

Металлопроизводные тетразолов

П.Н.Гапоник, С.В.Войтехович, О.А.Ивашкевич

Учреждение Белорусского государственного университета

«Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»

220050 Минск, Ленинградская ул., 14, Беларусь, факс +37(517)226–4696

Систематизированы и обобщены данные по синтезу, строению, свойствам и применению металлопроизводных тетразолов. Рассмотрены соединения, полученные на основе анионных и нейтральных форм тетразола, *C*- и *N*-моно-, а также *C,N*-дизамещенных тетразолов. Библиография — 464 ссылки.

Оглавление

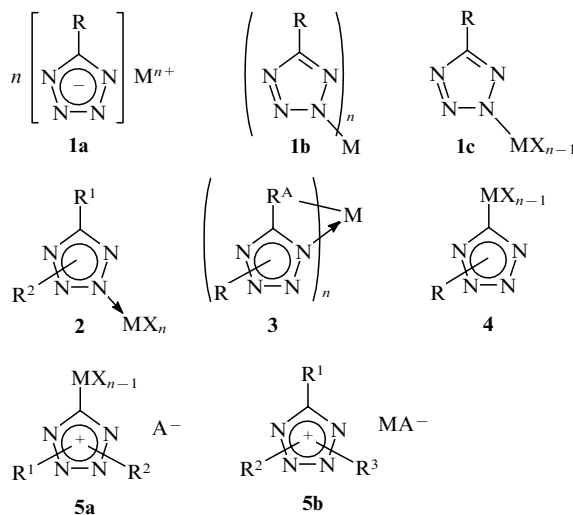
I. Введение	569
II. Металлопроизводные незамещенных и 5-замещенных тетразолов	570
III. Металлопроизводные нейтральных <i>N</i> -замещенных тетразолов	583
IV. Металлопроизводные <i>C,N</i> -замещенных тетразолов, генерирующих анионные центры в заместителе	588
V. Применение металлопроизводных тетразолов	594
VI. Заключение	597

I. Введение

В последнее время в химии тетразолов интенсивно развивается новое направление, которое возникло на стыке с неорганической химией и связано с синтезом и исследованием структуры и свойств металлопроизводных тетразолов (МТ). Это обусловлено практической и теоретической значимостью данных уникальных соединений и многообразием их свойств, зависящих как от природы атома металла, так и от функциональных групп, связанных с тетразольным циклом.

Тетразолы — своеобразный класс гетероциклических соединений, проявляющих свойства и кислот, и оснований.^{1–3} Поэтому они способны существовать в нейтральной, анионной и катионной формах. Атом металла (М) в МТ может быть связан с гетероциклом посредством ковалентной, ионной или координационной связи и может входить в

состав нейтральной молекулы, аниона или катиона. Рассматривая огромный массив имеющихся данных с учетом указанных особенностей, можно выделить несколько основных типов МТ (**1–5**) (R^A — заместитель, генерирующий анионный центр, X — неорганический или органический лиганд, A — анион, MA — металлсодержащий анион).



Солеобразные соединения **1a,b** образуются в результате депротонирования 5-замещенных тетразолов и в случае щелочных и щелочноземельных металлов имеют преимущественно ионную структуру **1a**. Для других металлов реализуется более или менее выраженное ковалентное связывание по типу **1b**, характерное и для разнолигандных комплексов **1c**. Соединения **2** являются пv-комплексами, в которых в качестве лигандов выступают нейтральные моно- и дизамещенные тетразолы. К отдельному типу МТ следует отнести хелатные комплексы **3**, образуемые *C*- и *N*-замещенными

П.Н.Гапоник. Доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред НИИ ФХП БГУ.

Телефон: +37(517)209–5191, e-mail: gaponik@bsu.by

Область научных интересов: фундаментальные и прикладные проблемы химии тетразолов, полимеры и металлокомплексные соединения на их основе.

С.В.Войтехович. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: +37(517)209–5198, e-mail: azole@tut.by

Область научных интересов: органический синтез, синтез и свойства производных тетразола.

О.А.Ивашкевич. Член-корреспондент НАН Беларуси, заведующий той же лабораторией, директор НИИ ФХП БГУ.

Телефон: +37(517)209–5254, e-mail: fhp@bsu.by

Область научных интересов: строение и физико-химические свойства тетразолов и других соединений с высоким содержанием азота, прикладная квантовая химия.

Дата поступления 6 сентября 2005 г.

тетразолами, в которых заместители генерируют анионный центр. Атом металла в МТ **4** и **5a** непосредственно связан с атомом углерода тетразольного цикла, а в солях тетразолия **5b** входит в состав аниона.

Благодаря доступности и перспективам практического применения наиболее исследованы соединения типов **1–3**. Только за последнее десятилетие им посвящено более 300 работ. Однако многочисленные сведения о синтезе, структуре и свойствах таких соединений до настоящего времени не систематизированы. Данные о соединениях переходных металлов с тетразолами и тетразолат-анионами, опубликованные до 1987 г., обобщены в обзоре⁴. Имеются два обзора, посвященных комплексам 1,5-дизамещенных тетразолов,⁵ а также термо- и фотохромным комплексам железа(II) с 1-алкилтетразолами.⁶ Кроме того, в недавно опубликованном обзоре⁷ по металлоорганическим комплексам азолов приведены некоторые сведения о тетразольных производных.

Цель данного обзора состоит в систематизации и обобщении данных по синтезу, строению, свойствам и применению МТ типов **1–3**, полученных на основе анионных и нейтральных форм незамещенных и замещенных по атому азота тетразолов. В обзор не включены стоящие несколько особняком и значительно менее исследованные металлоорганические соединения **4** и соли тетразолия **5**. Однако, судя по последним публикациям, внимание к ним усиливается благодаря перспективам их применения в органическом синтезе⁸ и аналитической химии.^{3,9}

Представленный материал систематизирован по типам тетразолов, образующих МТ, поскольку именно структура производного тетразола, т.е. наличие, положение и природа заместителей в цикле, в основном обуславливает образование различных по природе связей металл–тетразольный цикл, а следовательно, и методы синтеза МТ. Основное внимание в обзоре уделено синтетическим аспектам химии МТ и их применению. В то же время обсуждены особенности структуры и свойств МТ.

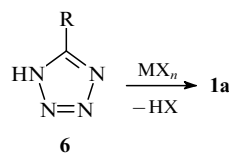
II. Металлопроизводные незамещенных и 5-замещенных тетразолов

5-Замещенные тетразолы наиболее доступны среди тетразолов.^{1–3,10} Это определяет значительный интерес к ним как к исходным соединениям при синтезе МТ. Уникальность строения и свойств тетразолов данного типа обуславливает разнообразие их металлопроизводных, методы получения которых можно разделить на две основные группы. Первая из них включает реакции 5-замещенных тетразолов с основаниями, солями металлов и другими металлосодержащими соединениями, а также превращения получаемых МТ. Использование в данных методах кислотных свойств 5-замещенных тетразолов, pK_a которых в зависимости от природы заместителя R составляет $-0.8 \div 6$,^{1–3,11,12} позволяет получать их соли **1a** и подобные им металлопроизводные **1b,c**. В некоторых реакциях тетразолы не депротонируются, а образование комплексных соединений **2** ($R^2 = H$) происходит при участии неподеленной пары электронов атома азота тетразольного цикла. Вторая группа методов объединяет реакции гетероциклизации линейных полиазотистых структур с участием солей или комплексных соединений металлов и позволяет получать металлопроизводные **1a–c**.

