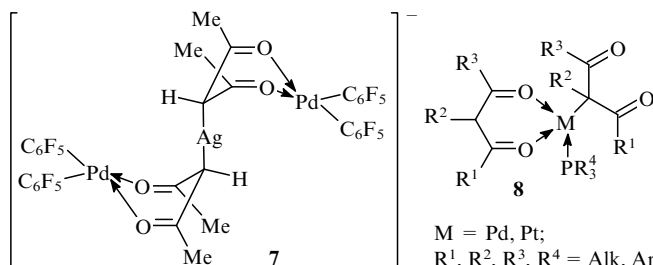
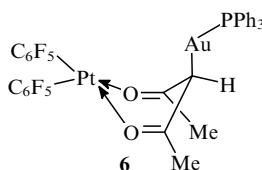


An — однозарядный анион.

Такая же структура характерна для моно- (соединения **5**)^{18, 25, 26} и полиядерных (соединения **6** и **7**)^{31, 32} комплексов, а также для соединения **8**, в котором два β-дикетонатных фрагмента связаны с металлом различным образом.¹⁸

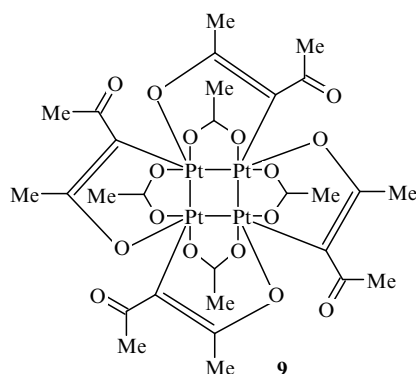


5a: M = Hg, X = Cl, OAc;
5b: M = Au, X = Ph₃P.



M = Pd, Pt;
R¹, R², R³, R⁴ = Alk, Ar.

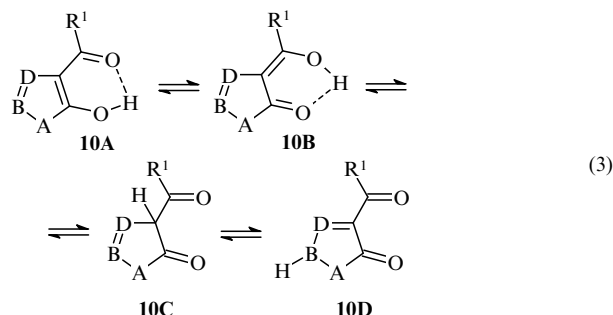
Необычная C,O-координация β-дикетонатных лигандов найдена в комплексе **9**.³³



β-Дикетонатные комплексы типа **2** (X = Y = O), **4** и **5** получают как химическими (из солей металлов),^{34, 35} так и электрохимическими (из нульвалентных металлов)^{34–37}

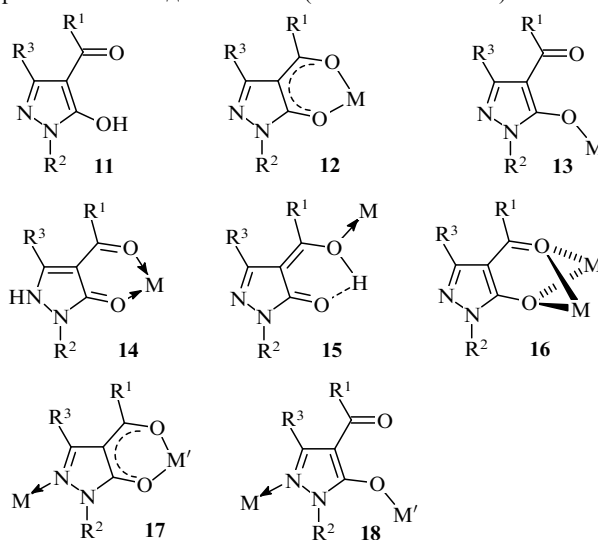
методами. Строение координационных соединений **2**, **4–9** было доказано методом РСА и не вызывает сомнений.

Изучение таутомерных форм лигандов гетероциклических β-дикетонов **10** показало,^{6, 21, 38, 39} что в растворе таутомерное равновесие (3) смещено в сторону образования кетоенольной формы **A**, характерной для рассматриваемых лигандных систем и в кристаллической фазе.^{6, 21, 38–44}



A = NR², O, S, Se; B, D = CR³, N; R¹, R², R³ = H, Alk, Ar.

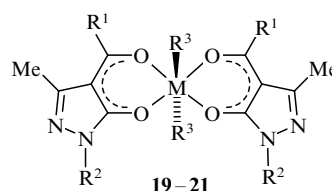
Наиболее изученными являются 4-ацилпиразол-5-оны **11**.^{6, 21, 38} Ниже приведены характерные типы координации этих β-дикетонов с различными металлами. В зависимости от природы металла реализуются различные таутомерные формы этих лигандных систем (комплексы **12–18**).²¹



R¹, R², R³ = Alk, Ar.

Наибольшее число работ посвящено β-дикетонатам **12** с выровненными внутривалентными связями.^{6, 21, 39–43, 45–48}

Подтверждением делокализации внутривалентных связей в лигандах служат близкие величины длин связей М—О в комплексах **19–21**.^{48, 49}

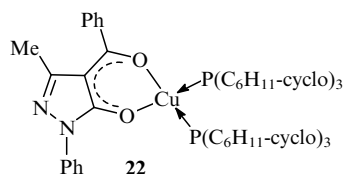


19: M = Sn, R¹, R³ = Alk, R² = 4-MeC₆H₄;

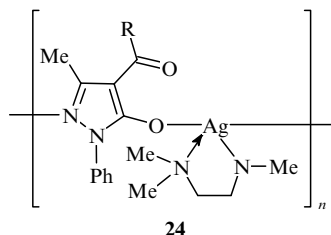
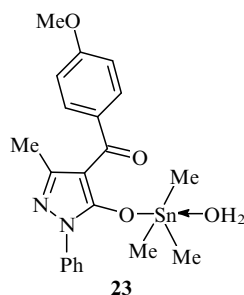
20: M = Zn, R¹ = R² = Ph, R³ = DMF;

21: M = Cu, R¹ = CF₃, R² = Ph, R³ =

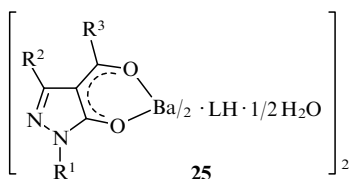
Аналогичный тип координации был установлен методом РСА и в монохелатном комплексе **22**.⁵⁰



Методом РСА доказано существование β -дикетонатного лиганда в енольной форме в металлоорганическом производном **23**,^{51, 52} а также в полимерных комплексных соединениях **24**.⁵³

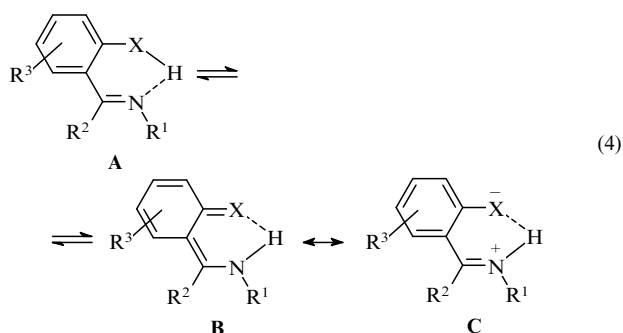


Интересен комплекс **25**, в котором наряду с хелатной присутствует и дикетонная форма молекулярного лиганда (ЛН).²¹



III. Гидрокси-, amino-, тио- и селенозамещенные азометины ароматического ряда и их металлокомплексы

Известно, что азометины общей формулы $o\text{-HXArC(R}^2\text{)=NR}^1$ могут существовать в виде таутомерных форм **A**, **B** и **C** (равновесие (4)).

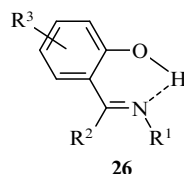


X = O, NR⁴, S, Se.

Существенное влияние на положение таутоммерного равновесия (4) оказывает природа донорного атома X.

1. Основания Шиффа с одной OH-группой

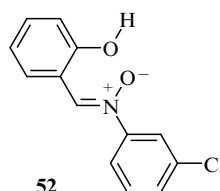
Наиболее широко среди таких таутоммерных систем представлены азометины салицилового и *o*-гидрокси-нафталяльдегидов **26**.^{1–5, 8, 11, 54–58}



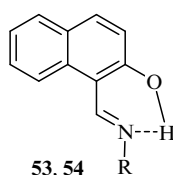
R¹ = Alk, Ar, Het; R² = H, Alk, Ar; R³ = H, 5,6-бензо.

Для азометинов **26** и их производных существование таутоммерного равновесия (4) в растворе неоднократно подтверждалось различными физическими методами,^{1–6, 8, 11, 54–56} в то время как на его существование в кристаллической фазе указывали лишь единичные примеры. Большое количество появившихся в 1990–2000-х гг. рентгеноструктурных данных о строении соединений этого класса (соединения **27–51**, табл. 1) показало, что в кристаллической фазе практически всегда реализуется форма **A** лиганда.^{59–86} Отметим, что наличие объемных заместителей (соединения **31–36**)^{63–67} или координационно активных фрагментов (соединения **37–49**)^{68–84} у атома азота иминогруппы не влияет на тип таутоммерной формы азометинового лиганда.

Енолиминная таутоммерная форма сохраняется и при других видах модификации имиона, например, в *N*-оксиде *o*-гидроксиазометина **52**.⁸⁷



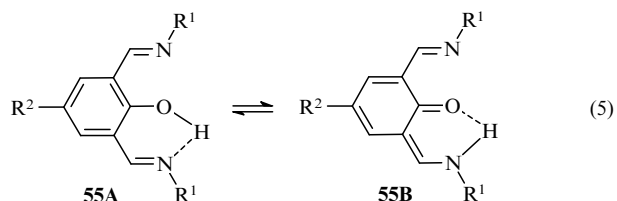
Особый интерес представляют данные о строении шиффовых оснований *o*-гидрокси-нафталяльдегидов.^{68, 88–94} Методами ЯМР ¹H, ¹³C, ¹⁵N, УФ- и ИК-спектроскопии в растворах установлено,^{11, 55, 56, 68} что увеличение объема аннелированного к азометиновой системе ароматического фрагмента (переход от салицилового альдегида к *o*-гидрокси-нафталяльдегиду) приводит к сдвигу равновесия (4) в сторону образования тауомера **B** (X = O),⁸⁸ тогда как в кристаллах наблюдается преимущественно тауомерная форма **A**.^{89, 92–94} (например, в соединениях **34**, **53**, **54**).



53: R = C₆H₄X-4 (X = Cl, F);
54: R = 3-пиридил.

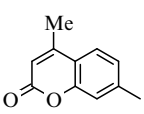
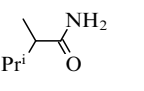
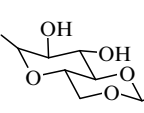
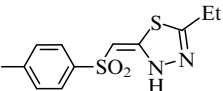
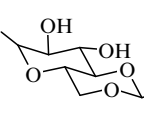
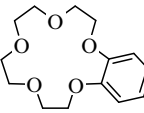
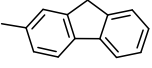
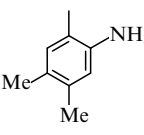
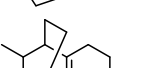
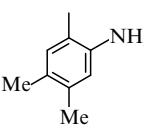
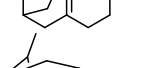
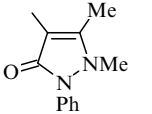
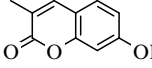
Следует особо отметить работу⁶⁸, авторы которой из 2-гидрокси-1-нафталяльдегида и 2-пиридиламина получили оба тауомера основания Шиффа и доказали методом РСА их совместное существование в кристаллической фазе.

Значительный интерес как альтернативные лиганды^{13, 95, 96} представляют диимины 2,6-диформилфенолов **55**.^{97–99}



R¹ = Ph, Prⁱ, *p*-Tol, cyclo-C₆H₁₁; R² = Me, Buⁿ, OMe, Br, NO₂.

Таблица 1. Производные азометинов салицилового и 2-гидроксинафтаальдегидов (типа **26**), для которых установлена структура.

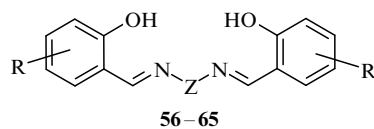
Соединение	R ¹	R ²	R ³	Ссылки	Соединение	R ¹	R ²	R ³	Ссылки
27	Ph	H	5-Cl	59	41		H	3-CH ₂ NEt ₂ -5-Br	75
28	C ₆ H ₄ F	H	H	60	42		H	3-CHMePh-5-Me	76
29	C ₆ H ₄ F	H	OMe	61	43		H	H	77, 78
30		H	H	62	44		H	H	79
31	2,6-Pr ₂ ¹ C ₆ H ₃	H	3-Me	63	45		H	5-Br	80
32	2,6-Pr ₂ ¹ C ₆ H ₃	H	3,5-Cl ₂	64	46	2-NH ₂ C ₆ H ₄	H	H, 5,6-бензо	81, 82
33		H	H	65	47	2-NH ₂ C ₆ H ₄	Ph	5-Me	83
34		H	4,5-бензо	66	48		Me	H	84
35		H	H	67	49		Ph	5-Me	83
36		H	H	67	50	Pr ⁿ	Me	4-Me-5-Cl	85
37	2-C ₅ H ₄ N	H	H	68	51	CHMePh	Ph	3,6-[(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄ (CH ₂) ₂ -p]	86
38	2-C ₅ H ₄ N	H	3,4-бензо	68					
39		H	H, 3,4- и 4,5-бензо, 4,5-(15-краун-5)	69–73					
40		H	H	74					

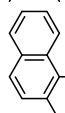
Исследование фото- и термochромных свойств соединений **55** с учетом характера заместителей R¹ и R², а также природы растворителей показало, что в неполярных растворителях равновесие (5) сдвинуто в сторону образования енолиминных таутомеров **55A**⁹⁷ (эта форма реализуется, согласно данным РСА,⁹⁹ и в кристаллической фазе), а в полярных (например, ДМСО) — в сторону образования хинометидного таутомера **55B**. К аналогичному сдвигу равновесия (5) приводит и повышение температуры. Алкильные заместители R¹ при атоме азота сдвигают равновесие в сторону образования таутомера **B**, а арильные — в сторону образования таутомера **A**. Присутствие в альдегидном фрагменте донорных заместителей R² стабилизирует енолиминную форму лиганда **55A**, в то время как акцепторные заместители сдвигают равновесие (5) вправо.

2. Основания Шиффа с двумя и более гидроксильными группами

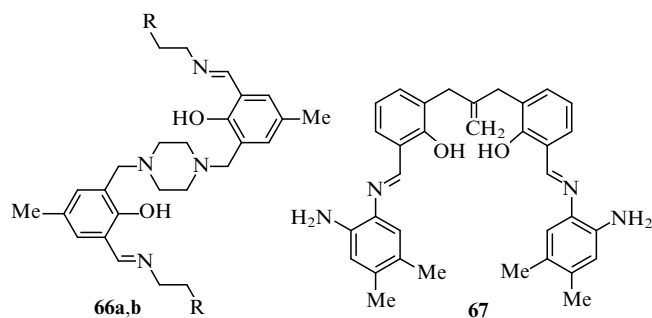
Известно большое число моно- и биядерных комплексов металлов, содержащих в качестве лигандов основания Шиффа с несколькими группами OH.^{34, 35, 100, 101} Среди них наиболее распространены лиганды с двумя гидроксильными группами, в которых два азометиновых фрагмента связаны между собой мостиком Z либо по иминному атому азота (соединения **56–65**),^{102–111} либо по атому углерода альдегидной составляющей (соединения **66a,b**, **67**),^{112–114} либо по атомам N и C одновременно (соединения **68**, **69**).^{112, 115–117}

В качестве мостика могут выступать алкильные, арильные, аралкильные, O-, N- и S-содержащие циклические и ациклические фрагменты и др. В растворах и в кристаллической фазе для таких лигандных таутомерных систем преобладающей является гидроксиминная таутомерная форма.

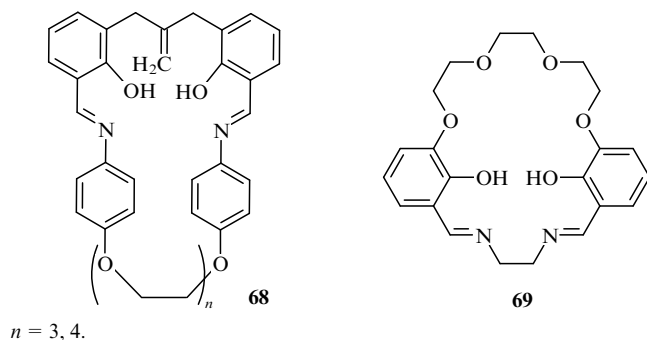


Соединение	Z	R	Ссылки
56	(CH ₂) ₂	5-Br	102
57		3,5-Bu ₂ ^t	103
58		5-Br	104
59		3,5-Bu ₂ ^t	105
60		3-OMe	106

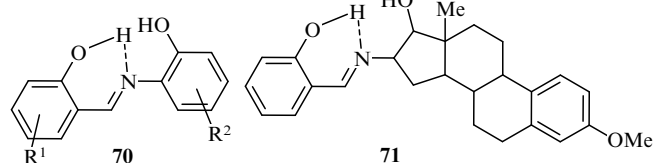
Соединение	Z	R	Ссылки
61		3-OEt	107
62		5-Br	108
63		H	109
64		3-OMe	110
65		H	111



R = NMe₂ (a), OH (b).



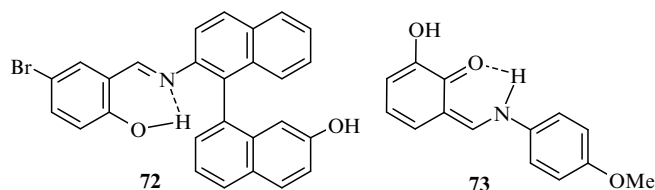
Другой класс азометиновых лигандов с двумя OH-группами составляют производные салицилового альдегида, содержащие при атоме азота заместители с OH-группой. К таким лигандным системам относятся, например, соединения **70** и **71**.^{118, 119} Они также существуют в енолиминной форме.



В этих производных в образовании внутримолекулярной водородной связи могут участвовать обе OH-группы, при этом будут замыкаться либо пяти-, либо шестичленные циклы. Рентгеноструктурные исследования показали, что в

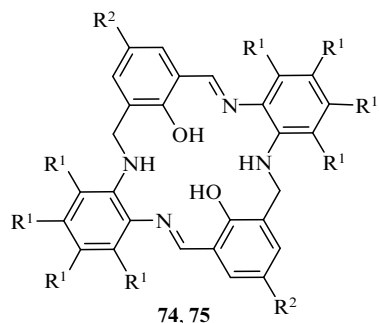
бисгидроксииминах **70** и **71** реализуются шестичленные Н-циклы.

Представляет интерес недавно синтезированное и структурно охарактеризованное¹²⁰ производное **72**, в котором из двух возможных Н-циклов^{11, 58} образуется только один шестичленный цикл с участием OH-группы салицилового альдегида, а заместитель при атоме азота развернут таким образом, что OH-группа находится на значительном удалении от атома азота.



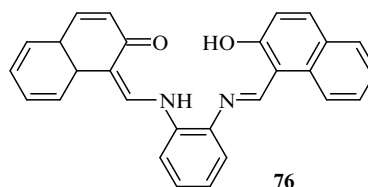
Аналогичная ситуация имеет место и в случае 2,3-дигидроксиазометина **73**,¹²¹ который в кристалле существует в кетосаминной форме. В этом соединении одна из OH-групп, находящаяся в *орто*-положении к иминогруппе, участвует в образовании внутримолекулярной водородной связи (замыкание шестичленного цикла), а вторая — в образовании межмолекулярной водородной связи с карбонильным атомом кислорода соседней молекулы. При этом формируются димеры с десятичленным Н-псевдоциклом. В растворе при комнатной температуре наблюдается (по данным спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C) быстрый обмен между кетосаминной и енолиминной формами.¹²¹

Макроциклические азометины (например, соединения **74** и **75**)^{122–124} и основания Шиффа, содержащие краун-эфирный фрагмент (например, соединения **68** и **69**),^{112, 115–117} в растворах (по данным спектроскопии ЯМР ¹H) и в кристаллической фазе (данные PCA) существуют в енолиминной таутомерной форме.



74: R¹ = F, R² = Bu^t; 75: R¹ = H, R² = Me.