1. Синтез металлопроизводных из тетразолов

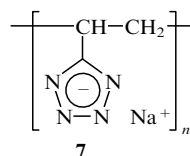
Взаимодействие 5-замещенных тетразолов **6** с основаниями (гидроксидами,^{13–18} алкоголятами,^{19–25} гидридами щелочных и щелочноземельных металлов^{16,26}) приводит к тетразолатам **1a**. В большинстве случаев реакцию проводят в воде, этаноле или ацетонитриле, а полученные соли часто

используют для дальнейших превращений без выделения из реакционной среды.

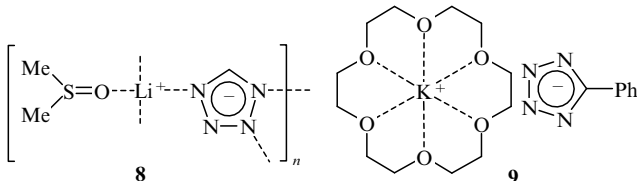


M — щелочной или щелочноземельный металл; X = H, OH, OAlk.

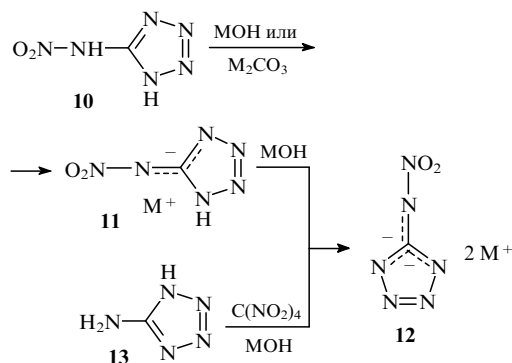
Данная реакция пригодна и для синтеза солей поли(5-винилтетразола) (ПВТ). Однако в воде и этаноле, несмотря на избыток основания, реакция не идет до конца.²⁷ В других органических растворителях получен²⁸ поли(5-винилтетразолат) натрия (**7**), содержание металла в котором составляет 99,9% от стехиометрического.



Проведение реакции в присутствии комплексообразующих соединений может приводить к солям более сложного состава. В частности, при взаимодействии тетразола с гидроксидом лития в ДМСО с выходом 33% получен тетразолат лития **8**, включающий молекулу ДМСО.²⁹ Обработка 5-фенилтетразола гидридом калия и 18-краун-6 в ТГФ при комнатной температуре приводит к 5-фенилтетразолату комплекса иона калия с 18-краун-6 (**9**) с выходом 94%.²⁶ Структура соединений **8** и **9** определена методом РСА.

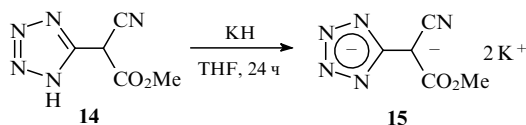


Кислотными свойствами может обладать и заместитель у атома углерода гетероцикла; в таком случае соответствующий тетразол образует соли разных типов. Например, 5-нитраминотетразол (**10**) дает соли **11** и **12**, содержащие одно- и двухзарядный анион тетразола соответственно.^{30–33} При этом, по данным РСА, в цезиевой³¹ и литиевой (гидрате)³³ солях **11** отрицательный заряд делокализован по аниону. Для получения солей **12** часто используют не тетразол **10**, а более доступный 5-аминотетразол (**13**), который при нитровании полинитросоединениями в присутствии щелочи превращается в соли 5-нитраминотетразолат(2–) (**12**) (выходы 68–91%).³⁰

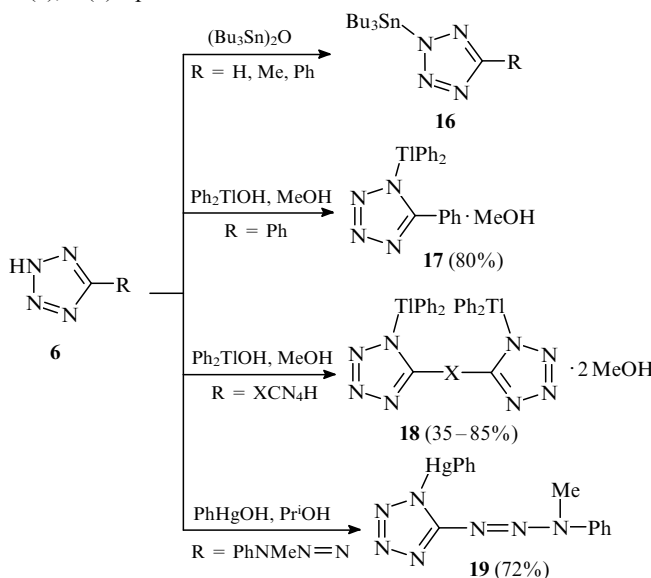


M = Li, Na, K, Rb, Cs.

5-Замещенный тетразол **14** ведет себя как двухосновная кислота в реакции с гидридом калия, образуя с количественным выходом дикалиевую соль **15**.³⁴

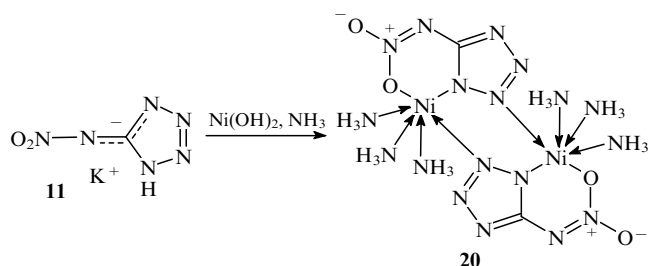


Ряд МТ типа **1с** синтезирован взаимодействием 5-замещенных тетразолов **6** с металлоорганическими основаниями и оксидами, в частности трибутилстаннилоксидом,^{1,2} гидроксидами дифенилталлия²¹ и фенилртути¹ в низших спиртах. Полученные таким способом МТ **16–19** в кристаллическом состоянии могут иметь более сложное строение за счет дополнительной координации атома металла с тетразольным циклом. Так, по данным РСА, соединение **17** представляет собой димер, образованный за счет N(1),N(2)-связывания тетразольного цикла с атомом металла, а МТ **18** (X = (CH₂)₄) имеет полимерную структуру благодаря тридентатной координации гетероцикла атомами N(1), N(2), N(3) с разными атомами металла.²¹



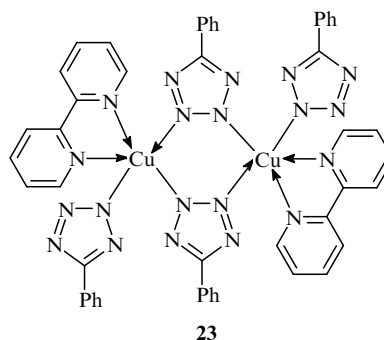
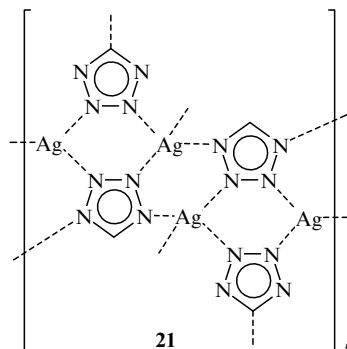
X = 1,3-C₆H₄, (CH₂)_n (n = 1, 2, 4).

Аналогичные методы синтеза соединений **1b**, где М — переходный металл, практически не исследованы. Взаимодействием 5,5'-битетразола с оксидом или основным карбонатом меди(II) получен³⁵ бистетразолат меди(II). Более гладко подобные реакции протекают в присутствии аммиака или этилендиамина с включением последних в состав конечного продукта.^{35–37} Так, взаимодействием 5-нитраминотетразолат калия (**11**, М = К) с гидроксидом никеля(II) в водно-аммиачном растворе с выходом 80% получен триаммин(5-нитраминотетразолато)никель(II), имеющий, по данным РСА, димерную структуру **20**.³⁷

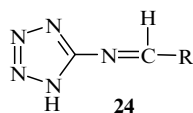


Удобный способ получения МТ типа **1b** заключается во взаимодействии тетразолов **6** с хлоридами, сульфатами, ацетатами и другими солями металлов. Вследствие плохой растворимости целевые соединения образуются при смешивании водных или водно-спиртовых растворов реагентов при комнатной температуре. Этим путем получены тетразолаты серебра (**21**)³⁸ и меди(II),³⁹ 5-винилтетразолаты никеля(II) и меди(II),⁴⁰ имеющие стехиометрический состав. Из-за возможности включения одного из реагентов в структуру конечного продукта на состав получаемой соли оказывает влияние соотношение исходных реагентов. В частности, взаимодействием тетразола и избытка нитрата серебра получена двойная соль состава 2 Ag(HCN₄) · AgNO₃ (**22**).³⁸

По данным РСА, структура тетразолата **21** представляет собой трехмерную сеть три- и тетракоординированных ионов серебра, которые связаны с три- и тетрадентатными тетразолатными лигандами. В соли **22** атомы серебра ди- и трикоординированные, а тетразольный цикл связан с атомами металла четырьмя атомами азота. Длины связей Ag–N в этих соединениях находятся в пределах 2.197(4)–2.410(4) Å.³⁸ Отметим, что участие всех четырех атомов азота тетразольного цикла в координации металла встречается достаточно редко. Этот тип координации обнаружен недавно методом РСА и в структуре 5-метилтетразолата меди(I).⁴¹ Чаще тетразолат-анион выступает в роли бидентатного мостикового или монодентатного лиганда. По данным РСА, оба этих типа координации существуют в смешанно-лигандном комплексе меди(II) **23**, полученном взаимодействием 5-фенилтетразола с ацетатом меди в водно-спиртовом растворе в присутствии 2,2'-бипиридина.⁴²

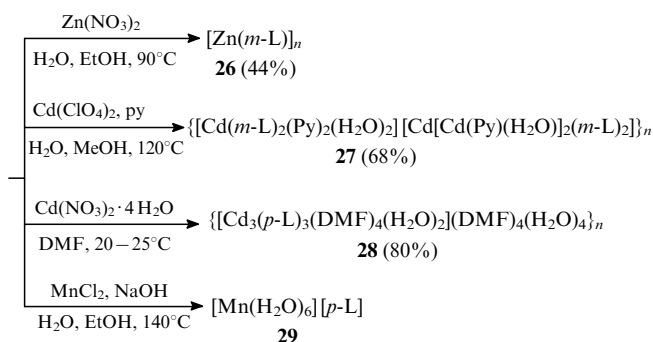
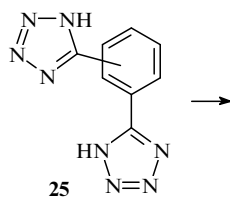


Взаимодействием солей MX₂ (М = Cu, Cd, Zn; X = Cl, OAc) с основаниями Шиффа **24** в метаноле синтезированы комплексы состава M(HL)₂(MX₂)_n, где n = 0–2, HL — монодепротонированная форма лиганда, а также ML, где L — дважды депротонированная форма лиганда. Разнообразие составов полученных комплексов обусловлено способностью к замещению металлом атомов водорода у тетразольного цикла и гидроксигруппы, а также проявлением полидентатного характера гетероцикла и участием азометиновой группы в координации, о чем свидетельствуют данные ИК-спектроскопии.⁴³



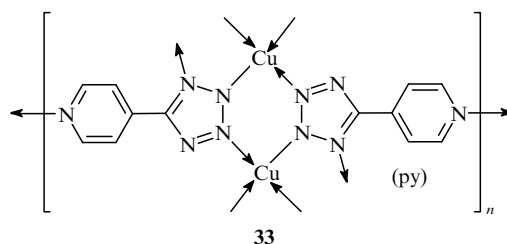
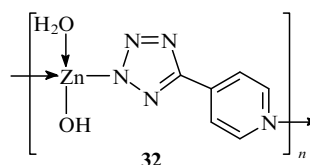
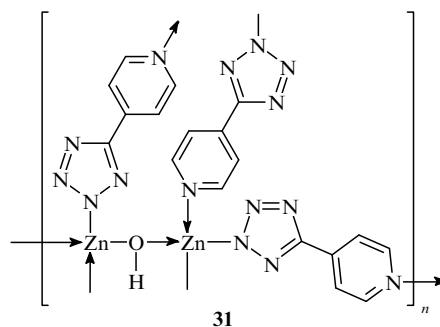
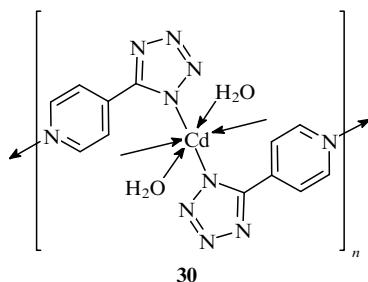
R = 2,4-Cl₂C₆H₃, 2-MeO-3,5-Cl₂C₆H₂, 2,4-(MeO)₂C₆H₃, 4-Me₂NC₆H₄, 2-HOC₆H₄, 2-HO-5-BrC₆H₃, 2-HO-5-NO₂C₆H₃.

В зависимости от условий взаимодействия *мета*- и *пара*-изомеры 5,5'-фенилендитетразола **25** образуют с солями Cd, Zn, Mn(II) существенно различающиеся по составу и строению комплексы **26**, **27**,⁴⁴ **28**,⁴⁵ **29**.⁴⁶ Структура соединений **26**–**29** определена методом РСА. Соединения **26**–**28**, в которых двухзарядные анионы тетразолов **25** выступают как мостиковые, представляют собой дву- и трехмерные координационные полимеры. В отличие от них соединение **29** — моноядерный аквакомплекс, в котором отсутствует координационная связь металл – тетразол. В структуре комплекса **28** присутствуют одномерные полости, занимающие до 35% объема кристалла и заполненные некоординированными молекулами воды и ДМФА. При нагревании до 150°C происходит элиминирование воды и ДМФА из полостей, что обуславливает интерес к такого рода соединениям как к материалам для получения соединений включения и сорбентам. Аналогичный по составу комплексу **26** координационный полимер образуется при взаимодействии 3-(тетразол-5-ил)бензойной кислоты с хлоридом цинка в гидротермальных условиях.⁴⁷



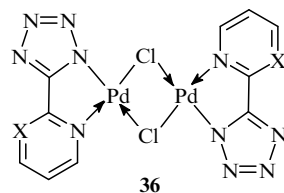
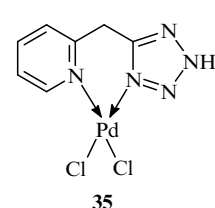
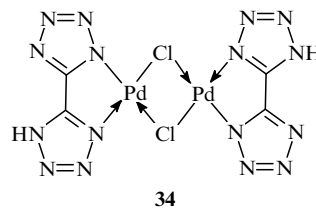
L = N₄C₆H₄CN₄.