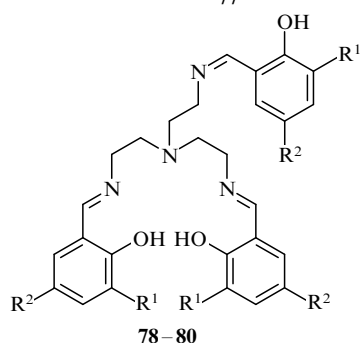
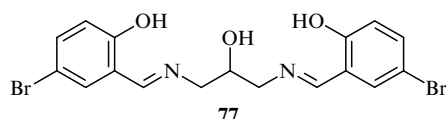
Значительный интерес представляет структура **76**, изученная методом PCA с полной локализацией протонов. В молекуле **76** при 200 К сосуществуют две таутомерные формы азометина нафталальдегида — енолиминная и кетосаминная.¹²⁵



Наличие в одной молекуле **76** двух таутомерных форм подтверждают и данные ИК-спектров (таблетки KBr): в области 1600–1700 см^{–1} наблюдаются две полосы при 1605 и 1622 см^{–1}. Хотя авторы работы¹²⁵ относят обе полосы к колебаниям связи C=N (ср.^{126–129}), есть основания считать, что более высокочастотная полоса может быть связана с колебаниями группы C=O, участвующей в образовании внутримолекулярной водородной связи. Есть данные, свиде-

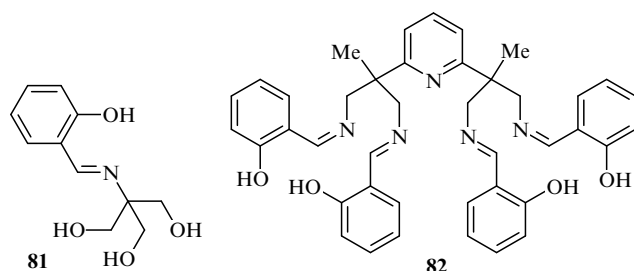
тельствующие о том, что обе указанные таутомерные формы наблюдаются и в растворе (данные спектроскопии ЯМР ^1H). Однако выбор в качестве растворителя диметилформамида — сильного донора — заставляет усомниться в результатах спектральных исследований, в частности, в возможности раздельного отнесения сигналов к фрагментам $\text{OH}\cdots\text{N}$ и $\text{O}\cdots\text{HN}$.

Прототропная таутомерия наблюдается и для оснований Шиффа, содержащих большее количество групп OH . Обычно такие соединения существуют в енолиминной таутомерной форме. Ниже приведены основания Шиффа, содержащие три (соединения **77–80**)^{130–132} и четыре OH -группы (соединения **66b**, **81**, **82**).^{113, 133–135}

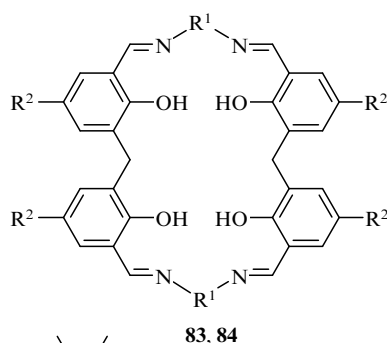


$\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Cl}$ (**78**); $\text{R}^1 = \text{Bu}^t$, $\text{R}^2 = \text{H}$ (**79**);

$\text{R}^1 = \text{CHO}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$ (**80**).



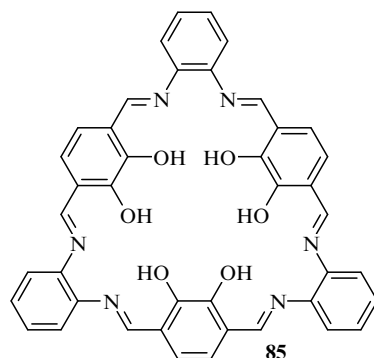
Другую группу тетрагидроксиазометиновых производных составляют макроциклические соединения (например, лиганды **83**, **84** и др.).^{112, 114, 136–138}



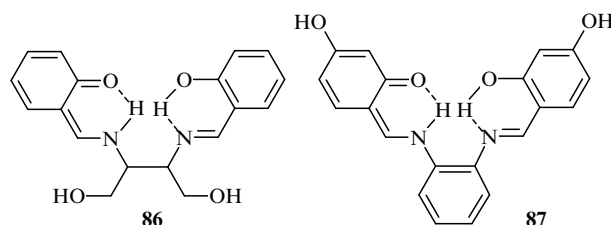
83: $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_4$, $\text{R}^2 = \text{Bu}^t$;

84: $\text{R}^1 = -(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$, $\text{R}^2 = \text{Me}$.

Пентагидроксиазометиновые структуры нам неизвестны, а основания Шиффа с шестью группами OH представлены единственной макроциклической структурой **85**.¹³⁹

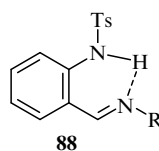


Среди оснований Шиффа с четырьмя группами OH следует отметить производные **86**¹⁴⁰ и **87**,¹⁴¹ молекулы которых содержат одновременно две различные таутомерные формы, причем они наблюдаются как при комнатной температуре, так и при 116 К (данные РСА). Имеющиеся данные спектроскопии ЯМР ^1H (CDCl_3) посвящены изучению возможности существования соединения **86** в открытой или циклической формах, а не изучению состояния таутомерного равновесия.

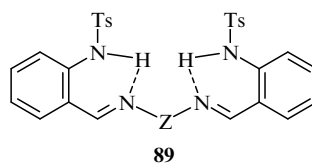


3. Тозиламино- и меркаптоазометины

Тозиламиноазометины ($\text{X} = \text{NTs}$), как и рассмотренные выше гидроксиазометины ($\text{X} = \text{O}$), существуют преимущественно в бензoidной форме **A** (равновесие (4) сдвинуто влево).^{142–144} Такая форма характерна для большинства тозиламинофенилиминов **88**,^{143–146} а также для бис-*o*-тозиламинобензидиновых производных **89** с мостиковыми фрагментами **Z**.^{147–149}

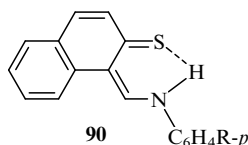


$\text{R} = \text{Ph}$,¹⁴² Bn ,¹⁴³ Bu^t ,¹⁴⁴ $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}-o$,¹⁴⁵ (см.¹⁴⁶).



$\text{Z} = \text{C}_2\text{H}_4$,¹⁴⁷ (см.¹⁴⁸), (см.¹⁴⁹).

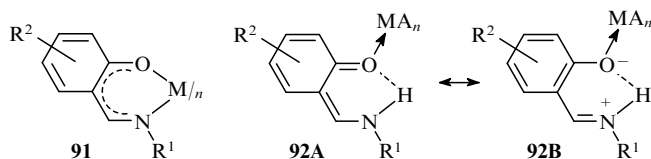
В случае серосодержащих аналогов гидроксиазометинов ($\text{X} = \text{S}$) равновесие (4) сдвинуто в сторону таутомера **B**, что доказано методами УФ-, ИК-спектроскопии, ЯМР ^1H и подтверждено квантово-химическими расчетами.^{150, 151} Содержание таутомера **B** увеличивается с увеличением полярности растворителя, нуклеофильности заместителя при атоме азота (R^1) и акцепторных свойств заместителя R^3 (см.¹⁵⁰). Так, установлено,¹⁵¹ что тиопроизводное **90** существует в растворе (ДМСО, этанол) практически полностью в таутомерной форме **B**.



R = H, Me, Cl, OMe, NO₂.

4. Координационные соединения азометинов

Координационные соединения гидроксизометинов могут быть представлены^{1, 8, 22, 27, 28, 34, 35, 57, 58} традиционными хелатами **91** и нестандартными молекулярными комплексами **92A** и **92B**.



R¹ = Alk, Ar; R² = H, Hal, NO₃; A = Hal, NO₃; n = 3, 4.

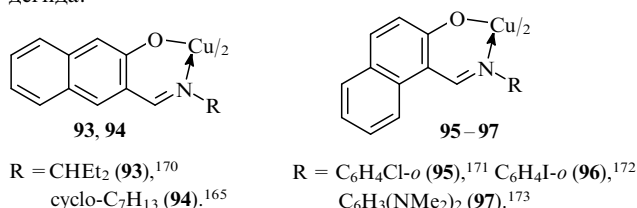
В работах^{58, 152, 153} приводятся доказательства взаимного превращения хелатных (**91**) и молекулярных (**92**) комплексов.[‡]

Внутрикомплексным соединениям типа **91** посвящены многочисленные монографии^{34–37} и обзоры,^{8, 22, 58, 154–159} поэтому ниже рассматриваются только те соединения, строение которых было установлено в последние 5 лет. В табл. 2 перечислены внутрикомплексные соединения меди, цинка и кобальта (данные 2000–2004 гг.),^{63, 152, 160–169} для которых была определена структура.

Таблица 2. Моноядерные хелатные комплексы 3d-металлов с гидроксизометиновыми лигандами типа **91**.

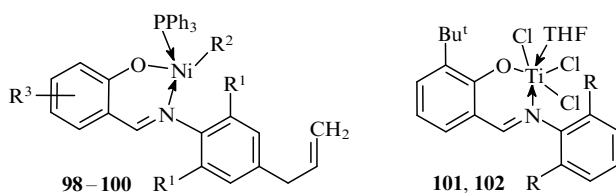
M	R ¹	R ²	Ссылки
Cu	CHPh ₂	H	160
Cu	n-C ₈ H ₁₇	H	161
Cu	C ₆ H ₄ OMe- <i>p</i>	H	162
Cu	C ₆ H ₄ F- <i>p</i>	H	163
Cu	C ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>	H	164
Cu	C ₅ H ₉ -cyclo	H	165
Cu	C ₆ H ₁₁ -cyclo	H	165
Cu		3,5-Bu ₂	166
Zn	Pr ⁿ	H	152
Zn	C ₆ H ₃ Pr ₂ -2,6	3,5-Bu ₂	63
Zn	CHMePh	4-OMe	167
Zn	CHMePh	4-NO ₂	167
Zn	C ₆ H ₃ Pr ₂ -2,6	4-NO ₂	168
Co	cyclo-C ₆ H ₉ Pr ⁱ -2-Me-5	H	169

Структурно охарактеризована серия комплексов меди **93–97**, содержащих в качестве лигандов азометины нафталидегида.^{165, 170–173}



‡ В большинстве случаев при графическом изображении хелатных структур приводят енолиминную таутомерную форму **A** (равновесие (4)), хотя в анионных азометиновых лигандах (комплекс **91**) связи существенно делокализованы.

Значительный интерес как катализаторы полимеризационных процессов^{174, 175} представляют монохелаты **98–102**.^{176–179}



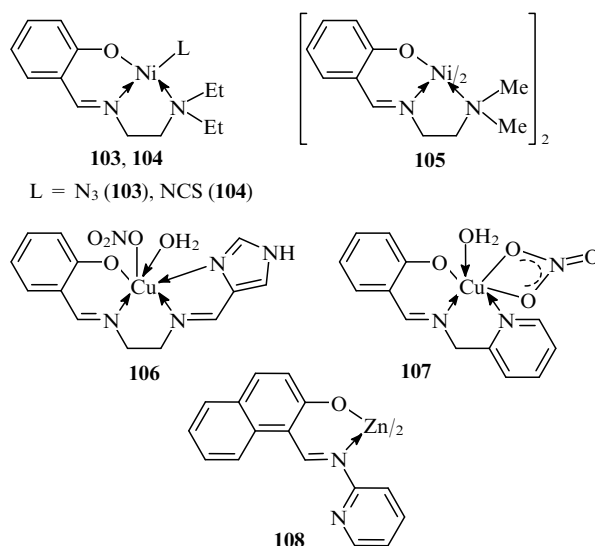
98: R¹ = Me, R² = Ph, R³ = 3-Ph;¹⁷⁶ R = H (**101**), Prⁱ (**102**).¹⁷⁹

99: R¹ = Prⁱ, R² = Ph, R³ = 3,5-(NO₂)₂;¹⁷⁷

100: R¹ = Prⁱ, R² = Cl, R³ = 3-Ph.¹⁷⁸

При получении комплексов **101** и **102** в качестве лигандов использовали триметилсилильные производные салицил-иденанилина.¹⁷⁹

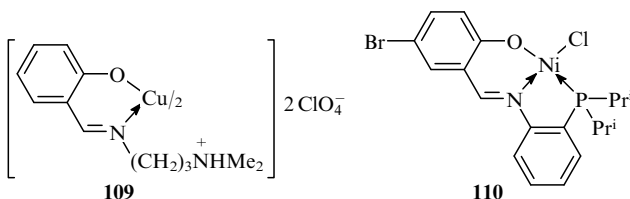
В комплексах гидроксизометинов, содержащих при атоме азота иминогруппы координационно активные фрагменты с N-, P-, O- и S-донорными центрами,^{180–186} наблюдается дополнительная координация металла. К таким соединениям относятся, например, комплексы **103–108**.^{181, 184, 186–188}



В работах^{34, 35, 57, 58} рассмотрена зависимость координационной активности атома азота пиридинового фрагмента от размера образующегося металлацикла. Найдено, что пятичленные хелатные циклы более устойчивы, чем четырехчленные. Подтверждением этому служат структуры **107** и **108**.

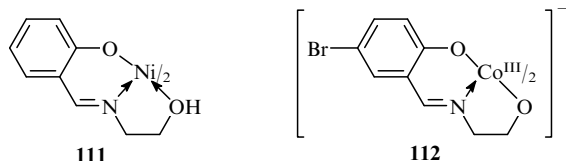
Протонирование аминогруппы в координационно активном заместителе при атоме азота иминогруппы (соединение **109**)¹⁸⁹ приводит к исчезновению донорных свойств у этого заместителя.

Среди фосфорсодержащих азометиновых ВКС с координационным узлом NiNPOCl нам известен лишь один комплекс **110**.¹⁹⁰

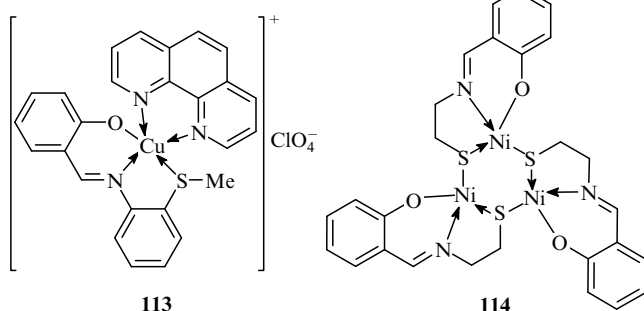


Внутрикомплексные соединения азометинов с координационно активными кислородсодержащими фрагментами^{57, 58, 191} представлены моноядерными комплексами с

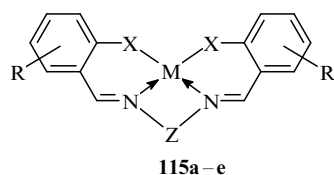
протонированной (соединение **111**)^{192, 193} или депротонированной (соединение **112**)¹⁹⁴ группой OH.



При использовании гидроксизаометиновых лигандов с серосодержащими координационно активными заместителями удалось получить как мооядерные (соединение **113**),^{195–197} так и полиядерные (соединение **114**)¹⁹⁸ комплексы.

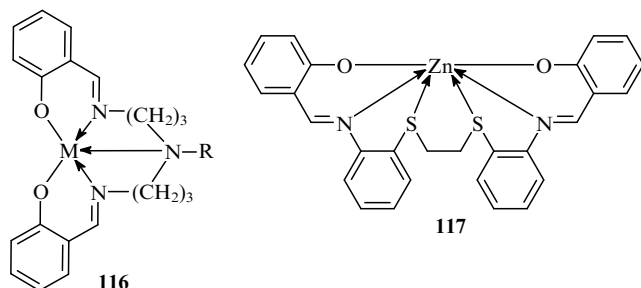


В недавно опубликованном обзоре¹⁹⁹ приведены данные по строению хелатов **115** элементов III группы Периодической системы, а в работах^{200–204} — по строению комплексов 3d-металлов (меди, никеля, кобальта).



- 115a:** M = Cu, Z = (CH₂)₃, X = O, R = H;²⁰⁰
115b: M = Ni, Z = (CH₂)₃, X = O, R = 6-OMe;²⁰¹
115c: M = Ni, Z = (CHPh)₂, X = O, R = H;²⁰²
115d: M = Ni, Z = (CHPh)₂, X = O, R = NEt₂;²⁰³
115e: M = Co, Z = , X = O, R = 3,5-Bu₂.²⁰⁴

При наличии в мостиковом фрагменте Z координационно активных донорных атомов дентатность лигандов и координационные числа металлов-комплексобразователей возрастают (комплексы **116**²⁰⁵ и **117**²⁰⁶).



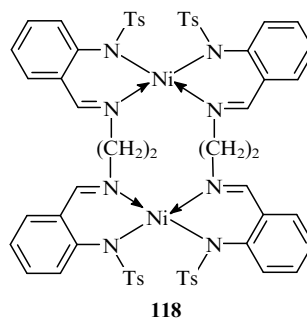
M = Co, Cu; R = H, Prⁿ, SiMe₃, Si(OMe)₃.

Азометиновые соединения с тремя группами OH (например, **78–80**) образуют с лантанидами комплексы состава LnL (Ln = La, Ce, Sm, Tb, Y, Lu), в которых в качестве лиганда L^{3–} выступает трижды депротонированное соединение. В этих комплексах металл-комплексобразователь связан с тремя атомами азота C=N-групп и с атомом азота аминогруппы (данные PCA).¹³²

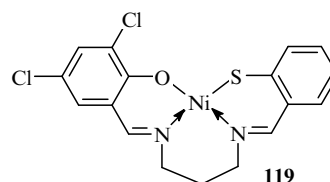
При координации лиганда **86**, существующего в двух таутомерных формах, образуется ВКС с характерной для биссалицилидениминов структурой **115** (M = Mn, X = O, R = H, Z = CH₂OH–CH₂OH).¹⁴⁰

Аналогичные комплексы образуются и при координации лигандов **89**.^{207–211} Так, были получены мооядерные металлохелаты типа **115** (X = NTs) с координационным узлом MN₄ (Z = (CH₂)₃, M = Cu;²⁰⁸ Z = (CH₂)₂CHOH, M = Zn;²⁰⁹ Z = 1,2-C₆H₄, M = Ni;²¹⁰ Z = 1,2-C₆H₁₀, M = Ni;¹⁴⁹ Z = 1,2-C₆H₄, M = Cu (см.²¹¹)).

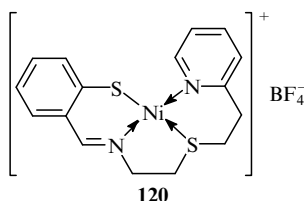
В отдельных случаях лиганды **89** (Z = C₂H₄) могут образовывать и биядерные хелаты (например, комплексы **118**).²¹²



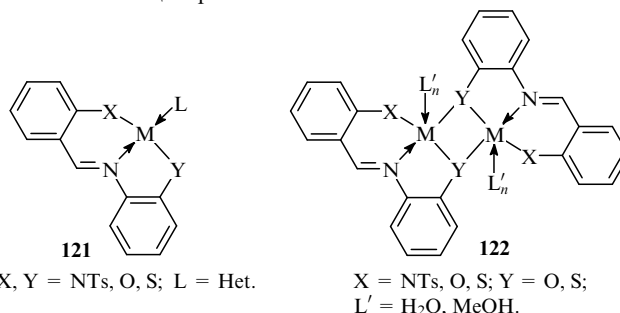
Основания Шиффа с N,N,O,S- и N,N,S,S-донорными центрами образуют внутрикомплексные соединения **119**²¹³ и **115** (X = S, M = Cu, Z = C₂H₄).²¹⁴ имеющие *цис*-плоское строение координационного узла.



Меркаптоазометиновый лиганд, содержащий при атоме азота иминогруппы заместитель (CH₂)₂S(CH₂)₂(C₅H₄N-2) с координационно активными атомами N и S, образует с никелем комплекс с NiN₂S₂-координационным узлом (комплекс **120**, данные PCA).²¹⁵



На основе бисгидроксизаометинов **70** (O,N,O-) и родственных им N,N,N-, N,N,O-, N,N,S-, N,O,S-тридентатных азометинов получены многочисленные моно- (**121**) и биядерные (**122**) структуры с тетра-, пента- и гексакоординированными металлоцентрами.



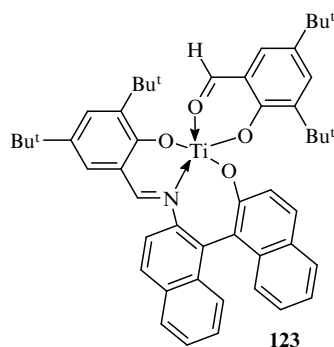
X, Y = NTs, O, S; L = Het.

X = NTs, O, S; Y = O, S; L' = H₂O, MeOH.

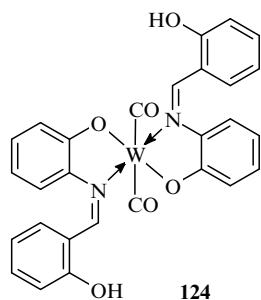
Строение этих комплексов рассмотрено в монографиях^{34–37} и обзоре⁵⁸. Недавно появились статьи^{216–218}, в которых описаны структуры комплексов никеля, меди и

цинка с тозиламиноазометиновыми лигандами ($X = \text{NTs}$, $L = 2\text{-аминопиридин}$, $L' = \text{MeOH}$).

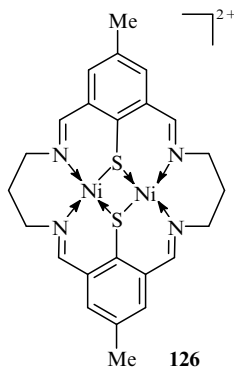
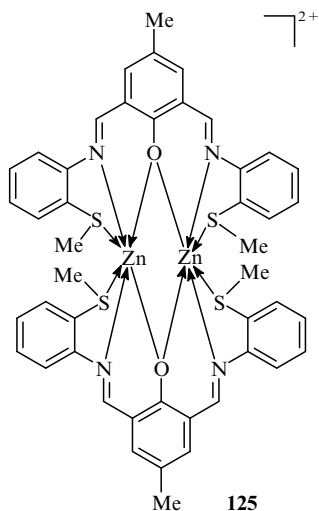
Интересным примером комплексообразования с участием тридентатных азометиновых лигандов является соединение **123**,¹²⁰ в котором присутствуют шести- и семичленные металакциклические фрагменты.



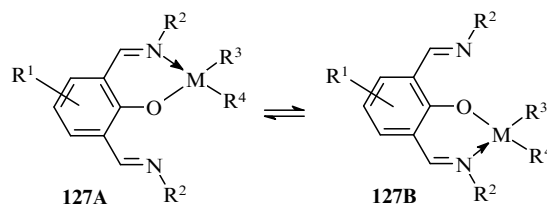
Наличие двух групп OH в подходящих для бисхелатирования положениях еще не является гарантией реализации структур **121** или **122**. Так, при использовании лиганда **71** были получены мооядерные внутрикомплексные соединения за счет координации только одной гидроксильной группы, входящей в состав гидроксиазометинового фрагмента.¹¹⁹ Весьма неожиданной оказалась структура вольфрамового комплекса **124**, предложенная автором исследования²¹⁹. К сожалению, надежных рентгеноструктурных доказательств такого строения комплекса **124** нет.



Комплексы, полученные на основе альтернативных лигандных систем **55** и их серосодержащих аналогов,^{220–222} являются преимущественно биядерными. В них координация металла осуществляется за счет обоих иминных атомов азота и атома кислорода (комплекс **125**)²²¹ или серы (комплекс **126**).²²² Аналогичные комплексы образуются при использовании макроциклических оснований Шиффа.^{158, 159, 220}



Из-за пространственных ограничений иминные атомы азота альтернативных лигандов **55**^{13, 14, 97} не всегда могут одновременно участвовать в координации с металлами. В этих случаях образуются промежуточные структуры с равновероятным участием каждого из атомов азота в связывании с металлом.

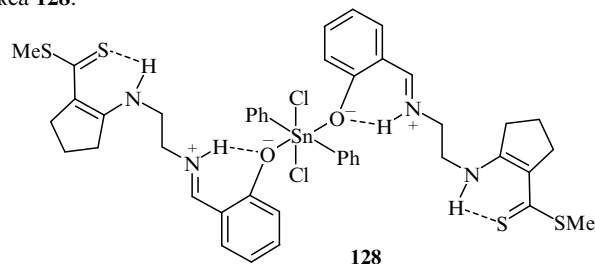


$M = \text{B, Ga, In}$; $R^1 = \text{H, 5-NO}_2, 5,6\text{-бензо}$;

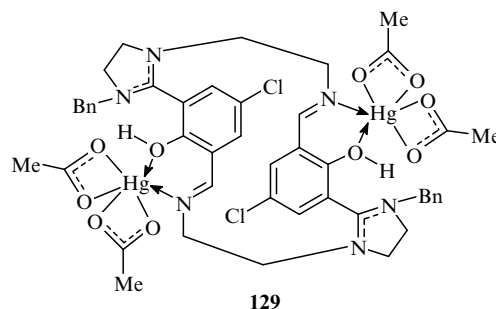
$R^2 = \text{Me, Pr}^i, \text{Bn}$; $R^3 = \text{OMe, OPr}^i, \text{OBn}$; $R^4 = \text{Ph, C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$.

Подобная координация характерна, например, для борорганических производных.²²³

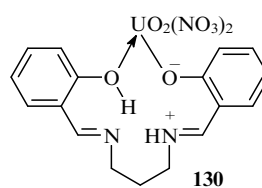
Если в хелатных комплексах **91** с анионными лигандами внутривхелатные связи делокализованы, то в молекулярных комплексах **92**, как свидетельствуют данные PCA, проведенного с полной локализацией всех протонов, лиганд имеет кетосаминную (хинометидную) форму.^{34, 35, 58} Она была зафиксирована в комплексах салицилиден- (**92**: $R^1 = \text{Ar}$, $R^2 = \text{H}$)¹⁵² и нафталидениминов (**92**: $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = 4,5\text{-бензо}$)⁸⁹ с дихлоридом цинка. И хотя в таких комплексах доказаны локализация протона на атоме азота и связь атома металла с кислородом, образование енолиминной²²⁴ и цвиттер-ионной¹⁵² структур также не исключается. Так, цвиттер-ионная структура предложена для молекулярного комплекса **128**.²²⁵



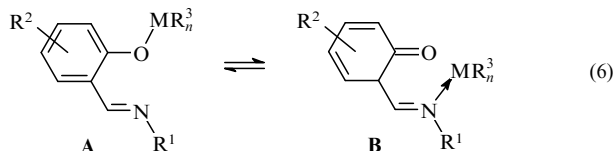
Необычная для молекулярных комплексов гидроксиазометинов N,O-хелатная координация найдена у соединения **129**.²²⁶



О реализации в молекуле бисгидроксиазометинов одновременно двух таутомерных форм свидетельствует структура **130**.²²⁷

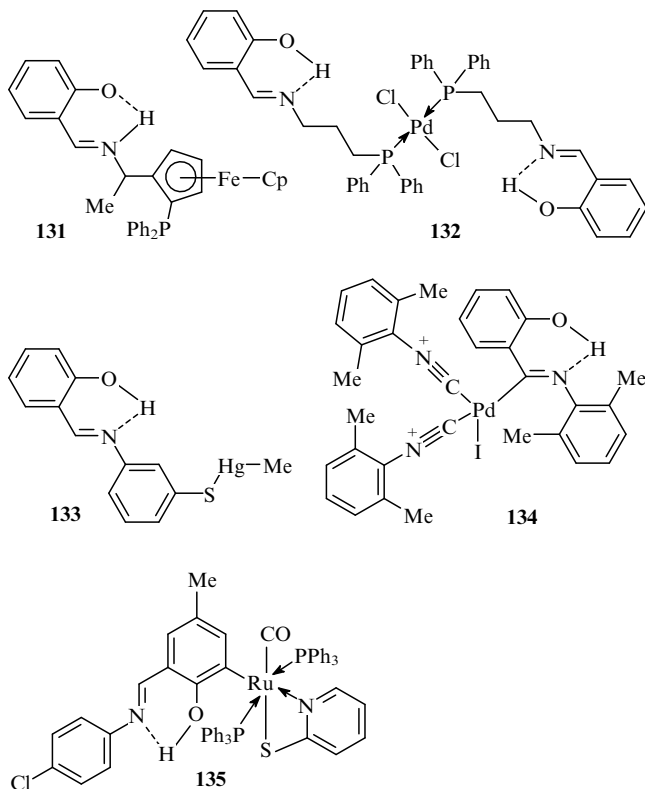


Таутомерное металлоторное равновесие (6) с участием металлоорганических производных азометинов было изучено спектральными²²⁸ и рентгеноструктурными методами.²²⁹ Найдено, что при координации металла с атомом кислорода фиксируется енолиминная (бензоидная) форма **A**, в то время как при координации с атомом азота реализуется кетонаминная (хинометидная) таутомерная форма **B**.

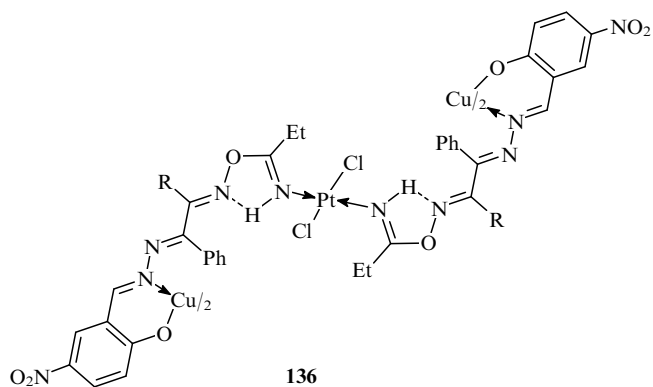


$R^1 = \text{H, Me, C}_6\text{H}_4\text{OMe-}p$; $R^2 = \text{H, 5,6-бензо}$; $R^3 = \text{Me, Ph}$;
 $M = \text{Hg, Tl}$; $n = 1, 2$.

Содержание последней увеличивается с увеличением полярности растворителя (например, ДМСО) и с уменьшением температуры.²²⁸ Обе таутомерные формы, очевидно, реализуются и в кристаллической фазе.²²⁹ Хотя таутомерное равновесие (6) с участием других металлоорганических производных гидроксиазометинов детально не изучалось, рентгеноструктурные данные свидетельствуют о преимущественном образовании енолиминных таутомеров **A**. Енолиминная форма лиганда реализуется и в комплексах **131–135**,^{230–235} в которых металлсодержащий фрагмент входит в состав заместителя при атомах азота (соединения **131–133**) и углерода (соединение **134**) иминогруппы или в состав заместителя при атоме углерода салицилового альдегида (соединение **135**).



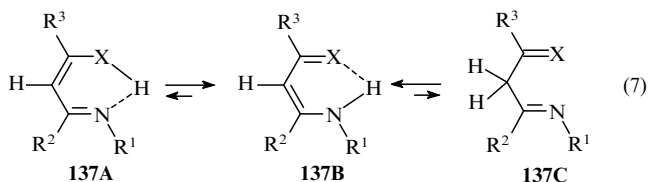
Соединения типа **131–135** можно использовать в качестве металлолигандов для получения гетероядерных комплексов, например медно-платинового комплекса **136**.²³⁶



Таким образом, независимо от характера заместителей функционально замещенные азометины существуют преимущественно в енолиминной таутомерной форме. Внутриклеточные соединения **91**, содержащие такую лигандную систему, характеризуются делокализованными внутривалентными связями, в то время как в молекулярных комплексах в результате координации с металлами стабилизируется кетонаминная таутомерная форма лиганда **92**.

IV. β -Аминовинилкетоны, -тионы и -имины и их комплексные соединения

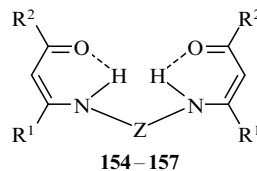
В енаминокетонах ($X = \text{O}$), -тионах ($X = \text{S}$) и имидах ($X = \text{NR}^4$) **137**, в отличие от функционально замещенных оснований Шиффа ароматического ряда, таутомерное равновесие (7) в растворе сдвинуто в сторону формы **B**,^{11, 55, 56, 237, 238} что доказано данными ЯМР и электронной спектроскопии, а также квантово-химическими расчетами.^{11, 55, 56, 237, 238}



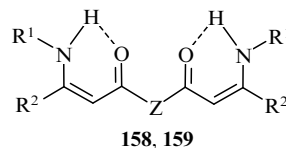
$X = \text{NR}^4, \text{O, S}$; $R^1 - R^4 = \text{H, Alk, cyclo-Alk, Ar}$.

Рентгеноструктурные исследования^{239–253} енаминокетонов ($X = \text{O}$) **138–153** подтвердили существование формы **B** в кристаллической фазе (табл. 3).

Эта форма характерна и для бисенаминокетонов, содержащих различные мостиковые фрагменты **Z** (соединения **154–159**).^{254–261}



154: $Z = \text{C}_2\text{H}_4$, $R^1 = R^2 = \text{Me, Ph, Bn}$; **155**: $Z = o\text{-C}_6\text{H}_4$, $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{Ph}$; **156**: $Z = p\text{-C}_6\text{H}_4$, $R^1 = \text{CO}_2\text{Et}$, $R^2 = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{FeCp}$;
157: $Z = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}$, $R^1 = R^2 = \text{Me}$.



158: $Z = (\text{CF}_2)_4$, $R^1 = \text{Pr}^i$, $R^2 = \text{Me}$;

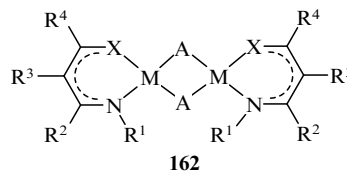
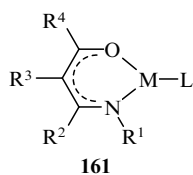
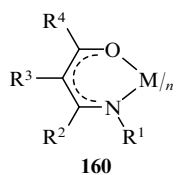
159: $Z = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}$, $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{CO}_2\text{Et}$.

Таблица 3. β -Аминovinилкетоны (типа 137), структура которых установлена методом PCA.

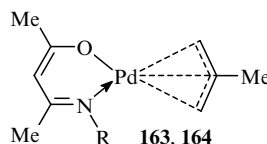
Соединение	R ¹	R ²	R ³	Ссылки
138	4-BrC ₆ H ₄	Me	Me	239
139	4-NO ₂ C ₆ H ₄	Me	Me	240
140	C ₆ F ₅	Me	Me	241
141	XC ₆ H ₄ (X = H, Br, NEt ₂)	C(O)Ph	Ph	242
142	2-MeC ₆ H ₄	Bz	Ph	243
143	Bu ⁿ	CO ₂ Et	(η^5 -C ₅ H ₄)FeCp	245
144		Me	Me	119
145		CO ₂ Et		246
146	2-NH ₂ -5-NO ₂ C ₆ H ₃	4-NO ₂ C ₆ H ₄	Ph	247
147	2-C ₅ H ₄ N	Me	Ph	248
148	2-HOC ₆ H ₄	Me	Ph	249
149	2-HOC ₆ H ₄	Me	Me	250
150		Me	Me	251
151a	1-C ₁₀ H ₇	Me		252
151b	1-C ₁₀ H ₇	CO ₂ Et		252
152	4-MeOC ₆ H ₄	Me		253
153	4-MeOC ₆ H ₄	CO ₂ Et		253

Наиболее распространенными комплексными соединениями β -аминovinилкетонов являются металлохелаты **160**, строение которых подробно рассмотрено в большой серии публикаций: обзорных статьях,^{8, 27, 58, 262} диссертациях^{263–265} и монографиях^{35, 36}. Металлохелаты типа **160** широко используются при получении металлических покрытий, поэтому интерес к ним не ослабевает. Так, недавно опубликованы данные по строению металлохелатов меди и палладия.^{266–268}

Депротонированные лиганды наряду с внутрикомплексными соединениями **160** образуют также мооядерные комплексы **161**^{269, 270} и биядерные мостиковые комплексы **162**.²⁶⁴

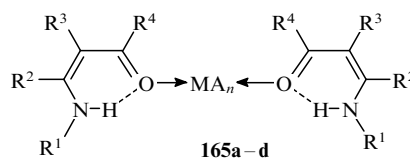


Представителями моно- β -аминovinилкетонатных комплексов являются палладийорганические соединения **163** и **164**.^{269, 270}



R = CHMePh (**163**), Ph (**164**).

Нейтральные β -аминovinилкетонные лиганды (LH) образуют молекулярные аддукты **165** состава (LH)₂·MA_n.⁸ В этих комплексах была зафиксирована^{271–276} аминокетонная форма лиганда, характерная для свободных молекул енаминокетонов.



165a: MA_n = TiCl₄, R¹ = Ph, R² = R⁴ = Me, R³ = H (цит. по⁸);

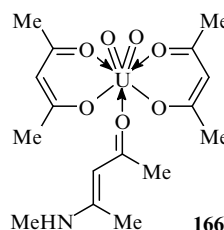
165b: MA_n = ZnI₂, R¹ = Buⁱ, R² = R⁴ = Me, R³ = H (см.²⁷¹);

165c: MA_n = MoO₂Cl₂, R¹ = Ph, R² = R⁴ = Me, R³ = H (см.^{272, 273});

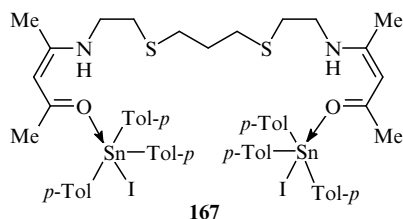
165d: MA_n = ZrCl₄, R¹ = Prⁱ, R² = R⁴ = Me, R³ = H (см.²⁷⁴).

Для определения способа координации лиганда (N- или O-атомы) в аддукте **165a** проводили спектроскопические исследования.⁸ При этом в качестве теста для установления места локализации координационной связи использовали уменьшение частот валентных колебаний карбонильной группы (область 1610–1650 см⁻¹), которое, по мнению авторов, являлось следствием образованием связи М–О. Вместе с тем следует учитывать присутствие в указанной области и полосы поглощения азометиновой связи, сдвинутой в высокочастотную область в результате М–N-координации. Однозначное решение рассматриваемого вопроса было получено при изучении строения аддуктов **165** методом PCA.

Впервые факт координации нейтрального лиганда LH через атом кислорода был установлен на примере смешанно-лигандного комплекса **166**.²⁷¹

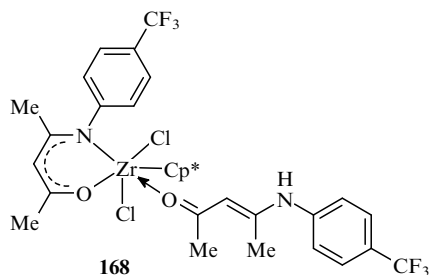


Аналогичная координация лиганда наблюдается и в бис-енаминокетонном аддукте **167**.²⁷⁶



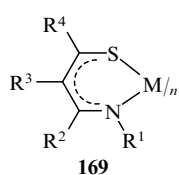
167

Безусловный интерес представляет комплекс **168**, в котором одновременно реализуются анионная и нейтральная формы лигандной системы.²⁷⁷

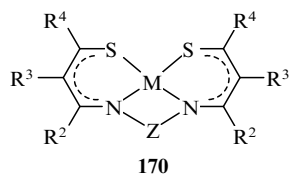


168

Подобно енаминокетонам, их серосодержащие аналоги — енаминотионы **137** ($X = S$) существуют в β -аминовинилтионной таутомерной форме **B**.^{278–281} Соли металлов образуют с депротонированным лигандом комплексные соединения **169** и **170** с делокализованными хелатными связями.



169



170

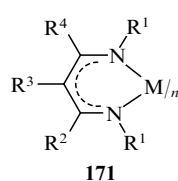
Для хелатов **169** в зависимости от природы металла и заместителя R^1 при атоме азота реализуются *цис*-плоские ($M = Ni$; $R^1 = Me, Et$),²⁸¹ тетраэдрические ($M = Zn$, $R^1 = cyclo-C_6H_{11}$)^{8, 282} или квадратно-пирамидальные ($M = Cu$, $R^1 = 8$ -хинолил)²⁸³ конфигурации металлоцентра. Для комплекса меди с β -аминовинилтионным лигандом, содержащим при атоме азота координационно активный хинолиновый фрагмент, можно было ожидать октаэдрической координации металла, однако данные РСА свидетельствуют об участии в координации только одного атома азота азинового заместителя.²⁶⁴

Для комплекса никеля **169** ($n = 2$) характерна *цис*-плоская структура, тогда как у аналогичных комплексов меди ($n = 2$) и цинка ($n = 2, 4$) структура хелата тетраэдризована.⁸

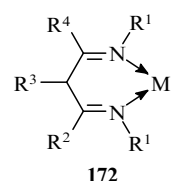
Предполагается, что нейтральные β -аминовинилтионные лиганды образуют с солями металлов (например, с MoO_2Cl_2)⁸ молекулярные комплексы типа **165**. На основании данных ИК-спектроскопии (которые нельзя считать надежными, так как частота валентных колебаний связи $C=S$ нехарактеристическая) делается заключение об образовании связи $Mo-S$, однако подобный вывод требует рентгеноструктурных доказательств.

Для β -аминовинилиминов **137** ($X = NR^4$) таутомерные формы **A** и **B** трудно различимы, особенно при близком типе заместителей R^1 и R^4 , а форма **C** вообще неизвестна, о чем свидетельствуют, в частности, рентгеноструктурные исследования.^{284–287}

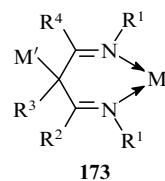
Полученные на основе β -аминовинилиминов ($X = NR^1$) координационные соединения, как считают авторы обзора²⁸⁸, могут быть представлены несколькими типами структур, среди которых наибольший интерес представляют структуры **171–173**.



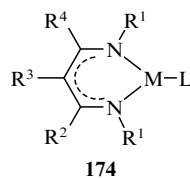
171



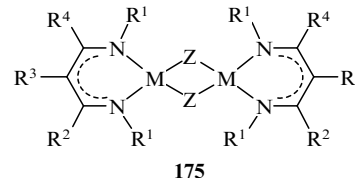
172



173

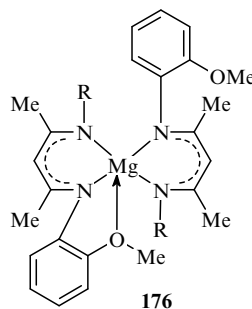


174

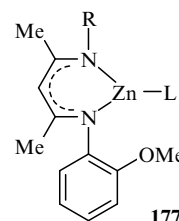


175

Металлохелаты анионных β -аминовинилиминных лигандов с делокализованными координационными связями широко представлены моно- (соединения типа **171**, **174**) и биядерными (соединение типа **175**) структурами.^{288–291} Представляет интерес недавно опубликованная работа²⁹² по синтезу несимметрично замещенного β -аминовинилимина (2-(2-метоксифенилимино)-4-(2,6-диизопропилфенилимино)пент-2-ена, BDI) и его комплексов с магнием и цинком ($(BDI)_2Mg$, $(BDI)MgPr^i$, $(BDI)MgNPr_2^i$, $(BDI)ZnN(SiMe_3)_2$ и $(BDI)ZnEt$). Строение бисхелатного комплекса магния (**176**) и монохелатных комплексов цинка (**177a,b**) было установлено методом РСА.