Как мостиковый лиганд выступает и анион 5-(4-пиридил)тетразола, образующий с ионами Cd (см.⁴⁸) и Zn (см.⁴⁹) в гидротермальных условиях двумерные координационные полимеры **30**–**32**, охарактеризованные методом РСА. В этих же условиях ионы Cu(II) восстанавливаются, и процесс завершается образованием комплекса Cu(I) **33**, имеющего трехмерную структуру.⁴⁹



Высокая термическая стабильность, нерастворимость в большинстве растворителей, а также фотофизические свойства комплексов **28**, **30**–**33** обуславливают интерес к ним как перспективным флуоресцентным материалам.^{45, 48, 49}

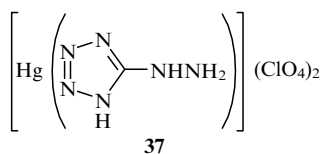
В качестве продуктов взаимодействия 5-монозамещенных тетразолов с солями переходных металлов могут быть выделены не только производные тетразолат-анионов **1b**, но и комплексы **2**, содержащие молекулярную форму тетразолов. Это характерно в первую очередь для солей палладия. Так, в отличие от хлоридов меди(II) и никеля(II), хлорид палладия(II) реагирует в воде⁴⁰ или хлороформе⁵⁰ с 5-винилтетразолом с образованием молекулярного комплекса состава Pd(CH₂=CH–CN₄H)₂Cl₂. В то же время 5,5'-би-тетразол, а также 5-монозамещенные тетразолы, содержащие пиридильную или пиримидильную группу, в одинаковых условиях образуют комплексы **34**–**36**, в которых тетразольный цикл находится как в анионной, так и нейтральной формах.⁵¹



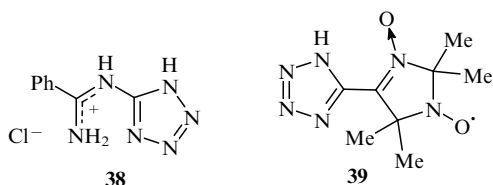
X = CH, N.

Кроме того, опубликованы данные о получении пв-комплексов нейтральных 5-замещенных тетразолов с солями других металлов. В частности, описан⁵² синтез соединения

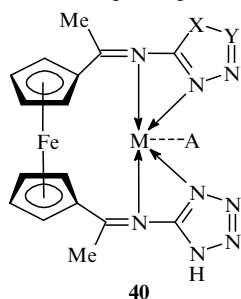
37 взаимодействием солей или оксида ртути(II) с 5-гидразинотетразолом в водной хлорной кислоте.



Получен комплекс гидрохлорида *N*-(тетразол-5-ил)бензамидина (**38**) состава CoLCl_2 (*L* — лиганд **38**),⁵³ а также комплексы стабильного радикала 2,2,5,5-тетраметил-4-(тетразол-5-ил)-3-имидазол-3-оксид-1-оксида (**39**)⁵⁴ состава $\text{NiLCl}_2(\text{H}_2\text{O})$, CuLCl_2 (*L* — лиганд **39**). По данным ИК-спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения и магнетохимических исследований, нейтральные лиганды в этих комплексах координируются бидентатно: атомом азота тетразольного цикла и атомом азота амидиновой группы (соединение **38**) или атомом кислорода $\text{N} \rightarrow \text{O}$ -группы (соединение **39**). В комплексах тетразола **39** обнаружено слабое взаимодействие неспаренных электронов металла и лиганда.⁵⁴

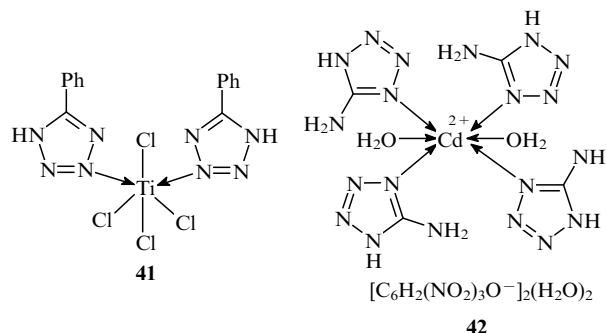


Взаимодействием солей двухвалентных металлов с основаниями Шиффа, полученными из 1,1'-диацетилферроцена, 5-аминотетразола и некоторых других азолов, при кипячении в этаноле синтезированы МТ, имеющие, вероятно, хелатную структуру **40**, в которой атом металла может быть дополнительно координирован анионом.^{55–57}



$\text{X} - \text{Y} = \text{SCH}, \text{NHCH}, \text{NHN}$; $\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}$;
 $\text{A} = \text{NO}_3, \text{SO}_4, \text{C}_2\text{O}_4$.

Отметим, что в цитируемых выше работах^{40, 50–57} участие молекулярной формы 5-замещенных тетразолов в координации предложено на основании результатов спектроскопических исследований и химического анализа. Рентгеноструктурные данные, подтверждающие наличие комплексов нейтральных тетразолов, получены только для соединений **41**⁵⁸ и **42**.⁵⁹ Комплекс **41**, в котором 5-фенилтетразол координирует ион металла атомом N(3), получен с выходом 94% взаимодействием лиганда и хлорида титана(IV) при комнатной температуре. Масс-спектрометрическое исследование этого комплекса, а также изучение поведения его растворов в ТГФ свидетельствуют, что тетразольный лиганд связан с ионом металла довольно слабо, что ограничивает предполагаемое использование соединения **41** для синтеза нитрида титана.⁵⁸ В комплексе **42**, полученном взаимодействием 5-аминотетразола и пикрата кадмия при нагревании в воде, нейтральный тетразол координируется также монодентатно, но атомом N(4).⁵⁹



Поли(5-винилтетразол) в реакциях с солями металлов ведет себя подобно низкомолекулярным 5-замещенным тетразолам. С хлоридами никеля(II) и меди(II) в воде он образует соли состава $[\text{M}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN}_4)\}_2]_n$, а с хлоридом палладия — молекулярные комплексы $[\text{Pd}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN}_4\text{H})\}_3\text{Cl}_2]_n$ (см.⁴⁰). Взаимодействие поли(5-винилтетразола) с избытком нитрата меди(II) сопровождается понижением pH раствора и образованием нерастворимого в воде комплекса, в котором на один ион металла приходится три тетразольных фрагмента.⁶⁰ Особенностью комплексообразования ПВТ с ионами меди(II) является формирование в определенных условиях комплексов с повышенной локальной концентрацией меди, стабилизированных как координационными связями, так и водородными связями между тетразольными звеньями. Взаимное усиление этих связей приводит к кооперативной стабилизации всей системы.⁶¹ Взаимодействие ПВТ с хлоридом хрома(III) сопровождается незначительным снижением pH раствора, в результате образуются растворимые комплексы, в которых атом хрома координирован как с тетразольным циклом, так и с молекулами воды.⁶² Описан способ синтеза поли(5-винилтетразольного) комплекса железа из мономера. Часть возникающих при электрохимическом растворении железного электрода (электролит — персульфат калия) ионов Fe^{2+} образует окислительно-восстановительную систему $\text{Fe}^{2+} - \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, инициирующую радикальную полимеризацию 5-винилтетразола; другая часть ионов Fe^{2+} реагирует с тетразольным циклом как комплексообразователь. В результате образуется нерастворимый в воде и органических растворителях полимер состава $[\text{Fe}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN}_4)\}_2]_n$.