176



177a,b

$R = C_6H_3Pr_2^i-2,6$.

$R = C_6H_3Pr_2^i-2,6$; $L = Et$ (**a**), $N(SiMe_3)_2$ (**b**).

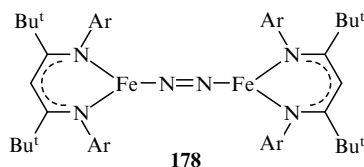
Найдено, что в бисхелатном комплексе магния два лиганда BDI по-разному координируют атом металла.

Среди многочисленных публикаций, посвященных монохелатным анионным комплексам **174**, перечислим лишь недавно опубликованные работы по строению трехкоординированных комплексов железа ($R^1 = 2,6-Pr_2^iC_6H_3$, $R^2 = Bu^i$, $L = Me$;²⁹³ $R^1 = 2,6-Pr_2^iC_6H_3$, C_6F_5 , Me , $2,6-Me_2C_6H_3$, $2,6-Cl_2C_6H_3$, $R^2 = Me$, $L = N(SiMe_3)_2$;²⁹⁴ $R^1 = Ar$, $R^2 = Alk$, $L = Et$, CH_2Bu^i , Pr^i ;²⁹⁵ $R^1 = 2,6-Pr_2^iC_6H_3$, $R^2 = Me$, Bu^i , $L = Et$, Bu^i , Bu^i (см.²⁹⁶)), кобальта ($R^1 = 2,6-Pr_2^iC_6H_3$, $R^2 = Bu^i$, $L = Cl$, Me ;²⁹³ $R^1 = 2,6-Pr_2^iC_6H_3$, $R^2 = Me$, $L = N(SiMe_3)_2$;²⁹⁴ $R^1 = 2,6-Cl_2C_6H_3$, $R^2 = Bu^i$, $L = Cl$, THF ;²⁹³ $R^1 = 2,6-Cl_2C_6H_3$, $R^2 = Me$, $L = Cl$, $N(SiMe_3)_2$ (см.²⁹⁷)), марганца ($R^1 = 2,6-Pr_2^iC_6H_3$, $R^2 = Me$, $L = N(SiMe_3)_2$ (см.²⁹⁴)), меди ($R^1 = Me$, $R^2 = H$, $L = OAc$;²⁹⁸ $R^1 = 2,6-Pr_2^iC_6H_3$, $R^2 = Me$, $L = SCPh_3$, Py (см.²⁹⁹)), цинка ($R^1 = 2,6-Pr_2^iC_6H_3$, $R^2 = Me$, $L = NPr_2$, OBu^i (см.³⁰⁰)); четырехкоординированных комплексов никеля ($(Dipp)NiR(2,4-Lut)$ ($Dipp = CH[CMen(C_6H_3Pr_2^i-2,6)]_2$, $2,4-Lut = 2,4$ -лутидин, $R = Me$, Et , Pr),³⁰¹ цинка ($(Dipp)Zn(OSiPh_3)(THF)$ ³⁰⁰ и магния ($(Dipp)Mg(NPr_2^i)(THF)$ и $(Dipp)Mg(OBu^i)(THF)$).³⁰⁰

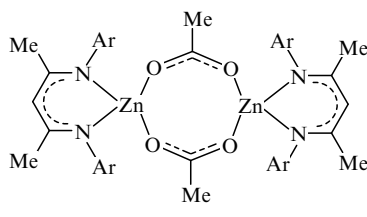
Соединения **174** могут существовать в виде биядерных комплексов **175** с двумя одноатомными мостиками Z ($Z = H$,³⁰² Hal ,^{297, 301–304} O ,³⁰⁵ OR ($R = H$, Alk , Ac),^{303, 305–308} NR_2 и др.). Так, в работе³⁰³ изучены монохелатные β -аминовинилиминаты (BDI: $R^1 = 2,6-Pr_2^iC_6H_3$, $R^2 = H$ или $R^1 = 2,6-Et_2C_6H_3$, $R^2 = H$) цинка состава $(BDI)ZnL$ с $L = Br$, Cl , Et , $N(SiMe_3)_2$, OH , OMe , OPr^i , OAc . Показано, что все они,

за исключением комплексов с $L = Et$ и $N(SiMe_3)_2$, существуют в димерной форме $(BDI)Zn(\mu-L)_2Zn(BDI)$.

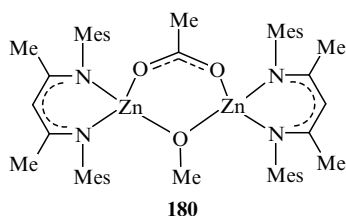
Известны и другие биядерные хелаты с мостиками большей длины. Так, в комплексе железа **178** два монохелатных фрагмента соединены двухатомным мостиком N_2 ,³⁰⁹ в комплексе цинка **179** — двумя трехатомными мостиками $O=C(Me)=O$,³¹⁰ а в комплексе **180** — одним трехатомным и одним одноатомным.³¹¹

**178**

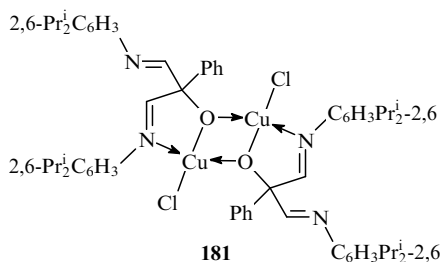
$Ar = C_6H_3Pr_2^{i-2,6}$.

**179**

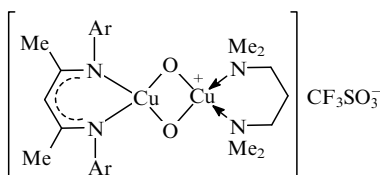
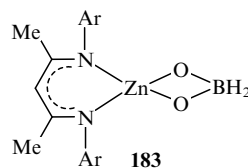
$Ar = C_6H_3Et_2-2,6$.

**180**

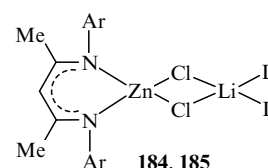
При взаимодействии 1,3-бис(2,6-диизопропилфенилимидо)-2-фенилпропана в метиловом или этиловом спирте с солями Cu^{2+} вместо ожидаемых β -аминовинилиминов были получены комплексы необычного строения. Так, с $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ был получен бис- β -дикетонат меди, а с $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ — димер **181**, структура которого была доказана методом РСА.³¹²

**181**

Большой класс биядерных комплексов металлов, содержащих в качестве лигандов β -аминовинилимины, составляют комплексы, в которых два атома металла, связанные мостиком, имеют различное лигандное окружение. К ним относятся комплексы **182–185**.^{313, 314}

**182****183**

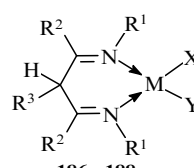
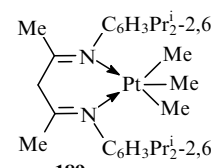
$Ar = C_6H_3Pr_2^{i-2,6}$.

**184, 185**

$L = OEt$ (**184**), THF (**185**);

$Ar = C_6H_3Pr_2^{i-2,6}$.

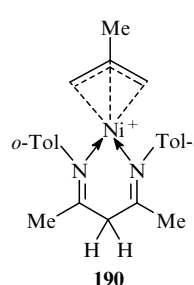
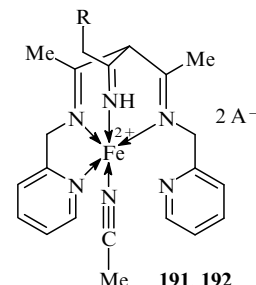
В рассмотренных выше комплексах β -аминовинилиминный лиганд присутствует в депротонированной форме. Вместе с тем известны комплексы, в которых лиганд присутствует в нейтральной форме, причем при координации с металлом стабилизируется нехарактерная для свободных енаминоиминов дииминная таутомерная форма **172**.²⁸⁸ Такая форма лиганда найдена в моноядерных комплексах **186–192**,^{315–321} а также в биядерных комплексах **193**³¹⁷ и **194**.^{286, 322}

**186–188****189**

186: $M = Ir$, $X = CO$, $Y = PPh_3$, $R^1 = H$, $R^2 = CF_3$, $R^3 = Allyl$;³¹⁵

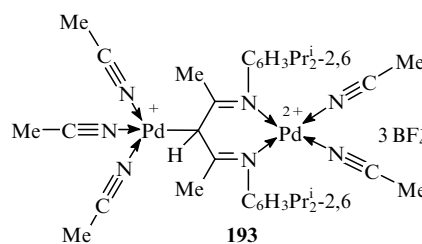
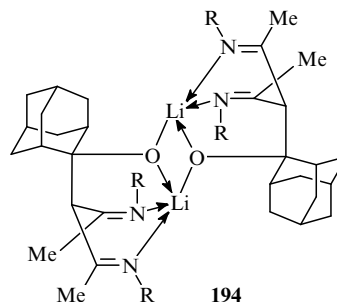
187: $M = Rh^+$, $X = Y = CO$, $R^1 = R^3 = H$, $R^2 = Me$;³¹⁶

188: $M = Ni$, $X = Y = Br$, $R^1 = C_6H_3Pr_2^{i-2,6}$, $R^2 = Me$, $R^3 = H$.³¹⁷

**190****191, 192**

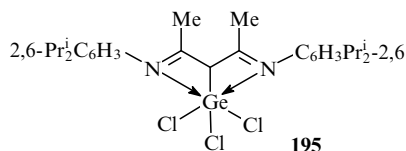
$R = Me$ (**191**), Ph (**192**);

$A = ClO_4^-$, PF_6^- .

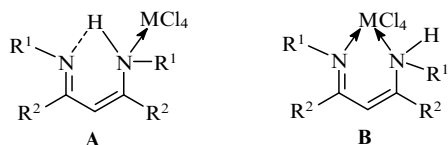
**193****194**

$R = C_6H_3Pr_2^{i-2,6}$.

Очевидно, что рассматриваемая таутомерная форма лиганда характерна и для комплекса **195**, в котором β -аминовинилиминный лиганд является тридентатным.³²³



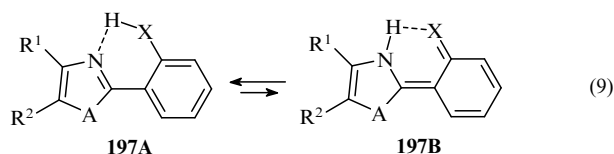
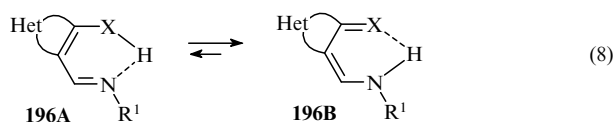
Представляет интерес структура аддуктов β-аминовинилиминов с MCl_4 ($M = Sn, Ti$),²⁶³ для которых предполагается образование $M-N$ -координированных форм **A** или **B**.



Из-за отсутствия рентгеноструктурных данных вопрос о строении этих комплексов остается открытым.

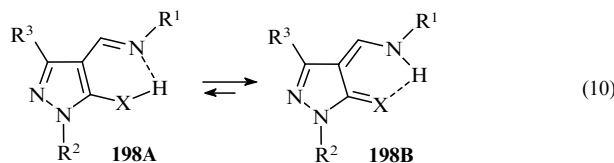
V. Гетероциклические азометины и их комплексы

Амино-, гидрокси(оксо)- и тиозамещенные гетероциклические азометины можно разделить на две группы в зависимости от типа иминной связи — соединения с экзоциклической (**196**) и эндоциклической связью $C=N$ (**197**).^{6, 8, 11, 38, 55, 56, 324–327}



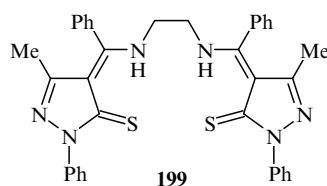
$X, A = NR^3, O, S$.

Наиболее изученными среди хелатирующих лигандов типа **196** являются производные пиразолов **198**. Для соединений с $X = NR^3$ характерна исключительно иминоформа **A**, а для соединений с $X = O$ и S — аминформа **B** (равновесие (10)).

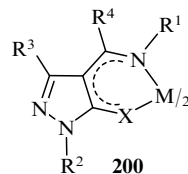


$X = NR^4, O, S; R^1 = H, Alk, Ar, Het; R^2, R^3, R^4 = H, Alk, Ar$.

Последняя реализуется как в растворе, так и в кристаллической фазе, что подтверждено данными рентгеноструктурных исследований. Например, такая форма найдена для ряда гидроксипиразолов **198** ($X = O$) с координационно активными заместителями R^1 ($R^1 = C_6H_4SMe-2$,³²⁸ $COCH_2Cl$,³²⁹ 8-хинолил,³³⁰ $C_6H_4NH_2-2$,³³¹ C_6H_4OH-2 ³³² и антипирил³³³) и для производных пиразолтиона **199**.³³⁴

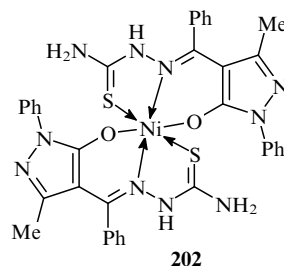
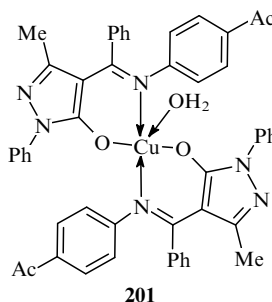


Комплексные соединения, полученные на основе соединений **198**, представлены исключительно ВКС **200** с анионными лигандами^{6, 8, 58, 324, 326, 335} с практически делокализованными внутрixelатными связями.

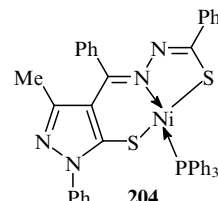
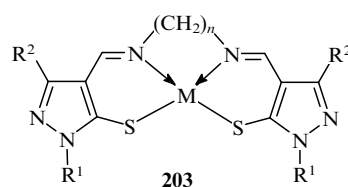


$X = O, S; M = Ni, Pd, Cu, Zn, Cd, Hg;$
 $R^1, R^2, R^3 = Alk, Ar; R^4 = H, Alk$.

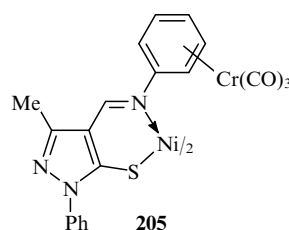
Комплексов металлов с гидроксипиразольными лигандами ($X = O$) известно немного (см., например, соединения **201**³³⁶ и **202**³³⁷),



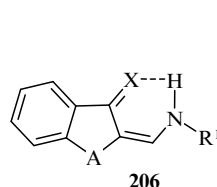
в то время как меркаптопиразольные комплексы весьма многочисленны.^{8, 158, 264, 338–353} Они представлены бисхелатными структурами **200** ($R^1 = Alk, Ar, Ph, cyclo-C_6H_{11}$, пиридил, краун-эфирный заместитель); трициклическими хелатами **203**, содержащими этиленовый,^{8, 349, 350} пропиленовый^{8, 349} и бутиленовый⁸ мостиковые фрагменты; бициклическими комплексами **204**, образованными за счет дополнительной координации металла координационно активным заместителем R^1 , а также гетероядерными структурами **205**.^{352, 353}



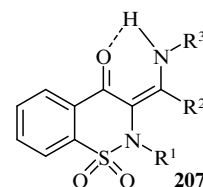
$M = Ni, Cu; n = 2, 3, 4$.



Изучение таутомерного равновесия (8) в ряду азометинов пиррола, фурана, тифена и их бензоаналогов^{10, 11, 55, 56} (соединения **206**),³⁵⁴ а также бензотиазина (соединения **207**)³⁵⁵ свидетельствует об их существовании преимущественно в енаминокетонной (тионной) таутомерной форме.



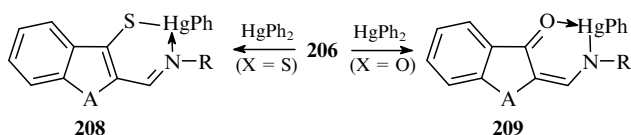
$A = NR^2, O, S; X = O, S;$
 $R^1 = H, Alk, Ar$.



$R^1, R^2 = Alk, Ar; R^3 = Ar,$
8-хинолил, 4-антипирил.

Это подтверждено также данными РСА соответствующих комплексов.^{8, 356–360}

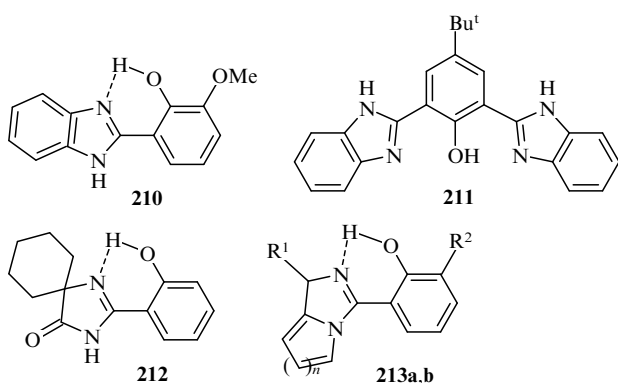
Сведения о возможности стабилизации определенных таутомерных форм в результате координации получены при изучении таутомерного равновесия (элементотропии)^{2–4} металлоорганических производных лигандов типа **206** (A, X = O, S). Показано,^{55, 361–363} что при взаимодействии енаминотиона **206** (X = S) с мягкой кислотой (в терминах принципа жестких и мягких кислот и оснований, ЖМКО)^{34, 35, 364–366} стабилизируется иминоформа лиганда (соединение **208**), тогда как аналогичное превращение с участием енаминокетона **206** (X = O) приводит к аминокетонной форме **209**.^{55, 56}



При этом образуются наиболее устойчивые с позиций принципа ЖМКО^{34, 35, 365} таутомеры.

Для лигандов типа **197** характерна фото(термо)таутомерия (равновесие (9)) с преобладанием таутомерной формы A (см. обзорные статьи^{6, 367}). Эта таутомерная форма наблюдается и в кристаллической фазе, о чем свидетельствуют данные рентгеноструктурных исследований.

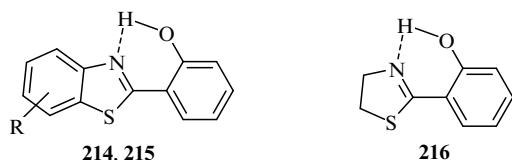
Среди соединений **197** рентгеноструктурно охарактеризованы производные бензоксазола (A = O: R¹–R² = бензо)³⁶⁸ и оксазолина,^{369, 370} и имидазола (A = NH: R¹ = R² = H;³⁷¹ R¹ = Ph, R² = NO₂ (см.³⁷²)). Установлены структуры бензимидазолов **210** и **211**,³⁷³ а также спиро(**212**),³⁷⁴ и полигетероциклических (**213a,b**) имидазолов.^{375, 376}



213a: R¹ = 2-C₅H₄N, R² = OMe; n = 1;

213b: R¹ = N-метилимидазол-2-ил, R² = H; n = 2.

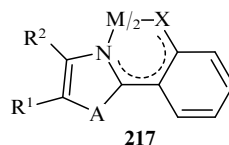
Таутомерная форма A характерна также для бензотиазолов **214**,³⁷⁷ **215**³⁷⁸ и тиазолинов **216**.³⁷⁹



R = H (**214**); 5,6-бензо (**215**).

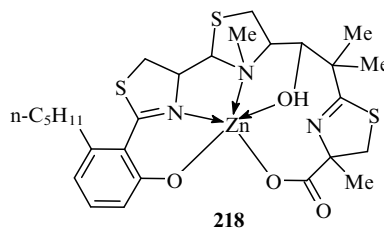
Лигандные системы типа **197** образуют практически исключительно ВКС **217** с делокализованными хелатными связями, что, как и в рассмотренных ранее системах, не позволяет судить о таутомерных формах лигандов. Первые комплексы этого типа³⁸⁰ были получены на основе 2-тозил-аминофенилбензимидаз(окс)азолов.³⁸¹

Структурные данные о строении комплексов **217** (X = NTs) с координационным узлом MN₄ немногочисленны.^{369, 370, 382}



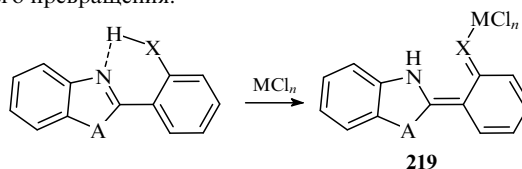
A, X = NTs, O, S, Se.

Более изучены комплексы на основе 2-гидроксифенил-азольных систем типа **217** (X = O). Среди них хелаты **217** A = NH, M = Cu, Co, R¹ = R² = Ph;³⁸³ A = NH, M = Cu, Co, R¹–R² = бензо;^{384, 385} A = O, M = Cu, Co, Ni, Zn, R¹ = H, R² = H, Me, Ph;^{386–388} A = O, M = Cu, R¹–R² = бензо;^{389, 390} A = S, M = Cu, R¹–R² = бензо^{391, 392} и тиазолиновый комплекс **218**.³⁹³



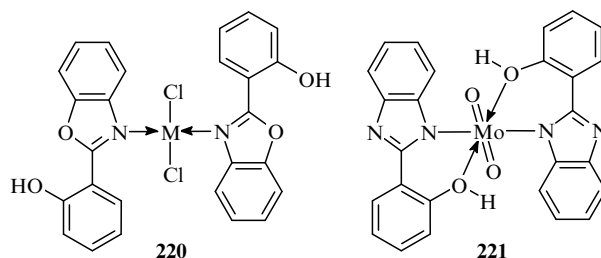
Известно лишь несколько комплексов на основе меркаптофенилазолов (**217**, X = S, M = Zn, A = O, R¹ = H, R² = Me)³⁹⁴ и гидроселенопроизводных (**217**, X = Se, M = Zn, A = O, R¹ = H, R² = Me).³⁹⁵

О возможности стабилизации при координации нехарактерной хиноидной формы **197B** свидетельствуют данные ИК-спектральных исследований молекулярных комплексов галогенидов металлов **219**, образовавшихся в ходе следующего превращения:^{6, 396, 397}



A = NH, O; X = NTs, O; M = Sn, Ti, Co, Cu, Zn; n = 2, 4.