Замена нейтрального тетразола на водорастворимые тетразолаты аммония, щелочных или щелочноземельных металлов в реакциях с солями переходных металлов исключает возможность образования комплексов **2** и с успехом используется для синтеза МТ типа **1b**. Таким способом синтезированы 5-нитраминотетразолат серебра (**12**, $\text{M} = \text{Ag}$),⁶⁴ ряд фторсодержащих тетразолатов серебра $\text{Ag}(\text{RCN}_4)$, где $\text{R} = \text{CF}_3, \text{NF}_2\text{CF}_2, \text{NF}_2\text{CFCl}$, и переходных металлов состава $\text{Ni}(\text{RCN}_4)_2 \cdot 2 \text{MeOH}$, $\text{Cu}(\text{RCN}_4)_2 \cdot 2.5 \text{MeOH}$ и $[\text{Fe}(\text{RCN}_4)\text{Cl}] \cdot \text{MeOH}$, где $\text{R} = \text{NF}_2\text{CF}_2$.⁶⁵ Исходя из 5-аминотетразола (**13**) с промежуточным образованием солей натрия **43** или меди и 5-нитротетразолат-аниона синтезированы 5-нитротетразолаты никеля(II) **44**⁶⁶ и ртути **45**.⁶⁷ Внутрисферная координация воды и монодентатный характер связывания тетразолат-аниона в комплексе **44** установлен методом PCA (схема 1).

Пентагидрат 5,5'-азодитетразолата натрия (**46**),⁶⁸ также легко получаемый из тетразола **13**, служит удобным исходным реагентом для синтеза других 5,5'-азодитетразолатов. Недавно этим путем получена (в виде гидратов) и структурно (методом PCA) охарактеризована большая группа 5,5'-азодитетразолатов других щелочных и щелочноземельных металлов, алюминия, иттрия, некоторых лантанидов (*La*, *Ce*, *Nd*, *Gd*),⁶⁹ а также таллия(I).²¹ Отметим, что данные соединения легко теряют воду даже при комнатной темпе-

Схема 1

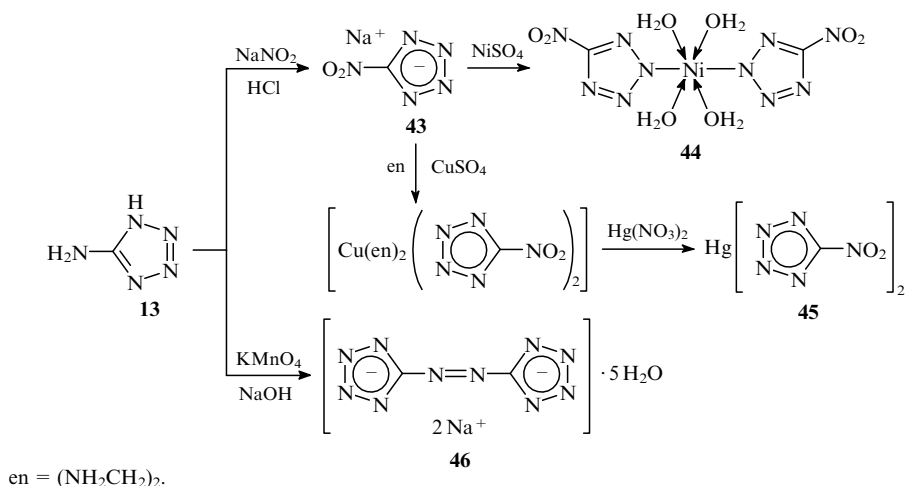
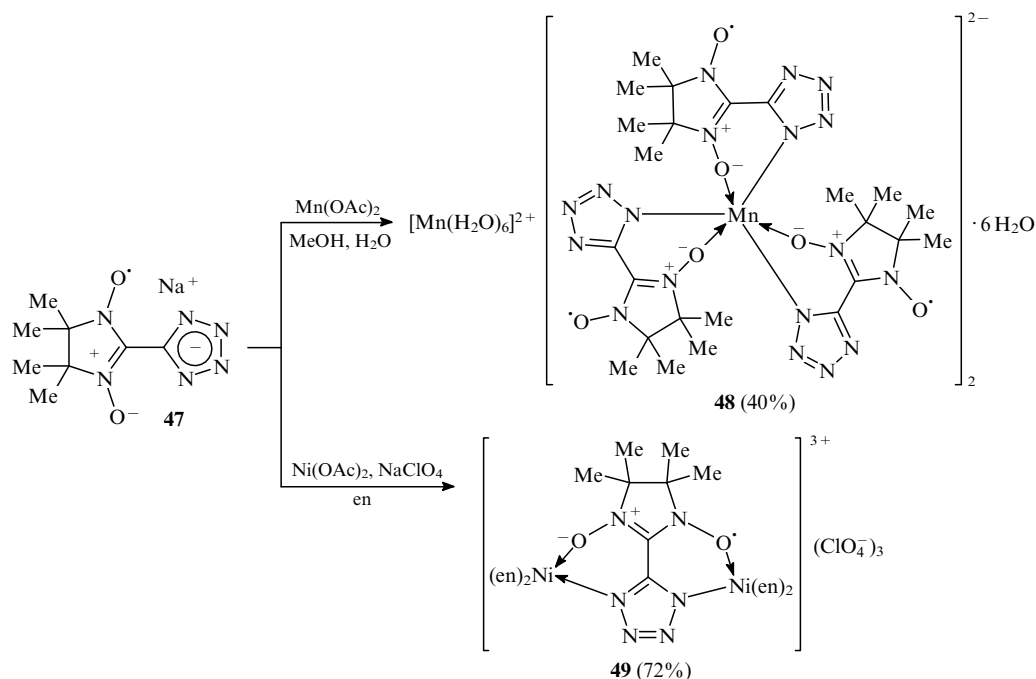


Схема 2

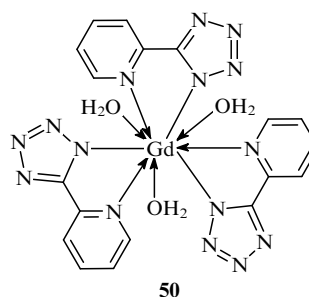


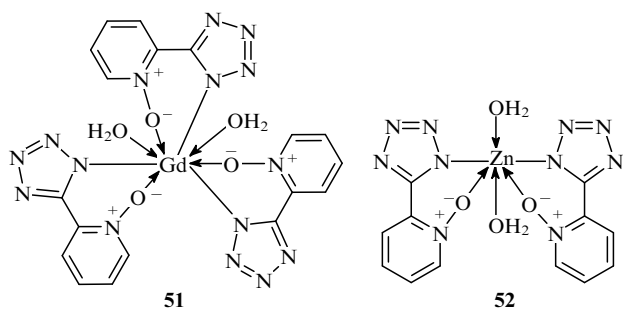
ратуре. При этом появляется чувствительность солей к трению и удару, поэтому работа с ними требует особой осторожности.⁶⁹