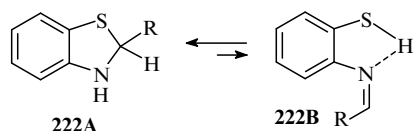
Однако это утверждение требует более надежных рентгеноструктурных доказательств, так как в аналогичных структурно охарактеризованных комплексах **220** и **221** с N- (**220**)^{398, 399} или N,O-координацией (**221**)⁴⁰⁰ металла сохраняется енольная форма лиганда.



M = Pd, Pt.

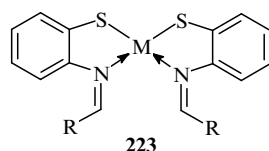
Представляет интерес структура соединения **221**, в котором металл замещает атом водорода при эндоциклическом атоме азота, а не экзоциклический фенольный протон.

Стабилизация таутомерных форм азометиновых лигандов наблюдается не только в случае прото- и элементотропной, но и в случае кольчато-цепной таутомерии азольных лигандных систем **222**.^{6, 401–403}



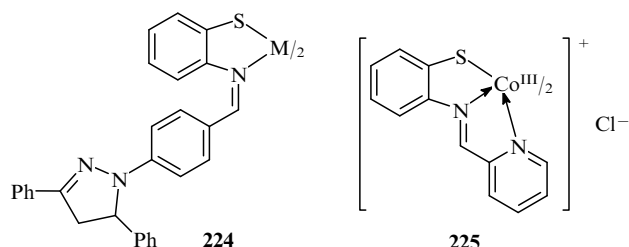
R = Ar, Het.

В свободном состоянии (и в растворах, и в кристаллической фазе) соединение **222** существуют преимущественно в закрытой таутомерной форме **A**. При координации происходит стабилизация формы **B** (комплекс **223**).^{6, 8, 34, 35, 58, 157}



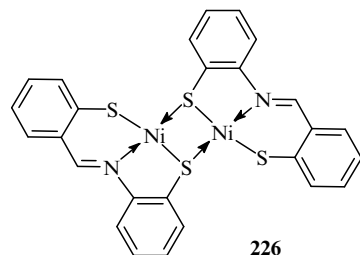
M = Ni, Pd, Pt; R = Ar, Het.

На основе бензотиазолинов недавно были получены пятичленные хелаты с координационными узлами MN_2S_2 (соединения **223** (R = Ar),^{404–406} **224**⁴⁰⁷ и **225**⁴⁰⁸).



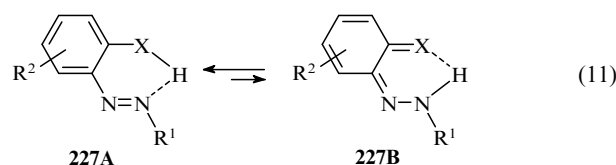
M = Co, Ni, Zn, Cd.

Известен один пример структурно охарактеризованного биядерного меркаптоазометинового хелата **226** с S-мостиком и координационным узлом MNS_3 .⁴⁰⁹



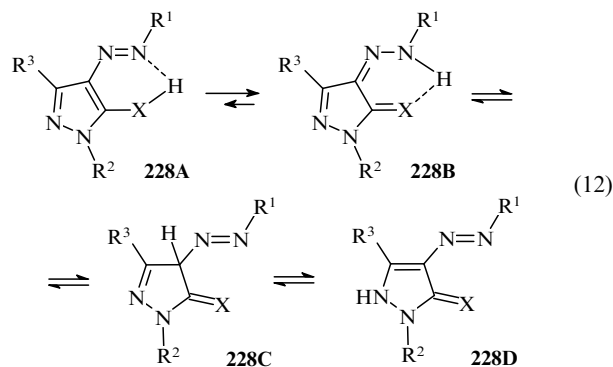
VI. Гидрокси(меркапто)азосоединения и их металлохелаты

Таутомерные превращения наблюдаются и в случае бисазотистых аналогов азометинов — гидрокси(меркапто)производных ароматических **227** и гетероциклических **228** азосоединений.^{6, 34, 35, 410, 411}



$R^1 = \text{Ar, Het; } R^2 = \text{бензо, OAlk, Hal, NO}_2$;

$X = \text{O, NR}^3$ ($R^3 = \text{Alk, Ts}$).

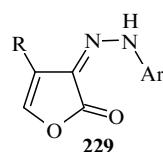


$X = \text{NR}^4, \text{O, S, Se; } R^1 = \text{Ar, Het; } R^2 = R^3 = R^4 = \text{H, Alk, Ar.}$

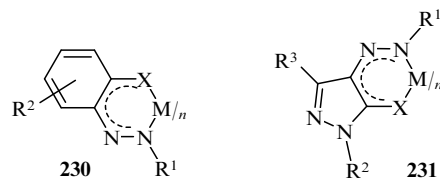
Для лигандов **227** и **228** характерна азо–гидразонная таутомерия (равновесие (11)). При этом в случае ароматических аминов (**227**, $X = \text{NR}^3$, $R^1 = \text{Ar}$) и гидроксизосоединений (**227**, $X = \text{O}$, $R^1 = \text{Ar}$) равновесие сдвинуто в сторону азо-таутомера **A**.^{411–414} Для пиразольных соединений **228**^{6, 34, 35, 38, 411, 415} имеет место более сложное равновесие (12), в котором преобладающим является таутомер **B**.^{6, 38, 411, 412} Показательны данные работы⁴¹⁶, в которой на основании результатов спектроскопии ЯМР ^{15}N (CDCl_3) и PCA показано, что комплексы **227** существуют преимущественно в азофенольной (**227A**), в то время как соединения **228** — в оксигидразонной (**228B**) таутомерной форме. Аналогичная картина характерна для соединений типа **227** и **228** в кристаллической фазе.

Так, соединения **228** ($X = \text{O}$) в твердой фазе существуют исключительно в форме **228B** ($R^1 = \text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,4}$, $R^2 = \text{Ph}$, $R^3 = \text{Me}$;^{417, 418} $R^1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-4}$, $R^2 = \text{Ph}$, $R^3 = \text{Me}$;⁴¹⁹ $R^1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-4}$, $R^2 = \text{Ph}$, $R^3 = \text{Me}$;⁴²⁰ $R^1 = \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-2,4}$, $R^2 = \text{Ph}$, $R^3 = \text{Me}$;⁴²¹ $R^1 = R^2 = \text{Ph}$, $R^3 = \text{COOPr}$;⁴²² $R^1 = R^2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$, $R^3 = \text{CO}_2\text{Et}$ ⁴²³), такая же форма характерна для меркаптопиразольных производных ($X = \text{S}$, $R^1 = R^2 = \text{Ph}$, $R^3 = \text{Me}$)⁴²⁴ и только аминопроизводные существуют в азоформе (**228A**, $X = \text{NR}^4$).^{6, 425}

Оксигидразонная таутомерная форма характерна и для гидроксизосоединений изоксазола **229**.⁴²⁶



Известно большое число комплексов металлов с гидрокси(меркапто)азолигандами типа **230** и **231** с практически делокализованными внутрixelатными связями.

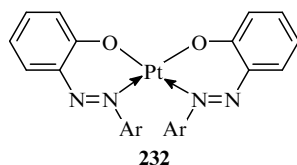


$X = \text{NR}^4, \text{O, S; } n = 2, 3; R^1 = \text{Ar, Het; } R^2, R^3, R^4 = \text{H, Alk, Ar.}$

Авторы работы⁴²⁷ предположили, что в полученном ими комплексе кобальта **230** ($X = \text{NH}$, $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{H}$, $M = \text{Co}$) реализуются два пятичленных металлацикла. Однако эта гипотеза требует подтверждения, так как в аналогичном

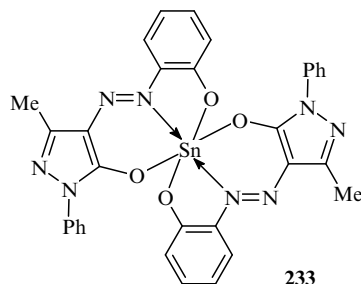
комплексе никеля (по данным PCA) образуются два шестичленных металаццикла,⁴²⁸ а в хелате ($X = \text{NTs}$) сосуществуют пяти- и шестичленный металацциклы.⁴²⁹ Шестичленные металацциклические структуры реализуются и в координационных соединениях на основе гидроксиароматических азосоединений **230** ($X = \text{O}$, $M = \text{Ni}$,⁴³⁰ Cu ,⁴³¹ Pt ⁴³²).

Комплексы **230** обычно имеют *транс*-плоское строение, однако в случае платинового комплекса удалось выделить и структурно охарактеризовать *цис*-изомер **232**.⁴³²

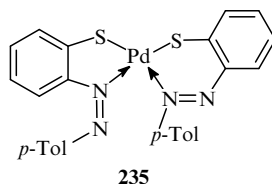
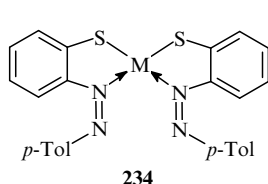


Для комплексов никеля с аминоксазолигандными пиразольного ряда **231** ($X = \text{NR}^4$, $M = \text{Ni}$) также характерно образование шестичленных хелатных структур.^{425, 433}

Согласно данным спектроскопии ЯМР ¹H и величинам дипольных и магнитных моментов, пиразольные комплексы никеля (**231**, $X = \text{O}$, $R^1, R^2, R^3 = \text{Alk}, \text{Ar}$) в растворах и в кристаллическом состоянии имеют тетраэдрическую структуру.⁴³⁴ Согласно данным PCA, для комплекса меди **231** ($M = \text{Cu}$, $n = 2$, $R^1 = R^2 = \text{Ph}$, $R^3 = \text{Me}$) характерна⁴³⁵ плоская структура, для аналогичного комплекса цинка — псевдотетраэдрическая, а для комплексов кобальта и никеля — октаэдрические ($[\text{CoL}_3] \cdot 3 \text{ MeOH}$, $[\text{NiL}_2] \cdot 2 \text{ MeOH}$; LH — лиганд **220**) структуры. Октаэдрическая структура реализуется и в хелате **233**.⁴³⁶

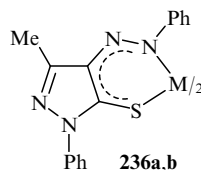


Комплексы с лигандами **227** ($X = \text{S}$) могут содержать два пятичленных (соединение **234**),^{437–441} или пяти- и шестичленные (соединение **235**)^{411, 442} металацциклы (внутрихелатная изомерия).



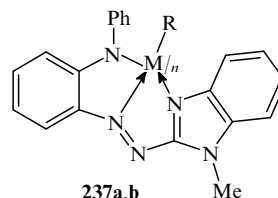
$M = \text{Ni}, \text{Zn}$.

В то же время хелаты на основе 4-азопроизводных пиразолонов-5 (**228**, $X = \text{S}$) содержат только шестичленные металацциклы, как, например, в комплексе **236**.^{443, 444}



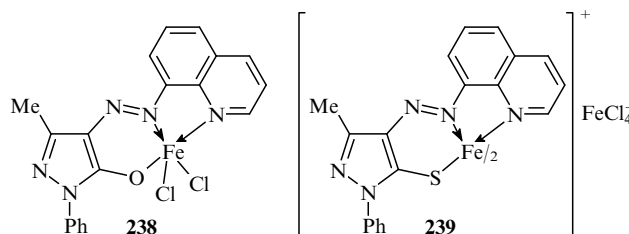
$M = \text{Zn}$, $n = 2$ (a); $M = \text{Ru}$, $n = 3$ (b).

В хелатах, полученных на основе ароматических азосоединений **227** с координационно активными заместителями (R^1 — производные азотистых гетероциклов Het), внутрихелатная изомерия возникает за счет возможного замыкания разноразных металацциклов. Так, на основе аминоксазолигандов типа **227** синтезированы комплексы **237a,b**, в которых, согласно данным PCA, имеются два пятичленных металаццикла **187**.^{445, 446}



$M = \text{Pd}$, $n = 1$, $R = \text{OAc}$ (a); $M = \text{Ni}$, $n = 2$, R — отсутствует (b).

Пиразольные азосоединения типа **228** ($X = \text{O}, \text{S}$; $R = 8$ -хинолил) при координации с металлами образуют пяти- и шестичленные металацциклы (соединения **238** и **239**).⁴⁴⁷



Строение комплекса **239** доказано методом PCA.⁴⁴⁷

VII. Заключение

Рассмотренные в настоящем обзоре лигандные системы широко применяются в синтезе типичных хелатных металлокомплексов. В этих комплексах лиганд присутствует в депротонированном виде (L^-) с делокализованными внутрихелатными связями. Если в координации с металлом участвует протонированный лиганд (LH), то образуются молекулярные комплексы, в которых лиганд находится в нестандартной таутомерной форме. Полученные данные свидетельствуют о том, что координация с металлом является одним из эффективных методов стабилизации нестандартных таутомерных форм хелатирующих лигандных систем.^{27–30, 58}

С целью развития исследований в области стабилизации таутомеров в результате координации с металлом следует расширить круг изучаемых прототропных лигандных систем.^{34, 35, 448} Помимо рассмотренных в настоящем обзоре хелатирующих лигандов, в рассмотрение следует включить аминок-, гидрокси- и тиопроизводные гетероциклов,^{6, 28, 326, 327, 449–452} а также тозиламино-⁴⁵³ и гидрокси-фенилазины.^{454, 455} Учитывая, что комплексообразование позволяет стабилизировать не только прототропные, но и другие виды таутомеров, следует расширить круг лигандных систем, для которых характерна элементотропная (см. раздел III.4), фото- и термохромная (см. раздел V), кольчаточная (см. раздел V) и азидо-тетразольная⁶ таутомерия. Эти таутомерные системы только начинают изучать.

Особого внимания заслуживают вопросы конкурентной координации (см.³²⁶) и стабилизации неклассических металлоорганических структур.

Обзор написан при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект НШ-945.2003.3), программы «Университеты России» (проект ур. 05.01.028) и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 03-03-32842 и 04-03-96805).

Литература

1. В.И.Минкин. Дис. д-ра хим. наук. РГУ, Ростов-на-Дону, 1966
2. В.И.Минкин, Л.П.Олехнович, Ю.А.Жданов. *Молекулярный дизайн таутомерных систем*. Изд-во Ростовского ун-та, Ростов-на-Дону, 1977
3. V.I.Minkin, L.P.Olekhnovich, Yu.A.Zhdanov. *Molecular Design of Tautomeric Compounds*. (Ed. D.Reidel). Kluwer, Dordrecht; Boston, 1988
4. L.P.Olekhnovich, Yu.A.Zhdanov. *Acc. Chem. Res.*, **14**, 210 (1981)
5. V.I.Minkin. *Pure Appl. Chem.*, **61**, 661 (1989)
6. V.I.Minkin, A.D.Garnovskii, J.Elguero, A.R.Katritzky, O.V.Denisko. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **76**, 157 (2000)
7. Л.П.Олехнович, В.П.Курбатов, О.А.Осипов, Л.С.Минкина, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **38**, 2512 (1968)
8. A.D.Garnovskii, A.L.Nivorozhkin, V.I.Minkin. *Coord. Chem. Rev.*, **126**, 1 (1993)
9. *Вестн. РАН*, **74**, 379 (2004)
10. В.И.Минкин, Т.Н.Грибанова, А.Д.Дубонос, В.А.Брень, Р.М.Миняев, Е.Н.Шепеленко, А.В.Цуканов. *Рос. хим. журн.*, **48**, 30 (2004)
11. В.А.Брень, В.И.Минкин. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **25**, 663 (1982)
12. В.И.Минкин, Л.П.Олехнович, Ю.А.Жданов. В кн. *Открытия советских ученых. Т. 2*. (Под ред. Ю.П.Конюшей). Изд-во МГУ, Москва, 1988. С. 28
13. В.И.Минкин, Л.Е.Ниворожкин, М.С.Коробов. *Успехи химии*, **63**, 303 (1994)
14. В.И.Минкин, Л.Е.Ниворожкин. *Рос. хим. журн.*, **40**, 12 (1996)
15. V.I.Minkin. *Chem. Rev.*, **104**, 2751 (2004)
16. А.В.Метелица, В.И.Минкин, М.С.Коробов, С.О.Безуглый, А.Н.Петрухин, Ф.Е.Гостев, А.А.Титов, О.М.Саркисов. *Рос. хим. журн.*, **48**, 87 (2004)
17. Ю.Н.Кукушкин. *Успехи химии*, **39**, 362 (1970)
18. Л.М.Школьников, М.А.Порай-Кошиц. В кн. *Кристаллохимия (Итоги науки и техники). Т. 16*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1982. С. 117
19. A.R.Siedle. In *Comprehensive Coordination Chemistry. Vol. 2*. (Eds G.Wilkinson, R.D.Gillard, J.A.Mc Cleverty). Pergamon Press, Oxford, 1987. P. 365
20. W.S.Rees. In *Encyclopedia of Inorganic Chemistry. Vol. 1*. Wiley, Chichester, 1994. P. 78
21. C.Pettinari, F.Marchetti, A.Drozdzov. In *Comprehensive Coordination Chemistry-II. Vol. 1*. (Ed. A.V.P.Lever). Elsevier, Oxford; New York, 2003. P. 97
22. А.Д.Гарновский, И.Е.Уфлянд, И.С.Васильченко, А.И.Ураев, А.С.Бурлов, А.В.Бичеров, Е.Л.Анпилова. *Рос. хим. журн.*, **48**, 5 (2004)
23. В.В.Скопенко, А.Д.Гарновский, В.М.Амиранов, И.С.Васильченко, Е.Л.Анпилова, Т.Ю.Слива. *Успехи химии*, **73**, 797 (2004)
24. R.Mehrotra, R.C.Bohra, D.P.Gaur. *Metal β -Diketones and Allied Derivatives*. Academic Press, London, 1978
25. S.Kawaguchi. *Coord. Chem. Rev.*, **70**, 51 (1986)
26. S.Kawaguchi. In *Variety in Coordination of Ligands in Metal Complexes*. Springer-Verlag, Berlin, 1988
27. А.Д.Гарновский, Д.А.Гарновский, А.С.Бурлов, И.С.Васильченко. *Рос. хим. журн.*, **40**, 19 (1996)
28. A.D.Garnovskii, A.P.Sadimenko, M.I.Sadimenko, D.A.Garnovskii. *Coord. Chem. Rev.*, **173**, 31 (1998)
29. А.Д.Гарновский. *Журн. неорг. химии*, **43**, 1491 (1998)
30. A.D.Garnovskii, B.I.Kharisov, L.M.Blanco, D.A.Garnovskii, A.S.Burlov, I.S.Vasilchenko, G.I.Bondarenko. *J. Coord. Chem.*, **46**, 365 (1999)
31. J.Forniés, F.Martinez, R.Navarro, E.P.Urriolabeitia. *Organometallics*, **15**, 1813 (1996)
32. J.Forniés, R.Navarro, M.Tomas, E.P.Urriolabeitia. *Organometallics*, **12**, 940 (1993)
33. T.Yamaguchi, Y.Sasaki, T.Ito. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4038 (1990)
34. А.Д.Гарновский, И.С.Васильченко, Д.А.Гарновский. *Современные аспекты синтеза металлокомплексов*. ЛаПО, Ростов-на-Дону, 2000
35. *Synthetic Coordination and Organometallic Chemistry*. (Eds A.D.Garnovskii, B.I.Kharisov). Marcel Dekker, New York; Basel, 2003
36. *Прямой синтез координационных соединений*. (Под ред. В.В.Скопенко). Вентури, Киев, 1997
37. *Direct Synthesis of Coordination and Organometallic Compounds*. (Eds A.D.Garnovskii, B.I.Kharisov). Elsevier, Amsterdam, 1999
38. J.Elguero, C.Marzin, A.R.Katritzky, P.Linda. In *The Tautomerism of Heterocycles. Adv. Heterocycl. Chem., Suppl. 1*. New York, Academic Press, 1976. P. 266
39. W.Holzer, K.Mereiter, B.Plagens. *Heterocycles*, **50**, 799 (1999)
40. A.B.Uzoukwu, S.S.Al-Juaid, P.B.Hichcock, J.D.Smith. *Polyhedron*, **12**, 2719 (1993)
41. J.A.M.Guard, P.J.Steel. *Austr. J. Chem.*, **47**, 1453 (1994)
42. Y.Akama, M.Shiro, T.Ueda, M.Kajitani. *Acta Crystallogr., Sect. C. Cryst. Struct. Commun.*, **51**, 1310 (1995)
43. T.Ryckmans, H.-G.Viehe, J.Feneau Dupont, B.Tinant, J.-P.Declercq. *Tetrahedron*, **53**, 1729 (1997)
44. E.Uhlemann, A.Friedrich, G.Hinsche, W.Mickler, U.Schilde. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **50**, 37 (1995)
45. W.Mickler, A.Reich, S.Sawusch, U.Schilde, E.Uhlemann. *Acta Crystallogr., Sect. C. Cryst. Struct. Commun.*, **54**, 776 (1998)
46. C.Pettinari, F.Accorroni, A.Cingolani, F.Marchetti, A.Cassetta, L.Barba. *J. Organomet. Chem.*, **566**, 187 (1998)
47. J.-L.Wang, X.Zhang, M.Yu, F.-M.Miao. *Pol. J. Chem.*, **75**, 1367 (2001)
48. C.Pettinari, F.Marchetti, A.Cingolani, A.Gindulyte, L.Massa, M.Rossi, F.Caruso. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2171 (2001)
49. C.Pettinari, F.Marchetti, C.Santini, R.Pettinari, A.Drozdzov, S.Troyanov, G.A.Battiston, R.Gerbasi. *Inorg. Chim. Acta*, **315**, 88 (2001)
50. F.Marchetti, C.Pettinari, R.Pettinari, A.Cingolani, M.Camalli, R.Spagna. *Inorg. Chim. Acta*, **299**, 65 (2000)
51. F.Marchetti, C.Pettinari, A.Cingolani, G.G.Lobbia, A.Cassetta, L.Barba. *J. Organomet. Chem.*, **517**, 141 (1996)
52. M.F.Mahon, K.C.Molloy, B.A.Omotowa, M.A.Misubi. *J. Organomet. Chem.*, **511**, 227 (1996)
53. A.Cingolani, Effendy, F.Marchetti, C.Pettinari, R.Pettinari, B.W.Skelton, A.H.White. *Inorg. Chem.*, **41**, 1151 (2002)
54. В.И.Минкин, Л.П.Олехнович, Ю.А.Жданов. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **22**, 274 (1977)
55. В.А.Брень. Дис. д-ра хим. наук. РГУ, Ростов-на-Дону, 1986
56. В.А.Брень. *Рос. хим. журн.*, **40**, 134 (1996)
57. И.С.Васильченко. Дис. канд. хим. наук. РГУ, Ростов-на-Дону, 2000
58. А.Д.Гарновский, И.С.Васильченко. *Успехи химии*, **71**, 1064 (2002)
59. K.Ogawa, T.Fujiwara, J.Harada. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, **344**, 169 (2000)
60. H.Unver, E.Kendi, K.Guven, T.N.Durlu. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **57**, 685 (2002)
61. C.L.Allaway, M.Daly, M.Nieuwenhuyzen, G.C.Saunders. *J. Fluorine Chem.*, **115**, 91 (2002)
62. В.Л.Абраменко, В.С.Сергиенко. *Журн. неорг. химии*, **47**, 905 (2002)
63. D.J.Darensbourg, P.Rainey, J.Yarbrough. *Inorg. Chem.*, **40**, 986 (2001)
64. H.Fukuda, K.Amimoto, H.Koyama, T.Kawato. *Org. Biomol. Chem.*, **1**, 1578 (2003)
65. S.J.Coles, M.B.Hursthouse, D.G.Kelly, A.J.Toner. *Polyhedron*, **19**, 177 (2000)
66. J.M.Fernandez, G.F.del Rio-Portilla, B.Quiroz-Garcia, R.A.Toscano, R.Salcedo. *J. Mol. Struct.*, **561**, 197 (2001)
67. В.И.Высоцкий, О.В.Патрушева, В.В.Исаков. *Журн. орг. химии*, **38**, 1181 (2002)
68. H.Nazir, M.Yildiz, H.Yilmaz, M.N.Tahir, D.Ulku. *J. Mol. Struct.*, **524**, 241 (2000)