Взаимодействием натриевой соли 2-(тетразол-5-ил)-4,4,5,5-тетрамethyl-4,5-дигидроимидазол-3-оксида-1-оксида (**47**) с ацетатами марганца(II) и никеля(II) синтезированы ионные комплексы **48** и **49** (схема 2), в которых (по данным РСА) парамагнитный тетразолат-анион выступает в качестве хелатообразующего бидентатного или мостикового лиганда. Эти комплексы образуют посредством межмолекулярных водородных связей высокоразмерные гетероспиновые структуры, магнитные свойства которых представляют несомненный интерес.⁷⁰

Ряд нейтральных растворимых в воде высокостабильных комплексов гадолиния(III) **50**, **51** и цинка **52** с 5-(2-пиридил)- и 5-(2-пиридил-1-оксид)тетразолами синтезирован взаимодействием солей этих металлов с тетразолами калия или бария, получаемыми *in situ* из тетразолов и соответствующих карбонатов в воде. Соединения **50–52** получены с выходами

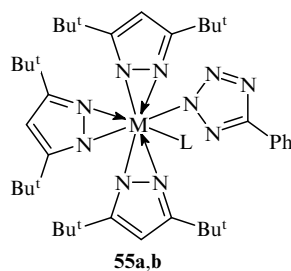
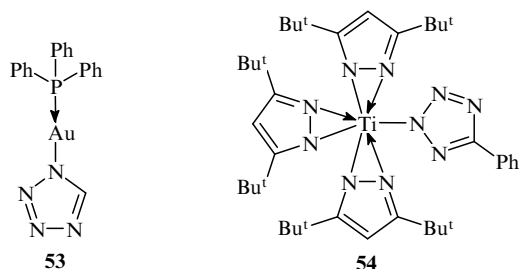
48–76%. По данным РСА, в этих комплексах тетразолы выступают как бидентатные лиганды, образующие устойчивые пяти- и шестичленные хелатные циклы. В соединениях гадолиния **50**, **51** во второй координационной сфере присутствуют дополнительные молекулы воды, что придает комплексам хорошую растворимость и обеспечивает высокую релаксационную способность протонов.⁷¹





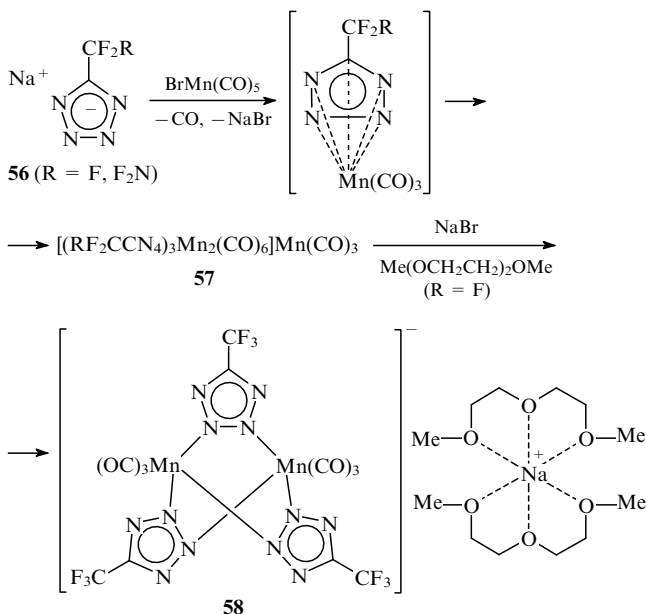
Метод синтеза МТ взаимодействием 5-*R*-тетразолатов с солями переходных металлов интересен тем, что получаемые соединения способны к дальнейшим превращениям с участием исходного тетразолата. В частности, нитраты кобальта(II) и никеля(II) в водных растворах реагируют с 5-*R*-тетразолатами натрия с образованием твердой фазы тетразолатов металлов, которые затем постепенно растворяются под действием избытка 5-*R*-тетразолата-аниона. Растворение сопровождается увеличением вязкости раствора и образованием водорастворимых полимеров. Скорость растворения существенно зависит от природы заместителя *R*, возрастаая в ряду $\text{NH}_2 < 4\text{-MeC}_6\text{H}_4 < \text{CH}=\text{CH}_2 < \text{Ph} < \text{H} < \text{Bu} < \text{Et} < \text{Me}$. В случае $\text{R} = \text{NO}_2$, CF_3 процесс останавливается на стадии образования твердых, не растворимых в избытке лиганда продуктов. Предполагается, что полимерные комплексы образуются в случае азолов, имеющих значения pK_a и $\text{pK}_{\text{вн}}$ в пределах $3.5 \div 12$ и $-4 \div 5$ соответственно.⁷²

Тетразолат-анион обладает достаточно высокой нуклеофильностью и замещает некоторые группы в различных координационных соединениях, что используется для синтеза смешанно-лигандных комплексов. В этих процессах тетразолат-анион вводят в реакцию в виде тетразолатов щелочных металлов или генерируют *in situ* из 5-*R*-тетразолов и оснований. Наиболее распространено в синтетической практике замещение атома галогена. Таким путем из комплекса $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ и тетразола в присутствии гидроксида натрия в ацетоне с выходом 52% получен комплекс **53**.⁷³ Реакцией хлортрис(3,5-ди-*mpet*-бутилпиразолата)титана(IV) и 5-фенилтетразолата натрия в ТГФ (23°C, 48 ч, 74%) синтезирован трис(3,5-ди-*mpet*-бутилпиразолата)-5-фенилтетразолатотитан(IV) (**54**). Замещение двух атомов хлора в аналогичных дихлорокомплексах ниобия(V) и тантала(V) требует более жестких условий (кипячение), а в последнем случае, несмотря на применение избытка тетразолата, происходит замещение лишь одного атома хлора.⁷⁴ В полученных комплексах **53**–**55**, по данным РСА, тетразольный цикл координирован монодентатно.

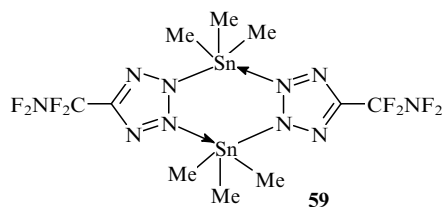


$\text{M} = \text{Nb}$, $\text{L} = 2\text{-(5-фенилтетразолато)}$ (**a**); $\text{M} = \text{Ta}$, $\text{L} = \text{Cl}$ (**b**).