69. Ю.М.Чумаков, Б.А.Антосяк, М.Д.Мазус, В.И.Цапков, Н.М.Самусь. *Журн. структ. химии*, **41**, 1095 (2000)
70. T.Hokelek, M.Isiklan, Z.Kilic. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **57**, 117 (2001)
71. B.Liu, R.-X.Hu, Z.-F.Chen, X.-B.Chen, H.Liang. *Jiegou Huaxue (Chin. J. Struct. Chem.)*, **21**, 414 (2002); *Chem. Abstr.*, **137**, 352967 (2002)
72. T.Hokelek, Z.Kilic, M.Isiklan, M.Hayvali. *Anal. Sci.*, **18**, 215 (2002)
73. T.Hokelek, Z.Kilic, Z.Hayvali. *Anal. Sci.*, **18**, 495 (2002)
74. L.E.Khoo, Y.Q.Zhang, S.W.Ng. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **56**, e350 (2000)
75. K.Wozniak, E.Grech, A.Szady-Chelmeniecka. *Pol. J. Chem.*, **74**, 717 (2000)
76. A.Berkessel, M.R.Vennemann, J.Lex. *Eur. J. Org. Chem.*, 2800 (2002)
77. A.K.Sah, C.P.Rao, P.K.Saarenketo, E.Kolehmainen, K.Rissanen. *Carbohydr. Res.*, **335**, 33 (2001)
78. A.K.Sah, C.P.Rao, P.K.Saarenketo, E.Kolehmainen, K.Rissanen. *Carbohydr. Res.*, **337**, 79 (2002)
79. G.Rajsekhar, U.B.Gangadharath, C.P.Rao, P.Guionneau, P.K.Saarenketo, K.Rissanen. *Carbohydr. Res.*, **337**, 1477 (2002)
80. Л.Х.Миначева, И.С.Иванова, Е.Н.Пятова, А.В.Дорохов, А.В.Бичеров, А.С.Бурлов, А.Д.Гарновский, В.С.Сергиенко, А.Ю.Цивадзе. *Докл. АН*, **395**, 626 (2004)
81. M.Kwiatkowski, E.Kwiatkowski, A.Olechnowicz, B.Kosciuszko-Panek, D.M.Ho. *Pol. J. Chem.*, **68**, 85 (1994)
82. L.Govindasamy, D.Velmurugan, T.M.Rajendran. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **55**, 1368 (1999)
83. J.Wang, D.Cheng. *Lanzhou Dax. Xuebao, Zir. Kex. (J. Lanzhou U. (Nat. Sci.))*, **36**, 61 (2000); *Chem. Abstr.*, **135**, 27067 (2001)
84. J.P.Corden, P.R.Bishop, W.Errington, M.G.H.Wallbridge. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **52**, 2777 (1996)
85. A.Filarowski, A.Koll, T.Glowiak. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 835 (2002)
86. V.Rozenberg, T.Danilova, E.Sergeeva, E.Vorontsov, Z.Starikova, K.Lysenko, Y.Belokon. *Eur. J. Org. Chem.*, 3295 (2000)
87. E.M.Mohamed, S.Chandrasekar, K.Panchanatheswaran. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **59**, o234 (2003)
88. K.V.A.Gowda, M.K.Kokila, Puttaraja, M.V.Kulkarni, N.C.Shivaprakash. *Indian J. Chem., Sect. B*, **41**, 2428 (2002)
89. В.С.Сергиенко, А.Е.Мистрюков, В.В.Литвинов, М.И.Княжанский, А.Д.Гарновский, М.А.Порай-Кошиц. *Коорд. химия*, **16**, 168 (1990)
90. M.Gavranic, B.Kaitner, E.Mestrovic. *J. Chem. Crystallogr.*, **26**, 23 (1996)
91. B.Kaitner, G.Pavlovic. *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **52**, 2573 (1996)
92. H.Unver, M.Yildiz, D.M.Zengin, S.Ozbey, E.Kendi. *J. Chem. Crystallogr.*, **31**, 211 (2001)
93. H.Unver, D.M.Zengin, T.N.Durlu. *Anal. Sci.*, **17**, 1021 (2001)
94. G.Pavlovic, J.M.Sosa, D.Vikic-Topic, I.Leban. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **58**, o317 (2002)
95. A.von Zelevsky. *Inorg. Chem.*, **20**, 4448 (1981)
96. A.von Zelevsky. *Stereochemistry of Coordination Compounds*. Wiley, Chichester; New York, 1996
97. А.В.Метелица, М.С.Коробов, Л.Е.Ниворожкин, В.И.Минкин, В.Е.Смит. *Журн. орг. химии*, **34**, 1203 (1998)
98. K.Wozniak, W.Kolodziejski, R.Anulewicz, D.Pawlak, K.Jackowski, T.Dziembowska, Z.Rozwadowski. *J. Mol. Struct.*, **478**, 267 (1999)
99. L.Y.Wang, W.-H.Sun, L.Q.Han, Z.L.Li, Y.Hu, C.He, C.H.Yan. *J. Organomet. Chem.*, **650**, 59 (2002)
100. S.M.El-Hedani. *J. Coord. Chem.*, **57**, 497 (2004)
101. H.Temel, Ü.Cakir, V.Tolan, B.Oclulich, H.I.Ugras. *J. Coord. Chem.*, **57**, 571 (2004)
102. C.Unaleroglu, T.Hokelek. *Spectrosc. Lett.*, **35**, 317 (2002)
103. D.J.Darensbourg, J.C.Yarbrough. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 6335 (2002)
104. M.Kabak, A.Elmalı, Y.Elerman, T.N.Durlu. *J. Mol. Struct.*, **553**, 187 (2000)
105. X.Jia, X.S.Li, Z.Y.Zhou. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **58**, o183 (2002)
106. D.K.Dey, S.P.Dey, A.Elmalı, Y.Elerman. *J. Mol. Struct.*, **562**, 177 (2001)
107. C.-M.Che, H.-L.Kwong, W.-C.Chu, K.-F.Cheng, W.-S.Lee, H.-S.Yu, C.-T.Yeung, K.-K.Cheung. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1456 (2002)
108. A.Linden, A.J.Rippert. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **59**, o390 (2003)
109. D.R.Wang, A.Behrens, M.Farahbakhsh, J.Gatjens, D.Rehder. *Chem.-Eur. J.*, **9**, 1805 (2003)
110. N.Galic, D.Matkovic-Calogovic, Z.Cimerman. *Struct. Chem.*, **11**, 361 (2000)
111. T.Hokelek, N.Akduran, M.Yildiz, Z.Kilic. *Anal. Sci.*, **16**, 553 (2000)
112. H.Houjou, S.Tsuzuki, Y.Nagawa, K.Hiratani. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 831 (2002)
113. R.Thirumurugan, K.Vengadesan, S.S.S.Raj, G.Shanmugam, H.-K.Fun. *Cryst. Res. Technol.*, **35**, 987 (2000)
114. H.Houjou, Y.Nagawa, K.Hiratani. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 3861 (2001)
115. F.C.J.M.van Veggel, W.Verboom, D.N.Reinholdt. *Chem. Rev.*, **94**, 279 (1994)
116. J.D.Pike, D.T.Rose, D.Coucovanis. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 761 (2001)
117. D.A.Clemente, A.Marzotto. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **59**, 43 (2003)
118. A.Elmalı, M.Kabak, E.Kavlakoglu, Y.Elerman, T.N.Durlu. *J. Mol. Struct.*, **510**, 207 (1999)
119. M.Dubs, R.Krieg, H.Gorls, B.Schonecker. *Steroids*, **65**, 305 (2000)
120. Y.Yuan, J.Long, J.Sun, K.L.Ding. *Chem.-Eur. J.*, **8**, 5033 (2002)
121. H.Pizzala, M.Carles, W.E.E.Stone, A.Thevand. *J. Mol. Struct.*, **526**, 261 (2000)
122. Ю.А.Устынюк, Н.Е.Борисова, В.М.Носова, М.Д.Решетова, С.С.Талисманов, С.Е.Нефедов, Г.А.Александров, И.Л.Еременко, И.И.Моисеев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 454 (2002)
123. A.Aguiari, E.Bullita, U.Casellato, P.Guerriero, S.Tamburini, P.A.Vigato. *Inorg. Chim. Acta*, **202**, 157 (1992)
124. K.Brychcy, K.Drager, K.-J.Jens, M.Tilset, U.Behrens. *Chem. Ber.*, **127**, 1817 (1994)
125. Z.Popovic, V.Roje, G.Pavlovic, D.Matkovic-Calogovic, G.Giester. *J. Mol. Struct.*, **597**, 39 (2001)
126. Л.Беллами. *Инфракрасные спектры сложных молекул*. Инлит, Москва, 1963
127. В.А.Алексеев, А.С.Бурлов, Б.М.Болотин, О.А.Лукова, В.С.Недзвецкий, А.Д.Гарновский. *Коорд. химия*, **17**, 76 (1991)
128. S.Kötte, L.Stelzig, R.Wonnemann, B.Krebs. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626**, 1575 (2000)
129. E.T.Karimov, E.Köksal, R.Köseoglu. *J. Coord. Chem.*, **57**, 591 (2004)
130. A.Elmalı. *J. Chem. Crystallogr.*, **30**, 473 (2000)
131. M.Kanesato, F.N.Ngassapa, T.Yokoyama. *Anal. Sci.*, **16**, 781 (2000)
132. S.Mizukami, H.Houjou, M.Kanesato, K.Hiratani. *Chem.-Eur. J.*, **9**, 1521 (2003)
133. Ю.М.Чумаков, Б.Я.Антосяк, М.Д.Мазус, В.И.Цапков, Н.М.Самусь. *Кристаллография*, **45**, 1025 (2000)
134. C.Dietz, F.W.Heinemann, A.Grohmann. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **55**, 1037 (2000)
135. M.Yogavel, S.Selvanayagam, D.Velmurugan, S.Shanmuga, S.Raj, H.-K.Fun, M.Marappan, M.Kandaswamy. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **59**, 83 (2003)
136. S.Brooker, G.S.Dunbar, T.Weyhermüller. *Supramol. Chem.*, **13**, 601 (2001)
137. H.Shimakoshi, H.Takemoto, I.Aritome, Y.Hisaeda. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 4809 (2002)
138. H.Shimakoshi, T.Kai, I.Aritome, Y.Hisaeda. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 8261 (2002)
139. S.Akine, T.Taniguchi, T.Nabeshima. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 8861 (2001)
140. A.Star, I.Goldberg, B.Fuchs. *J. Organomet. Chem.*, **630**, 67 (2001)
141. O.Cakir, Y.Elerman, A.Elmalı. *Anal. Sci.*, **18**, 377 (2002)

142. А.Е.Ободовская, З.А.Старикова, В.К.Трунов, Б.М.Болотин. *Журн. структ. химии*, **22**, 104 (1981)
143. А.Е.Ободовская, З.А.Старикова, В.К.Трунов, Б.М.Болотин. *Журн. структ. химии*, **22**, 109 (1981)
144. А.С.Бурлов, А.Э.Мистрюков, А.Д.Гарновский, В.С.Сергиенко. *Журн. структ. химии*, **37**, 545 (1996)
145. А.С.Анцыпкина, Г.Г.Садилов, А.С.Бурлов, Е.Л.Королева, Д.А.Гарновский, И.С.Васильченко, И.Е.Уфлянд, В.С.Сергиенко, А.Д.Гарновский. *Коорд. химия*, **26**, 779 (2000)
146. Л.С.Миначева, И.С.Иванова, А.В.Дорохов, А.В.Бичеров, А.С.Бурлов, А.Д.Гарновский, В.С.Сергиенко, А.Ю.Цивадзе. *Докл. АН*, **398**, 62 (2004)
147. J.Mahia, M.A.Maestro, M.Vazquez, M.R.Bermejo, A.M.Gonzalez, M.Maneiro. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **56**, 347 (2000)
148. J.Mahia, M.A.Maestro, M.Vazquez, M.R.Bermejo, A.M.Gonzalez, M.Maneiro. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **56**, 492 (2000)
149. M.Vazquez, M.R.Bermejo, J.Sanmartin, A.M.Garcia-Deibe, C.Lodeiro, J.Mahia. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 870 (2002)
150. Л.Е.Ниворожкин, М.С.Коровов, Б.Я.Симкин, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **8**, 1677 (1972)
151. М.С.Коровов, В.И.Минкин, Л.Е.Ниворожкин. *Журн. орг. химии*, **11**, 836 (1975)
152. M.A.Torzilli, S.Colquhoun, D.Doucet, R.H.Beer. *Polyhedron*, **21**, 697 (2002)
153. А.Е.Андронов, Ю.Н.Кукушкин, Ю.В.Мурашкин. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **19**, 1479 (1976)
154. Г.В.Панова, Н.К.Викулова, В.М.Потапов. *Успехи химии*, **49**, 1234 (1980)
155. J.Costamagna, J.Vargas, R.Latorre, A.Alvarado, G.Mena. *Coord. Chem. Rev.*, **119**, 67 (1992)
156. Г.М.Ларин. *Коорд. химия*, **19**, 335 (1993)
157. А.Д.Гарновский. *Коорд. химия*, **19**, 394 (1993)
158. P.A.Vigato, S.Tamburini. *Coord. Chem. Rev.*, **248**, 1717 (2004)
159. R.Hernandez-Molina, A.Mederos. In *Comprehensive Coordination Chemistry-II. Vol. 1*. (Ed. A.B.P.Lever). Elsevier, Oxford; New York, 2003. P. 411
160. J.M.Fernandez, O.L.Ruiz-Ramirez, R.A.Toscano, N.Macias-Ruvalcaba, M.Aguilar-Martinez. *Transition Met. Chem.*, **25**, 511 (2000)
161. L.Z.Zhang, P.-Y.Bu, L.-J.Wang, P.Cheng. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **57**, 1166 (2001)
162. R.L.De, I.Banerjee, S.Guha, A.K.Mukherjee. *Indian J. Chem., Sect. A*, **41**, 1380 (2002)
163. J.Burgess, J.Fawcett, V.Palma, S.R.Gilani. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **57**, 277 (2001)
164. Q.Han, F.Jian, L.Lu, X.Yang, X.Wang. *J. Chem. Crystallogr.*, **31**, 247 (2001)
165. M.Aguilar-Martinez, R.Saloma-Aguilar, N.Macias-Ruvalcaba, R.Cetina-Rosado, A.Navarrete-Vazquez, V.Gomez-Vidalez, A.Zentella-Dehesa, R.A.Toscano, S.Hernandez-Ortega, J.M.Fernandez. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2346 (2001)
166. E.Tas, M.Aslanoglu, M.Guler, M.Ulusoy. *J. Coord. Chem.*, **57**, 583 (2004)
167. C.Evans, D.Luneau. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 83 (2002)
168. M.H.Chisholm, J.C.Gallucci, H.K.Zhen, J.C.Huffman. *Inorg. Chem.*, **40**, 5051 (2001)
169. R.E.Marsh. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **58**, 893 (2002)
170. J.M.Fernandez, F.A.Lopez-Duran, S.Hernandez-Ortega, V.Gomez-Vidalez, N.Macias-Ruvalcaba, M.Aguilar-Martinez. *J. Mol. Struct.*, **612**, 69 (2002)
171. H.Unver, T.N.Durlu. *J. Chem. Crystallogr.*, **31**, 479 (2001)
172. H.Unver. *J. Mol. Struct.*, **641**, 35 (2002)
173. R.E.Marsh, A.L.Spek. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **57**, 800 (2001)
174. T.R.Younkin, E.F.Conner, J.I.Henderson, S.K.Friedrich, R.H.Grubbs, D.A.Bansleben. *Science*, **287**, 460 (2000)
175. M.A.Zuideveld, P.Wehrmann, C.Röhr, S.Heking. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 869 (2004)
176. D.Zhang, G.-X.Jin, N.-H.Hu. *Chem. Commun.*, 574 (2002)
177. D.Zhang, G.-X.Jin, N.-H.Hu. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1570 (2003)
178. S.R.Foley, R.A.Stockland, H.Shen, R.F.Jordan. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4350 (2003)
179. D.A.Pennington, D.L.Hughes, M.Bochmann, S.J.Lancaster. *Dalton Trans.*, 3480 (2003)
180. M.I.F.Garcia, M.Fondo, A.M.G.Deibe, M.B.F.Fernandez, A.M.Gonzalez. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626**, 1985 (2000)
181. N.Mondal, S.Mitra, V.Gramlich, S.O.Ghods, K.M.A.Malik. *Polyhedron*, **20**, 135 (2001)
182. N.Mondal, D.K.Dey, S.Mitra, K.M.A.Malik. *Polyhedron*, **19**, 2707 (2000)
183. T.Glaser, M.Gerenkamp, R.Frohlich. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **413**, 3823 (2002)
184. C.R.Choudhury, S.K.Dey, N.Mondal, S.Mitra, S.O.G.Mahalli, K.M.A.Malik. *J. Chem. Crystallogr.*, **31**, 57 (2001)
185. N.Mondal, M.K.Saha, B.Bag, S.Mitra, G.Rosair, M.S.El Fallah. *Polyhedron*, **20**, 579 (2001)
186. J.-P.Costes, F.Dahan, A.Dupuis, J.-P.Laurent. *Inorg. Chim. Acta*, **298**, 256 (2000)
187. A.Erxleben. *Inorg. Chem.*, **40**, 208 (2001)
188. T.Hokelek, Z.Kilic, M.Isiklan, M.Toy. *J. Mol. Struct.*, **523**, 61 (2000)
189. M.K.Saha, D.K.Dey, B.Samanta, A.J.Edwards, W.Clegg, S.Mitra. *Dalton Trans.*, 488 (2003)
190. J.Parr, A.M.Z.Slawin. *Inorg. Chim. Acta*, **303**, 116 (2000)
191. Г.С.Бородкин, И.Г.Бородкина, А.И.Ураев, И.С.Васильченко, И.Д.Садеков, А.Д.Гарновский. *Рос. хим. журн.*, **48**, 117 (2004)
192. M.Dey, C.P.Rao, P.K.Saarenketo, K.Rissanen. *Inorg. Chem. Commun.*, **5**, 924 (2002)
193. M.Dey, C.P.Rao, P.K.Saarenketo, K.Rissanen, E.Kolehmainen. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2207 (2002)
194. R.L.De, K.Samanta, K.Maiti, E.Keller. *Inorg. Chim. Acta*, **316**, 113 (2001)
195. V.E.Kaasjager, L.Puglisi, E.Bouwman, W.L.Driessen, J.Reedijk. *Inorg. Chim. Acta*, **310**, 183 (2000)
196. B.K.Santra, P.A.N.Reddy, M.Nethaji, A.R.Chakravarty. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3553 (2001)
197. S.Dhar, A.R.Chakravarty. *Inorg. Chem.*, **42**, 2483 (2003)
198. V.E.Kaasjager, J.van den Broeke, R.K.Henderson, W.J.J.Smeets, A.L.Spek, W.L.Driessen, J.Reedijk. *Inorg. Chim. Acta*, **316**, 99 (2001)
199. D.A.Atwood, M.J.Harvey. *Chem. Rev.*, **101**, 37 (2001)
200. M.Hasegawa, K.Kumagai, M.Terauchi, A.Nakao, J.Okubo, T.Hoshi. *Monatsh. Chem.*, **133**, 285 (2002)
201. L.Gomes, C.Sousa, C.Freire, B.de Castro. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **56**, 1201 (2000)
202. G.Hoshina, M.Tsuchimoto, S.Ohba. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **56**, e122 (2000)
203. F.Averseng, P.G.Lacroix, I.Malfant, F.Dahan, K.Nakatani. *J. Mater. Chem.*, **10**, 1013 (2000)
204. R.Bobb, G.Alhakimi, L.Studnicki, A.Lough, J.Chin. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4544 (2002)
205. F.Carre, R.J.P.Corriu, E.Lancelle-Beltran, A.Mehdi, C.Reye, R.Guilard, J.Sykora, A.van der Lee. *Dalton Trans.*, 3211 (2003)
206. G.Rajsekhar, C.P.Rao, P.K.Saarenketo, E.Kolehmainen, K.Rissanen. *Inorg. Chem. Commun.*, **5**, 649 (2002)
207. A.Christensen, H.S.Jensen, V.McKee, C.J.McKenzie, M.Munch. *Inorg. Chem.*, **36**, 6080 (1997)
208. M.Vazquez, M.R.Bermejo, M.Fondo, A.Garcia-Deibe, A.M.Gonzalez, R.Pedrido. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 465 (2002)
209. M.R.Bermejo, M.Vazquez, J.Sanmartin, A.M.Garcia-Deibe, M.Fondo, C.Lodeiro. *New J. Chem.*, **26**, 1365 (2002)
210. M.Vazquez, M.R.Bermejo, M.Fondo, A.M.Garcia-Deibe, A.M.Gonzalez, R.Pedrido, J.Sanmartin. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 1068 (2002)
211. M.Vazquez, M.R.Bermejo, M.Fondo, A.M.Garcia-Deibe, J.Sanmartin, R.Pedrido, L.Sorace, D.Gatteschi. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1128 (2003)
212. M.Vazquez, M.R.Bermejo, M.Fondo, A.M.Gonzalez, J.Mahia, L.Sorace, D.Gatteschi. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1863 (2001)

213. L.Gomez, E.Pereira, B.de Castro. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1373 (2000)
214. N.Goswami, D.M.Eichhorn. *Inorg. Chim. Acta*, **303**, 271 (2000)
215. S.Brooker. *Coord. Chem. Rev.*, **222**, 33 (2001)
216. А.С.Анцышкина, Г.Г.Садиков, В.С.Сергиенко, Д.А.Гарновский. *Кристаллография*, **48**, 467 (2003)
217. Д.А.Гарновский, Г.Г.Садиков, А.С.Анцышкина, А.С.Бурлов, И.С.Васильченко, Е.Д.Гарновская, В.С.Сергиенко, А.Д.Гарновский. *Кристаллография*, **48**, 471 (2003)
218. D.A.Garnovskii, M.F.C.G.da Silva, M.N.Kopylovich, A.D.Garnovskii, J.J.R.F.da Silva, A.J.L.Pombeiro. *Polyhedron*, **22**, 1335 (2003)
219. S.M.El-Medani. *J. Coord. Chem.*, **57**, 115 (2004)
220. J.Nelson, V.McKee, G.Morgan. *Prog. Inorg. Chem.*, **47**, 167 (1998)
221. N.Mangayarkarasi, M.Prabhakar, P.S.Zacharias. *Polyhedron*, **21**, 925 (2002)
222. S.Brooker, G.B.Caygill, P.D.Croucher, T.C.Davidson, D.L.J.Clive, S.R.Magnuson, S.P.Cramer, C.Y.Ralston. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3113 (2000)
223. M.S.Korobov, G.S.Borodkin, N.I.Borisenko, T.A.Ryskina, L.E.Nivorozhkin, V.I.Minkin. *J. Mol. Struct.*, **200**, 61 (1989)
224. Z.-F.Li, S.-W.Wang, X.-Y.Tan, F.-X.Fu, H.-D.Pan. *Youji Huaxue (Chin. J. Org. Chem.)*, **20**, 206 (2000); *Chem. Abstr.*, **132**, 321927 (2000)
225. T.Sadakhat, S.Menati. *Inorg. Chem. Commun.*, **7**, 760 (2004)
226. S.Chantrapromma, H.-K.Fun, A.Usman, C.Karalai, W.Wongratchasee, C.Ponglimanont, S.H.Gou. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **58**, m206 (2002)
227. D.J.Evans, P.C.Junk, M.K.Smith. *Polyhedron*, **21**, 2421 (2002)
228. В.И.Минкин, Л.П.Олехнович, М.И.Княжанский, И.Е.Михайлов, А.Э.Любарская. *Журн. орг. химии*, **10**, 817 (1974)
229. Л.Г.Кузьмина, Н.Г.Бокий, Ю.Т.Стручков, В.И.Минкин, Л.П.Олехнович, И.Е.Михайлов. *Журн. структ. химии*, **15**, 659 (1974)
230. T.-J.Kim, H.-Y.Lee, E.-S.Ryu, D.-K.Park, C.S.Cho, S.C.Shim, J.H.Jeong. *J. Organomet. Chem.*, **649**, 258 (2002)
231. G.M.Gray, J.M.George, M.J.Jan. *Inorg. Chim. Acta*, **314**, 133 (2001)
232. X.Almagro, W.Clegg, L.Cucurull-Sanchez, P.Gonzalez-Duarte, M.Traveria. *J. Organomet. Chem.*, **623**, 137 (2001)
233. J.Vicente, J.-A.Abad, W.Fortsch, P.G.Jones, A.K.Fischer. *Organometallics*, **20**, 2704 (2001)
234. B.K.Panda, S.Chattopadhyay, K.Ghosh, A.Chakravorty. *Polyhedron*, **21**, 899 (2002)
235. Z.M.Li, C.Jablonski. *Inorg. Chem.*, **39**, 2456 (2000)
236. D.A.Garnovskii, A.J.L.Pombeiro, M.Haukka, P.Soboto, V.Yu.Kukushkin. *Dalton Trans.*, 1097 (2004)
237. Я.Ф.Фрейманис. *Химия енаминокетонов, енаминоиминов, енаминотионов*. Зинатне, Рига, 1974
238. С.И.Якимович, К.Н.Зеленин. *Журн. общ. химии*, **65**, 705 (1995)
239. В.С.Сергиенко, А.Д.Гарновский, В.Л.Абраменко, М.А.Порай-Кошиц. *Коорд. химия*, **13**, 1695 (1987)
240. M.A.V.R.da Silva, M.D.M.C.R.da Silva, J.P.A.Paiva, I.M.C.S.Nogueira, A.M.Damas, J.V.Barkley, M.M.Harding, M.J.Akello, G.Pilcher. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1765 (1993)
241. J.C.Gordon, P.Shukla, A.H.Cowley, J.N.Jones, D.W.Keogh, B.L.Scott. *Chem. Commun.*, 2710 (2002)
242. Н.В.Москалев, М.И.Тартынова, И.Ю.Багрянская, Ю.В.Гатилов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 480 (1996)
243. L.Greci, M.Pieroni, G.Tosi, C.Rizzoli, P.Sgarabotto, F.Ugozzoli. *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, **21**, 693 (1991)
244. G.Bartoli, M.Bosco, C.Cimarelli, R.Dalpozzo, G.De Munno, G.Palmieri. *Tetrahedron: Asymmetry*, **4**, 1651 (1993)
245. P.Prokop, R.Richter, L.Beyer. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **54**, 849 (1999)
246. О.Ю.Коршунов, А.И.Ураев, И.Н.Щербаков, И.А.Антонова, В.П.Курбатов, А.Д.Гарновский. *Журн. неорг. химии*, **45**, 1491 (2000)
247. Н.Н.Колос, В.Д.Орлов, Е.Я.Юзефовская, Ф.Г.Яременко, Н.П.Воробьева, О.В.Шишкин, Ю.Т.Стручков, С.М.Ивков. *Химия гетероцикл. соединений*, 950 (1995)
248. H.Liszkiewicz, M.W.Kowalska, T.Glowiak, J.Wietrzyk, A.Opolski. *Pol. J. Chem.*, **76**, 1607 (2002)
249. T.Glowiak, J.M.Sobczak. *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, **22**, 673 (1992)
250. M.Kabak, A.Elmalı, Y.Elernan. *J. Mol. Struct.*, **470**, 295 (1998)
251. C.Arici, M.N.Tahir, D.Ulku, O.Atakol. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **55**, 1691 (1999)
252. A.Brbot-Saranovic, G.Pavlovic, V.Vrdoljak, M.Cindric. *Croat. Chem. Acta*, **74**, 441 (2001)
253. M.Cindric, V.Vrdoljak, T.Kajfez, P.Novak, A.Brbot-Saranovic, N.Strukan, B.Kamenar. *Inorg. Chim. Acta*, **328**, 23 (2002)
254. Н.Н.Колос, О.В.Шишкин, В.Д.Орлов, Ю.Т.Стручков. *Химия гетероцикл. соединений*, 551 (1995)
255. N.Bernth, E.Larsen, S.Larsen. *Tetrahedron*, **37**, 2477 (1981)
256. S.Z.Haider, A.Hassem, K.M.A.Malik, M.B.Hursthouse. *J. Bangladesh Acad. Sci.*, **5**, 85 (1981); *Chem. Abstr.*, **95**, 106755 (1981)
257. J.T.Pulkkinen, R.Laatikainen, M.J.Ahlgren, M.Perakyla, J.J.Vepsalainen. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 777 (2000)
258. J.Eilmes, M.Basato, G.Valle. *Inorg. Chim. Acta*, **290**, 14 (1999)
259. P.Prokop, T.Gelbrich, J.Sieler, R.Richter, L.Beyer. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **627**, 965 (2001)
260. A.Shafir, D.Fiedler, J.Arnold. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 555 (2002)
261. G.-V.Roschenthaler, J.Przyborowski, E.Lork. *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, **215**, 449 (2000)
262. M.Calligaris, G.Nardin, L.Randaccio. *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 385 (1972)
263. В.П.Курбатов. Дис. д-ра хим. наук. РГУ, Ростов-на-Дону, 1986
264. О.Ю.Коршунов. Дис. канд. хим. наук. РГУ, Ростов-на-Дону, 2004
265. Р.Н.Борисенко. Дис. канд. хим. наук. РГУ, Ростов-на-Дону, 2004
266. D.V.Baxter, K.G.Caulton, W.-C.Chiang, M.H.Chisholm, V.F.DiStasi, S.G.Dutremez, K.Folting. *Polyhedron*, **20**, 2589 (2001)
267. А.И.Ураев, В.П.Курбатов, А.Л.Ниворожкин, Л.С.Тыльченко, В.Г.Власенко, Л.Н.Диваева, К.А.Лысенко, М.Ю.Антипин, А.Д.Гарновский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1771 (2002)
268. Y.-H.Liu, Y.-C.Cheng, Y.-L.Tung, Y.Chi, Y.-L.Chen, C.-S.Liu, S.-M.Peng, G.-H.Lee. *J. Mater. Chem.*, **13**, 135 (2003)
269. R.Claverini, P.Ganis, C.Pedone. *J. Organomet. Chem.*, **50**, 327 (1973)
270. Y.-L.Tung, W.-C.Tseng, C.-Y.Lee, P.-F.Hsu, Y.Chi, S.-M.Peng, G.-H.Lee. *Organometallics*, **18**, 864 (1999)
271. N.Bresciani-Pahor, L.Randaccio, E.Libertini. *Inorg. Chim. Acta*, **45**, L11 (1980)
272. В.С.Сергиенко, А.Д.Гарновский, М.А.Порай-Кошиц, В.Л.Абраменко. *Коорд. химия*, **11**, 1407 (1985)
273. F.E.Kuhn, A.D.Lopes, A.M.Santos, E.Herdtwack, J.J.Haider, C.C.Romao, A.G.Santos. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **151**, 147 (2000)
274. D.Jones, A.Roberts, K.Cavell, W.Keim, U.Englert, B.W.Skelton, A.H.White. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 255 (1998)
275. J.M.Haigh, L.R.Nassimbeni, R.A.Paupfit, A.L.Rodgers, G.M.Sheldrick. *Acta Crystallogr., Sect. B, Struct. Crystallogr.*, **32**, 1398 (1976)
276. S.A.Bajue, F.B.Bramwell, C.P.Brock, J.Bontemps. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **54**, 1618 (1998)
277. J.Kim, J.-W.Hwang, Y.Kim, M.H.Lee, Y.Han, Y.Do. *J. Organomet. Chem.*, **620**, 1 (2001)
278. М.С.Коробов, Л.Е.Ниворожкин, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **9**, 1717 (1973)
279. M.Pulst, D.Greif. *Z. Chem.*, **28**, 345 (1988)
280. W.Bansse, E.Uhlemann, F.Weller. *Z. Kristallogr.*, **211**, 955 (1996)
281. D.J.Le, B.S.Kim, K.Kim. *J. Org. Chem.*, **67**, 5375 (2002)
282. Т.Г.Тахиров, О.А.Дьяченко, Д.В.Тагиев, А.Л.Ниворожкин, М.С.Коробов, Р.Я.Олехнович, Л.Е.Ниворожкин, В.И.Минкин. *Коорд. химия*, **17**, 711 (1991)

283. А.И.Ураев, А.Л.Ниворожкин, О.Ю.Коршунов, Г.И.Бондаренко, И.С.Васильченко, В.П.Курбатов, В.Г.Власенко, А.Т.Шуваев, А.Д.Гарновский. *Коорд. химия*, **25**, 79 (1999)
284. S.Brownstein, E.J.Gabe, L.Prasar. *Can. J. Chem.*, **61**, 1410 (1983)
285. M.Stender, R.J.Wright, B.E.Eichler, J.Prust, M.M.Olmstead, H.W.Roesky, P.P.Power. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3465 (2001)
286. D.T.Carey, E.K.Cope-Eatough, E.Vilaplana-Mafe, F.S.Mair, R.G.Pritchard, J.E.Warren, R.J.Woods. *Dalton Trans.*, 1083 (2003)
287. P.J.Ragogna, N.Burford, M.D'eon, R.McDonald. *Chem. Commun.*, 1052 (2003)
288. L.Bourget-Merle, M.F.Lappert, J.R.Severn. *Chem. Rev.*, **102**, 3031 (2002)
289. R.H.Holm, G.W.Everett, A.Chakravorty. *Prog. Inorg. Chem.*, **7**, 83 (1966)
290. M.Calligaris, L.Randaccio. In *Comprehensive Coordination Chemistry. Vol. 2*. (Eds G.Wilkinson, R.D.Gillard, J.A.McCleverty). Pergamon Press, Oxford, 1987. P. 715
291. А.Д.Гарновский, В.П.Курбатов, Г.Н.Липунова, Г.И.Сигейкин. *Коорд. химия*, **17**, 1011 (1991)
292. A.P.Dove, V.C.Gibson, E.L.Marschall, A.J.P.White, D.J.Williams. *Dalton Trans.*, 570 (2004)
293. P.L.Holland, T.R.Cundari, L.L.Perez, N.A.Eckert, R.J.Lachicotte. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 14416 (2002)
294. A.Panda, M.Stender, R.J.Wright, M.M.Olmstead, P.Klavins, P.P.Power. *Inorg. Chem.*, **41**, 3909 (2002)
295. J.M.Smith, R.J.Lachicotte, P.L.Holland. *Organometallics*, **21**, 4808 (2002)
296. J.Vela, J.M.Smith, R.J.Lachicotte, P.L.Holland. *Chem. Commun.*, 2886 (2002)
297. N.A.Eckert, E.M.Bones, R.J.Lachicotte, P.L.Holland. *Inorg. Chem.*, **42**, 1720 (2003)
298. S.Yokota, Y.Tachi, S.Itoh. *Inorg. Chem.*, **41**, 1342 (2002)
299. W.-Z.Lee, W.B.Tolman. *Inorg. Chem.*, **41**, 5656 (2002)
300. M.H.Chisholm, J.Gallucci, K.Phomphrai. *Inorg. Chem.*, **41**, 2785 (2002)
301. H.L.Wiencko, F.Kogut, T.H.Warren. *Inorg. Chim. Acta*, **345**, 199 (2003)
302. H.J.Hao, C.M.Cui, H.W.Roesky, G.G.Bai, H.-G.Schmidt, M.Noltemeyer. *Chem. Commun.*, 1118 (2001)
303. M.Cheng, D.R.Moore, J.J.Reczek, B.M.Chamberlain, E.B.Lobkovsky, G.W.Coates. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 8738 (2001)
304. А.И.Ураев, А.Л.Ниворожкин, В.П.Курбатов, К.А.Лысенко, М.Ю.Антипин, А.Д.Гарновский. *Коорд. химия*, **26**, 947 (2000)
305. X.J.Dai, T.H.Warren. *Chem. Commun.*, 1998 (2001)
306. M.Cheng, A.B.Atygalle, E.B.Lobkovsky, G.W.Coates. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11583 (1999)
307. B.M.Chamberlain, M.Cheng, D.R.Moore, T.M.Ovitt, E.B.Lobkovsky, G.W.Coates. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3229 (2001)
308. L.R.Rieth, D.R.Moore, E.B.Lobkovsky, G.W.Coates. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 15239 (2002)
309. J.M.Smith, R.J.Lachicotte, K.A.Pittard, T.R.Cundari, G.Lukat-Rodgers, P.L.Holland. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 9222 (2001)
310. R.Eberhardt, M.Allmendinger, G.A.Luinstra, B.Rieger. *Organometallics*, **22**, 211 (2003)
311. P.B.Hitchcock, S.A.Holmes, M.F.Lappert, D.S.Liu. *J. Organomet. Chem.*, **488**, 241 (1995)
312. А.И.Ураев, В.П.Курбатов, Л.С.Тыльченко, А.Л.Ниворожкин, К.А.Лысенко, Х.А.Курданов, М.Ю.Антипин, А.Д.Гарновский. *Докл. АН*, **383**, 71 (2002)
313. N.W.Aboeella, E.A.Lewis, A.M.Reynolds, W.W.Brennessel, C.J.Cramer, W.B.Tolman. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 10660 (2002)
314. J.Prust, H.Hohmeister, A.Stasch, H.W.Roesky, J.Magull, E.Alexopoulos, I.Uson, H.-G.Schmidt, M.Noltemeyer. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2156 (2002)
315. M.Green, S.H.Taylor, J.J.Daly, P.Sanz. *Chem. Commun.*, 361 (1974)
316. P.W.DeHaven, V.L.Goedken. *Inorg. Chem.*, **18**, 827 (1979)
317. J.Feldman, S.J.McLain, A.Parthasarathy, W.J.Marshall, J.C.Calabrese, S.D.Arthur. *Organometallics*, **16**, 1514 (1997)
318. U.Fekl, W.Kaminsky, K.I.Goldberg. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6423 (2001)
319. K.Landolsi, M.Rzaigui, F.Bouachir. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 9463 (2002)
320. M.L.Caste, C.J.Caims, J.Church, W.-K.Lin, J.C.Gallucci, D.H.Busch. *Inorg. Chem.*, **26**, 78 (1987)
321. M.Goto, Y.Ishikawa, T.Ishihara, C.Nakatake, T.Higuchi, H.Kurosaki, V.L.Goedken. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1213 (1998)
322. L.-J.Ball, A.P.Dickie, F.S.Mair, D.A.Middleton, R.G.Pritchard. *Chem. Commun.*, 744 (2003)
323. B.Räke, F.Zülch, Y.Ding, J.Prust, H.W.Roesky, M.Noltemeyer, H.G.Schmidt. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **627**, 836 (2001)
324. А.Д.Гарновский, О.А.Осипов, Л.И.Кузнецова, Н.Н.Богдасhev. *Успехи химии*, **42**, 177 (1973)
325. А.Д.Гарновский. *Коорд. химия*, **18**, 675 (1992)
326. А.Д.Гарновский, Д.А.Гарновский, И.С.Васильченко, А.С.Бурлов, А.П.Садименко, И.Д.Садеков. *Успехи химии*, **66**, 434 (1997)
327. A.D.Garnovskii, A.P.Sadimenko. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **72**, 1 (1998)
328. O.S.Wolfbeis, E.Ziegler. *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem. Org. Chem.*, **32**, 1077 (1977)
329. E.Kawashima, Y.Ando, K.Tabei, H.Myamae. *Heterocycles*, **26**, 1015 (1987)
330. А.С.Анцышкина, Г.Г.Садиков, А.И.Ураев, О.Ю.Коршунов, А.Л.Ниворожкин, А.Д.Гарновский. *Кристаллография*, **45**, 850 (2000)
331. B.A.Uzoukwu, K.Gloe, H.Duddeck, O.Rademacher. *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, **216**, 251 (2001)
332. J.-L.Wang, S.-M.Zhang, F.-M.Miao. *Acta Crystallogr., Sect.E: Struct. Rep. Online*, **58**, o1365 (2002)
333. J.-L.Wang, Y.Yang, X.Zhang, F.-M.Miao. *Acta Crystallogr., Sect.E: Struct. Rep. Online*, **59**, o430 (2003)
334. S.Knoblauch, R.Benedix, M.Ecke, T.Gelbrich, J.Sieler, F.Somoza, H.Hennig. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1393 (1999)
335. Т.Г.Тахиров, О.А.Дьяченко, Д.Б.Тагиев, А.Л.Ниворожкин, Л.Е.Ниворожкин, В.И.Минкин. *Коорд. химия*, **17**, 505 (1991)
336. J.-L.Wang, F.Ding, F.-M.Miao. *Acta Crystallogr., Sect.E: Struct. Rep. Online*, **59**, m128 (2003)
337. K.Liang, D.-Z.Jian, W.-M.Bu, X.-C.Tang. *Huaxue Xuebao (Acta Chim. Sinica)*, **59**, 1009 (2001); *Chem. Abstr.*, **135**, 282219 (2001)
338. Т.Г.Тахиров, О.А.Дьяченко, Д.В.Тагиев, А.Л.Ниворожкин, Л.Е.Ниворожкин, В.И.Минкин. *Коорд. химия*, **14**, 237 (1988)
339. Т.Г.Тахиров, О.А.Дьяченко, Д.В.Тагиев, А.Л.Ниворожкин, Л.Е.Ниворожкин, В.И.Минкин. *Коорд. химия*, **16**, 256 (1990)
340. A.L.Nivorozhkin, L.E.Nivorozhkin, V.I.Minkin, T.G.Takhirov, O.A.Dyachenko. *Polyhedron*, **10**, 179 (1991)
341. А.С.Анцышкина, М.А.Порай-Кошиц, А.Л.Ниворожкин, А.Д.Гарновский, Л.Е.Ниворожкин, В.Н.Острякова. *Журн. неорг. химии*, **35**, 154 (1991)
342. A.S.Antsyshkina, M.A.Porai-Koshits, A.L.Nivorozhkin, I.S.Vasilchenko, L.E.Nivorozhkin, A.D.Garnovskii. *Inorg. Chim. Acta*, **180**, L151 (1991)
343. A.E.Mistryukov, I.S.Vasilchenko, V.S.Sergienko, A.L.Nivorozhkin, S.G.Kochin, M.A.Porai-Koshits, L.E.Nivorozhkin, A.D.Garnovskii. *Mendeleev Commun.*, 30 (1992)
344. A.la Cour, B.Adhikari, H.Toftlund, A.Hazell. *Inorg. Chim. Acta*, **202**, 145 (1992)
345. O.P.Anderson, A.la Cour, M.Findeisen, L.Hennig, O.Simonsen, L.F.Taylor, H.Toftlund. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 111 (1997)
346. А.И.Ураев, А.Л.Ниворожкин, Г.И.Бондаренко, К.А.Лысенко, О.Ю.Коршунов, В.Г.Власенко, И.С.Васильченко, А.Т.Шуваев, В.П.Курбатов, М.Ю.Антипин, А.Д.Гарновский. *Докл. АН*, **367**, 67 (1999)
347. А.И.Ураев, А.Л.Ниворожкин, Г.И.Бондаренко, К.А.Лысенко, О.Ю.Коршунов, В.Г.Власенко, А.Т.Шуваев, В.П.Курбатов, М.Ю.Антипин, А.Д.Гарновский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1891 (2000)