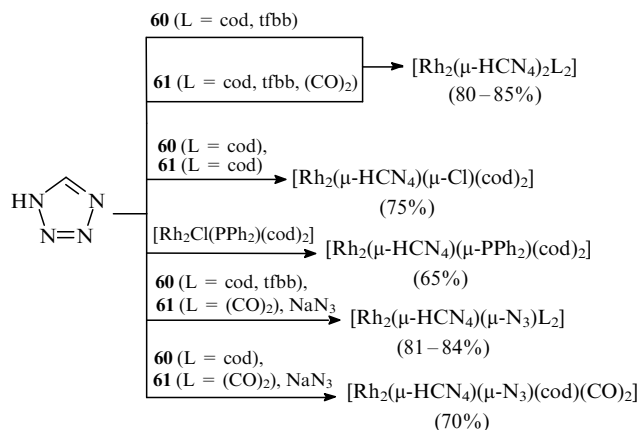
При взаимодействии 5-перфторалкилтетразолатов натрия **56** с пентакарбонилбромомарганцем замещению подвергается бромид-ион и часть молекул монооксида углерода. На основании данных ИК-спектроскопии предполагается образование в растворе π -комплекса тетразолата-аниона, который при удалении растворителя переходит в σ -комплекс **57**. Попытки вырастить монокристаллы полученных соединений из раствора в диглиме в присутствии бромида натрия привели в случае $\text{R} = \text{F}$ к образованию ионного комплекса **58**, в котором, по данным РСА, реализуется $\text{N}(2), \text{N}(3)$ -бидентатно-мостиковая координация гетероцикла.⁷⁵



Подобная мостиковая бидентатная координация тетразольного цикла предложена на основании данных масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР ^{19}F и ^1H для комплекса **59**, синтезированного взаимодействием 5-(дифторамино)-дифторметилтетразолата серебра с Me_3SnCl в ТГФ.⁶⁵



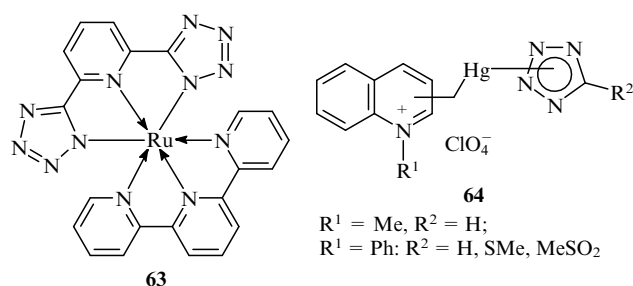
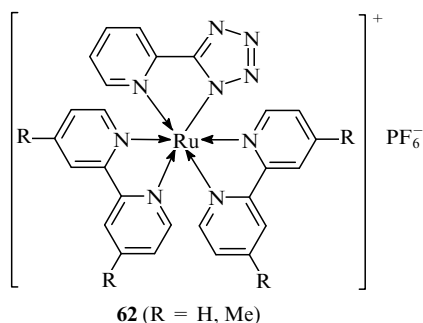
Серия гомо- и гетеромостиковых комплексов родия с тетразолат-анионом и другими лигандами получена замещением ионов хлора или молекул ацетилацетона в диеновых соединениях родия $[\text{RhCl}_2\text{L}_2]$ (**60**), $[\text{Rh}(\text{acac})\text{L}]$ (**61**) и др.^{76, 77}



cod — циклоокта-1,5-диен; tfbb — тетрафторбензо[5,6]бицикло-[2.2.2]окта-2,5,7-триен.

Эти реакции тетразола с соединениями родия легко протекают при комнатной температуре в присутствии триэтиламина, а в случае использования ацетилацетоната родия основания не требуется. Однако при синтезе комплекса с мостиковой дифенилфосфидной группой наилучшие результаты достигнуты при использовании тетразолат-аниона. Полученные соединения представляют интерес для синтеза трехядерных комплексов, например $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-HCN}_4)(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{CO})_6]$, которые, по данным РСА, служат необычными примерами взаимодействия металл–металл; тетразолат-анион в них имеет тридентатно-мостиковую координацию.⁷⁶

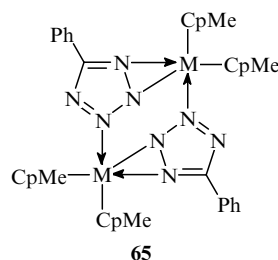
Аналогично замещением атома хлора 5-(2-пиридил)-тетразолом и 2,6-бис(тетразол-5-ил)пиридином в комплексах RuL_2Cl_2 (L — 2,2'-бипиридин, 4,4'-диметил-2,2'-бипиридин)⁵¹ и $\text{Ru}(\text{tpy})\text{Cl}_3$ (tpy — 2,2':6',2''-терпиридин)⁷⁸ с выходами 55–84% синтезированы соответствующие рутений-содержащие тетразолы **62**, **63**. УФ-Спектроскопическими и электрохимическими исследованиями показано, что введение в комплекс $\text{Ru}(\text{tpy})\text{Cl}_3$ тетразолильной группы, обладающей сильными σ -донорными свойствами, приводит к дестабилизации основного энергетического состояния и снижению окислительного потенциала металла.



При этом происходит также уменьшение энергии эмиссии и увеличение продолжительности люминесценции от 1 до 80 нс.⁷⁸

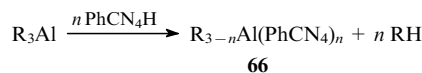
5-Р-Тетразолат-анион замещает ацетоксигруппу в солях 2- и 4-меркурметилхинолина. Спектральные (ЯМР ^1H) характеристики полученных (с выходами 76–96%) таким путем соединений **64** указывают на образование в каждом случае лишь одного N-изомера, однако имеющихся данных недостаточно для отнесения продуктов реакции к N(1)- или N(2)-изомерным тетразолам.²⁴

Наличие подвижного атома водорода в структуре 5-замещенных тетразолов обуславливает их способность к замещению алкильных и циклопентадиенильных групп в склонных к гидролитическому разложению металлоорганических соединениях. Так, 5-фенилтетразол при комнатной температуре замещает один из метилциклопентадиенильных лигандов в комплексах состава $(\text{CpMe})_3\text{M}$, где $\text{CpMe} = \eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$, $\text{M} = \text{Yb}, \text{Er}$, и с выходом 60–78% образуются биядерные комплексы **65**, в которых, согласно данным РСА, фенилтетразолат-анион координируется тремя атомами азота как мостиковый и хелатирующий лиганд.⁷⁹ Попытки синтезировать аналогичный комплекс празеодима оказались безуспешными: происходило полное замещение с образованием соли $\text{Pr}(\text{PhCN}_4)_3$. В случае $\text{M} = \text{Dy}, \text{Gd}$ получены кристаллы комплексов, содержащих наряду с метилциклопентадиенильным лигандом циклопентадиенильный, образование которого авторы работы связывают с присутствием небольшого количества циклопентадиена в исходном метилциклопентадиене.



$\text{M} = \text{Yb}, \text{Er}$.

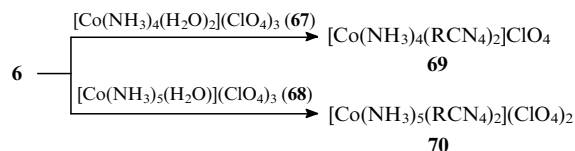
В случае триалкилалюминия реакция гладко протекает в толуоле, и в зависимости от соотношения реагентов могут быть получены продукты замещения 5-фенилтетразолат-анионом одной, двух и трех алкильных групп — соединения **66**.⁸⁰



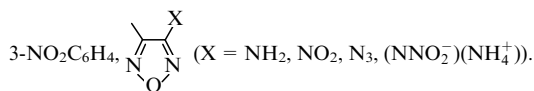
$\text{R} = \text{Me}, n = 1-3; \text{R} = \text{Et}, \text{Bu}^i, n = 1$.