348. А.И.Ураев, С.Е.Нефедов, А.В.Дорохов, Р.Н.Борисенко, И.С.Васильченко, А.Д.Гарновский, А.Ю.Цивадзе. *Рос. хим. журн.*, **48**, 38 (2004)
349. A.L.Nivorozhkin, H.Toflund, P.Z.Jorgensen, L.E.Nivorozhkin. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1215 (1996)
350. A.la Cour, H.Toflund, K.S.Murray, E.R.T.Tiekink. *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, **217**, 215 (2002)
351. S.Sawusch, U.Schilde. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **54**, 881 (1999)
352. А.И.Ураев, А.Л.Ниворожкин, А.С.Френкель, Л.Е.Константиновский, Г.К.-И.Магомедов, А.Д.Гарновский. *Металлорг. химия*, **1**, 934 (1988)
353. A.I.Uraev, A.L.Nivorozhkin, A.S.Frenkel, A.S.Antsyshkina, M.A.Porai-Koshits, L.E.Konstantinovskiy, G.K.-I.Magomedov, A.D.Garnovskii. *J. Organomet. Chem.*, **368**, 303 (1989)
354. Е.Н.Шепеленко, В.А.Брень, А.Д.Дубоносов, А.Э.Любарская, В.И.Минкин. *Химия гетероцикл. соединений*, 591 (1989)
355. А.С.Анцыпкина, Г.Г.Садиков, О.Ю.Коршунов, Е.Л.Анпилова, А.В.Бичеров, В.С.Сергиенко, И.Е.Уфлянд, А.Д.Гарновский. *Коорд. химия*, **29**, 782 (2003)
356. В.В.Ткачев, Е.А.Кондрашкина, Л.О.Атовмян. *Журн. структ. химии*, **18**, 1049 (1977)
357. В.А.Брень, О.А.Осипов, В.И.Минкин, Ж.В.Брень, Л.С.Минкина, Л.О.Атовмян, С.М.Алдошин, О.А.Дьяченко. *Коорд. химия*, **5**, 1058 (1979)
358. А.Д.Гарновский, А.С.Анцыпкина, Е.Л.Анпилова, О.Ю.Коршунов, А.В.Бичеров, А.С.Бурлов, Г.Г.Садиков, В.С.Сергиенко, И.Е.Уфлянд. *Журн. неорг. химии*, **48**, 1992 (2003)
359. Е.Л.Анпилова. Дис. канд. хим. наук. РГУ, Ростов-на-Дону, 2004
360. A.D.Garnovskii, B.I.Kharisov, E.L.Anpilova, A.V.Bicherov, O.Yu.Korshunov, A.S.Burlov, M.A.Mendez-Rojas, L.M.Blanco, G.S.Borodkin, I.E.Uflyand, U.Ortiz-Mendez. *Polyhedron*, **23**, 1909 (2004)
361. В.И.Усачева, Ж.В.Брень, В.А.Брень, В.И.Минкин. *Химия гетероцикл. соединений*, 623 (1975)
362. Ж.В.Брень, В.А.Брень, Л.М.Ситкина, В.И.Минкин. *Химия гетероцикл. соединений*, 65 (1979)
363. Е.Н.Шепеленко, А.Д.Дубоносов, В.А.Брень, Л.М.Ситкина, А.Э.Любарская, В.И.Минкин. *Химия гетероцикл. соединений*, 596 (1989)
364. R.G.Pearson. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963)
365. А.Д.Гарновский, А.П.Садименко, О.А.Осипов, Г.В.Цинцадзе. *Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии*. Изд-во Ростовского ун-та, Ростов-на-Дону, 1986
366. R.G.Pearson. *Coord. Chem. Rev.*, **100**, 403 (1990)
367. Б.М.Ужинов, С.И.Дружинин. *Успехи химии*, **67**, 140 (1998)
368. З.А.Старикова, А.Е.Ободовская, Б.М.Болотин. *Журн. структ. химии*, **23**, 128 (1982)
369. S.Cabaleiro, P.Perez-Lourido, J.Castro, J.Romero, J.A.Garcia-Vazquez, A.Sousa. *Transition Met. Chem.*, **26**, 709 (2001)
370. J.Castro, S.Cabaleiro, P.Perez-Lourido, J.Romero, J.A.Garcia-Vazquez, A.Sousa. *Polyhedron*, **20**, 2329 (2001)
371. C.Foces-Foces, A.L.Llamas-Saiz, R.M.Claramunt, P.Cabildo, J.Elguero. *J. Mol. Struct.*, **440**, 193 (1998)
372. M.Kaftory, H.Taycher, M.Botoshansky. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 407 (1998)
373. Y.Elernan, M.Kabak. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **53**, 372 (1997)
374. F.Magirus, A.Linden, H.Heimgartner. *Helv. Chim. Acta*, **77**, 453 (1994)
375. M.E.Bluhm, M.Ciesielski, H.Gorls, M.Doring. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 2962 (2002)
376. H.Asada, M.Ozeki, M.Fujiwara, T.Matsushita. *Polyhedron*, **21**, 1139 (2002)
377. P.Stenson. *Acta Chem. Scand.*, **24**, 3729 (1970)
378. A.Aydin, H.Soylu, M.Akkurt, C.Arici, M.Erdemir. *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, **214**, 529 (1999)
379. E.Shuter, H.R.Hoveyda, V.Karunaratne, S.J.Rettig, C.Orvig. *Inorg. Chem.*, **35**, 368 (1996)
380. А.Д.Гарновский, Т.А.Юсман, Б.М.Красовицкий, О.А.Осипов, Н.Ф.Левченко, Б.М.Болотин, Л.Ш.Афанасиади, Н.И.Чернова, В.А.Алексеев. *Журн. общ. химии*, **46**, 2706 (1976)
381. Н.И.Чернова, М.В.Лосев, Б.М.Болотин, Р.Н.Нурмухаметов, Ю.С.Рябокобылко. *Химия гетероцикл. соединений*, 472 (1973)
382. J.Castro, S.Cabaleiro, P.Perez-Lourido, J.Romero, J.A.Garcia-Vazquez, A.Sousa. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 1210 (2002)
383. L.Benisvy, A.J.Blake, D.Collison, E.S.Davies, C.D.Garner, E.J.L.McInnes, J.McMaster, G.Whittaker, C.Wilson. *Chem. Commun.*, 1824 (2001)
384. J.D.Crane, R.Hughes, E.Sinn. *Inorg. Chim. Acta*, **237**, 181 (1995)
385. J.D.Crane, E.Sinn, B.Tann. *Polyhedron*, **18**, 1527 (1999)
386. C.Bolm, K.Weickhardt, M.Zehnder, D.Glasmacher. *Helv. Chim. Acta*, **74**, 717 (1991)
387. Y.G.Peng, X.M.Feng, K.B.Yu, Z.Li, Y.Z.Jiang, C.-H.Yeung. *J. Organomet. Chem.*, **619**, 204 (2001)
388. G.Mugesh, H.B.Singh, R.J.Butcher. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 669 (2001)
389. P.Stenson. *Acta Chem. Scand.*, **23**, 1514 (1969)
390. A.Furuhashi, I.Ono, A.Ouchi, A.Yamasaki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 149 (1991)
391. L.S.Sapochak, F.E.Benincasa, R.S.Shofield, J.L.Baker, K.K.C.Ricco, D.Fogarty, H.Kohlmann, K.F.Ferris, P.E.Burrows. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 6119 (2002)
392. G.Yu, S.W.Yin, Y.Q.Liu, Z.G.Shuai, D.B.Zhu. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 14816 (2003)
393. S.Kobayashi, H.Nakai, Y.Ikenishi, W.-Y.Sun, M.Ozaki, Y.Hayase, R.Takeda. *J. Antibiot.*, **51**, 328 (1998)
394. G.Mugesh, H.B.Singh, R.J.Butcher. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1229 (1999)
395. G.Mugesh, H.B.Singh, R.P.Patel, R.J.Butcher. *Inorg. Chem.*, **37**, 2663 (1998)
396. А.С.Бурлов, Л.И.Кузнецова, Н.В.Волбушко, О.Ю.Коршунов, А.Д.Гарновский. *Журн. общ. химии*, **68**, 496 (1998)
397. A.S.Burlov, B.I.Kharisov, L.M.Blanco, L.I.Kuznetsova, D.A.Garnovskii, N.V.Volbushko, A.D.Garnovskii. *Rev. Soc. Quim. Mexico*, **43**, 143 (1999); *Chem. Abstr.*, **133**, 144057 (2000)
398. A.Furuhashi, K.Endo, A.Ouchi, Y.Saito. *Chem. Lett.*, 1479 (1988)
399. M.Ito, A.Furuhashi, M.Shimoi. *Polyhedron*, **16**, 1889 (1997)
400. B.Piggott, S.D.Thorpe, R.N.Sheppard. *Inorg. Chim. Acta*, **103**, L3 (1985)
401. R.E.Vaters, F.Fülop, D.Korbonis. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **66**, 1 (1996)
402. F.Fülop, J.Mattinen, K.Pihlaja. *Tetrahedron*, **46**, 6545 (1990)
403. Л.П.Олехнович, Е.П.Ивахненко, С.Н.Любченко, В.И.Симаков, Г.С.Бородкин, А.В.Лесин, И.Н.Щербаков, С.В.Курбатов. *Рос. хим. журн.*, **48**, 103 (2004)
404. T.Kawamoto, T.Konno. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **379**, 443 (2002)
405. T.Kawamoto, T.Konno. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 127 (2003)
406. T.Kawamoto, I.Nagasawa, Y.Kushi, T.Konno. *Inorg. Chim. Acta*, **348**, 217 (2003)
407. А.С.Бурлов, И.Г.Бородкина, Л.И.Кузнецова, А.И.Ураев, Н.И.Макарова, И.С.Васильченко, Г.С.Бородкин, О.Алун, А.Фейзизоглу (Абдуллаев), А.Д.Гарновский. *Журн. общ. химии*, **74**, 840 (2004)
408. L.A.Tyler, M.M.Olmstead, P.K.Mascharak. *Inorg. Chem.*, **40**, 5408 (2001)
409. E.Bouwman, R.K.Henderson, A.K.Powell, J.Reedijk, W.J.J.Smeets, A.L.Spek, N.Veldman, S.Wocadlo. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3495 (1998)
410. В.А.Коран, И.Н.Щербаков. *Рос. хим. журн.*, **48**, 69 (2004)
411. A.D.Garnovskii, A.I.Uraev, V.I.Minkin. *ARKIVOC*, 29 (2004); http://www.arkat-usa.org/ark/journal/2004/103_Makosza/Makosza_index.asp
412. Л.А.Федоров. *Спектроскопия ЯМР органических аналитических реагентов и их комплексов с ионами металлов*. Наука, Москва, 1987
413. H.Zollingen. *Color Chemistry. Synthesis, Properties and Application of Organic Dyes*. Verlag Chemie, Weinheim, 1987

414. H.Zollingen. *Diazochemistry of Aromatic and Heteroaromatic Compounds*. Verlag Chemie, Weinheim, 1994
415. A.S.Shawali, M.A.N.Mosselhi. *J. Heterocycl. Chem.*, **40**, 725 (2003)
416. J.A.Connor, R.J.Kennedy, H.M.Dawies, M.B.Hursthouse, N.P.C.Walker. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 203 (1990)
417. Л.Г.Кузьмина, Л.П.Григорьева, Ю.Т.Стручков, З.И.Ежкова, Б.Е.Зайцев, В.А.Зайцева, П.П.Пронькин. *Химия гетероцикл. соединений*, 816 (1980)
418. A.Whitaker. *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, **21**, 463 (1991)
419. V.Bertolasi, P.Gilli, V.Ferretti, G.Gilli. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **50**, 617 (1994)
420. B.Golinski, G.Reck, L.Kutschabsky. *Z. Kristallogr.*, **158**, 271 (1982)
421. A.Whitaker. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **44**, 1767 (1988)
422. J.Skoweranda, M.Bukowska-Strzyzewska, W.Strzyzewski. *J. Chem. Crystallogr.*, **24**, 517 (1994)
423. М.О.Лозинский, В.Н.Бондарь, С.В.Коновалихин, О.А.Дьяченко, Л.О.Атовмян. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2635 (1990)
424. L.K.Hansen, J.Sieler, R.Richter, G.Hinsche, E.Uhlemann. *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **38**, 331 (1984)
425. A.L.Nivorozhkin, H.Toflund, L.E.Nivorozhkin, I.A.Kamenetskaya, A.S.Antsishkina, M.A.Porai-Koshits. *Transition Met. Chem.*, **19**, 319 (1994)
426. C.Parkanyi, A.S.Shawali. *J. Heterocycl. Chem.*, **17**, 897 (1980)
427. R.Price. *J. Chem. Soc. A*, 2048 (1967)
428. С.М.Алдошин, В.А.Алексеев, Л.О.Атовмян, О.А.Дьяченко, В.А.Коган, С.Г.Кочин, О.А.Осипов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1075 (1975)
429. С.М.Алдошин, О.А.Дьяченко, Л.О.Атовмян. *Коорд. химия*, **6**, 954 (1975)
430. N.W.Alcock, R.C.Spencer, R.H.Prince, O.Kennard. *J. Chem. Soc. A*, 2383 (1968)
431. J.A.J.Jarvis. *Acta Crystallogr.*, **14**, 961 (1961)
432. V.A.Kogan, S.G.Kochin, A.S.Antsishkina, G.G.Sadikov, A.D.Garnovskii. *Mendeleev Commun.*, 82 (1999)
433. A.la Cour, M.Findeisen, K.Hansen, R.Hazell, L.Hennig, C.E.Olsen, L.Pedersen, O.Simonsen. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2045 (1997)
434. А.Л.Ниворожкин, Л.Е.Константиновский, Л.Е.Ниворожкин, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **58**, 1440 (1988)
435. L.C.Emeleus, D.C.Cupertino, S.G.Harris, S.Owens, S.Parsons, R.M.Swart, P.A.Tasker, D.J.White. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1239 (2001)
436. W.Bansse, N.Jager, E.Ludwig, E.Uhlemann, A.Lehmann, H.Mehner. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **52**, 237 (1997)
437. О.А.Дьяченко, Л.О.Атовмян, С.М.Алдошин. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 105 (1975)
438. С.М.Алдошин, О.А.Дьяченко, Л.О.Атовмян, В.А.Коган, С.Г.Кочин, О.А.Осипов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2405 (1976)
439. О.А.Дьяченко, С.М.Алдошин, Л.О.Атовмян. *Коорд. химия*, **3**, 1753 (1977)
440. С.Г.Кочин, А.С.Анцышкина, Г.Г.Садиков, А.С.Бурлов, В.А.Коган, А.Д.Гарновский. *Докл. АН*, **355**, 779 (1997)
441. V.A.Kogan, S.G.Kochin, A.S.Antsishkina, G.G.Sadikov, A.D.Garnovskii. *Mendeleev Commun.*, 239 (1997)
442. О.А.Дьяченко, Л.О.Атовмян, С.М.Алдошин, В.А.Коган, О.А.Осипов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2147 (1976)
443. G.Hinsche, E.Uhlemann, F.Weller. *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, **212**, 333 (1997)
444. G.Hinsche, E.Uhlemann, F.Weller. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **51**, 1355 (1996)
445. А.Д.Гарновский, А.С.Бурлов, А.С.Анцышкина, Л.Н.Диваева. *Журн. неорг. химии*, **41**, 90 (1996)
446. А.С.Бурлов, А.С.Анцышкина, Г.Г.Садиков, Л.Н.Диваева, А.Д.Гарновский, В.С.Сергиенко. *Коорд. химия*, **26**, 691 (2000)
447. А.И.Ураев, А.Л.Ниворожкин, В.П.Курбатов, М.С.Коробов, К.А.Лысенко, М.Ю.Антипин, Д.А.Павленко, А.Д.Гарновский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2386 (2003)
448. A.T.Balaban, D.C.Oniciu, A.R.Katritzky. *Chem. Rev.*, **104**, 2777 (2004)
449. J.M.Rawson, R.E.P.Winpenny. *Coord. Chem. Rev.*, **139**, 313 (1995)
450. E.S.Raper. *Coord. Chem. Rev.*, **153**, 199 (1996)
451. E.S.Raper. *Coord. Chem. Rev.*, **165**, 475 (1997)
452. P.D.Akrivos. *Coord. Chem. Rev.*, **213**, 181 (2001)
453. C.A.Otter, S.M.Couchman, J.D.Jeffery, K.L.Mann, E.Pallakis, M.D.Ward. *Inorg. Chim. Acta*, **278**, 178 (1998)
454. L.Caczmarek, R.Bablicki, P.Borowicz, A.Grabowska. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1603 (1994)
455. C.A.Otter, D.A.Bardwell, S.M.Couchman, J.D.Jeffery, J.P.Maher, M.D.Ward. *Polyhedron*, **17**, 211 (1998)

TAUTOMERISM AND VARIOUS COORDINATION MODES OF TYPICAL CHELATING AGENTS WITH METALS

A.D.Garnovskii, I.S.Vasil'chenko

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 tautomerism of classical chelating ligands, β -diketones, and their nitrogen and sulfur analogues are considered. The possibility of stabilisation of particular tautomers of these organic compounds due to metal coordination is discussed.

Bibliography — 455 references.

Received 22nd August 2004