Еще одну возможность синтеза МТ дают реакции замещения нейтральных лигандов (молекул воды, ТГФ, аммиака) в различных комплексных соединениях. Вода в качестве лиганда в амминных комплексах кобальта(III) **67** и **68** менее прочно связана с центральным атомом, чем молекулы аммиака, и легко замещается тетразолат-анионом. На этом основано получение тетра- (**69**) и пентаамминных (**70**) комплексов кобальта(III), которые содержат координированный с металлом 5-замещенный тетразольный цикл.^{81–87}

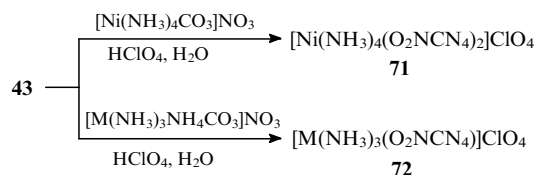
В случае 5-фенил- (см.⁸²) и 5-(3-нитрофенил)тетразолов⁸⁵ наряду с ожидаемыми комплексами **69** выделены соединения состава $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_8(\text{RCN}_4)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_5 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$, где $\text{R} = \text{Ph}, 3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$. В условиях микроволнового нагрева 5-фенилтетразол замещает в комплексе **67** не только воду, но и молекулу аммиака, образуя соединение состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{PhCN}_4)_3]$.⁸² При проведении таких синтезов часто исходят не из акваамминных комплексов кобальта(III),



R = H, Me, NH₂, NO₂, CH₂N₃, C(NO₂)₃, (NNO₂)⁺(NH₄)⁺, Ph,

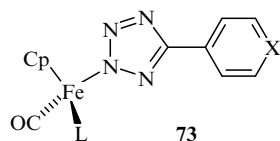


а из их более доступных предшественников — солей тетраамминкарбонатокобальта.^{81, 83, 84, 86} По такой же схеме из аналогичных амминных комплексов других металлов получены соединения **71** и **72** (M = Cu(II), Zn(II)), перспективные в качестве инициирующих взрывчатых веществ.⁸⁸



M = Cu, Zn.

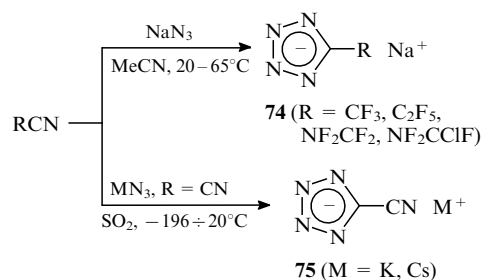
5-(4-Пиридил)тетразол⁸⁹ и 5-(4-цианофенил)тетразол⁹⁰ в присутствии триэтиламина взаимодействуют с комплексами [CrFe(CO)L(THF)]CF₃SO₃, замещая координированную молекулу ТГФ с образованием соединений **73**, содержащих, по данным спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C, σ-связь Fe—N(2).



L = CO, PPh₃, P(OMe)₃; X = N, CCN; Cp = η-C₅H₅.

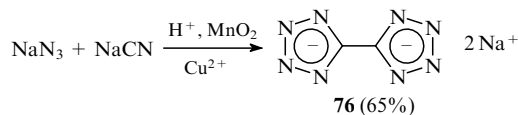
2. Синтез металлопроизводных тетразолов реакциями гетероциклизации

Среди реакций гетероциклизации наибольшую значимость для синтеза тетразолов имеет [3+2]-циклоприсоединение азидов к системам, содержащим связь C≡N.^{1-3, 10} Этот метод позволяет получать как 5-замещенные тетразолы, так и их металлопроизводные.⁹¹ В качестве исходных соединений используют нитрилы и органические или неорганические азиды, в частности азид натрия либо азид аммония, получаемый *in situ*. Азид натрия, как и азиды других щелочных металлов, менее активен, чем азид аммония, и реагирует лишь с активированными нитрилами, содержащими электроноакцепторные заместители. При этом реакция гладко протекает при комнатной температуре или незначительном нагревании реагентов, и соответствующие 5-R-тетразолы **74**^{65, 75, 92} и **75**⁹³ образуются с количественными выходами.

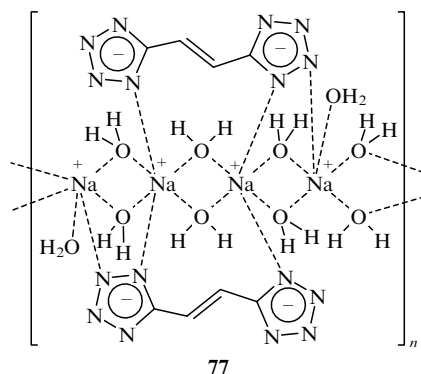


С несколько меньшим выходом (77%) получена содержащая парамагнитный анион соль **47** при действии на соответ-

ствующий нитрил смеси азид натрия и хлорида аммония в ДМФА.⁷⁰ Попытка синтезировать 5,5'-битетразолат цезия из дициана и избытка азид цезия оказалась безуспешной.⁹³ Синтез солей 5,5'-битетразола, в частности натриевой соли **76**, можно осуществить реакцией цианида и азид натрия с диоксидом марганца в присутствии солей меди(II).¹³

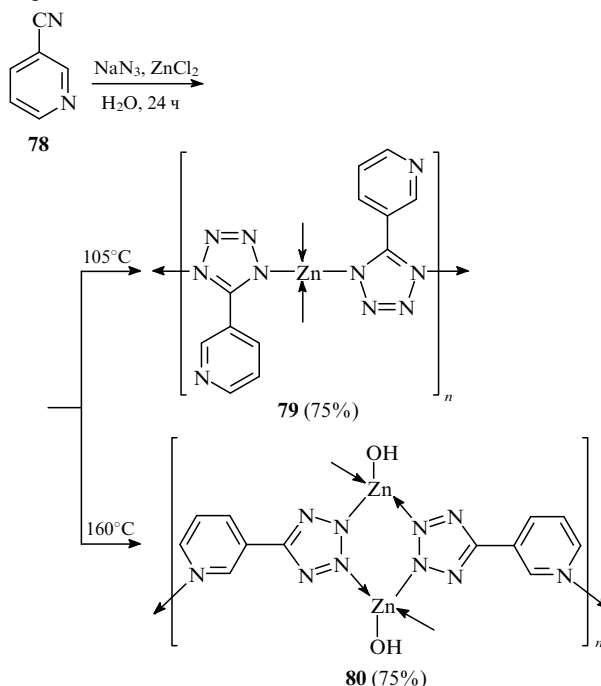


В гидротермальных условиях (вода, 130°C) из дицианоэтилена и азид натрия в присутствии хлорида цинка и гидроксида натрия получена⁹⁴ (с выходом 35%) натриевая соль *транс*-1,2-ди(тетразол-5-ил)этилена (**77**). По данным РСА, в кристаллическом состоянии соль **77** имеет структуру одномерного координационного полимера.



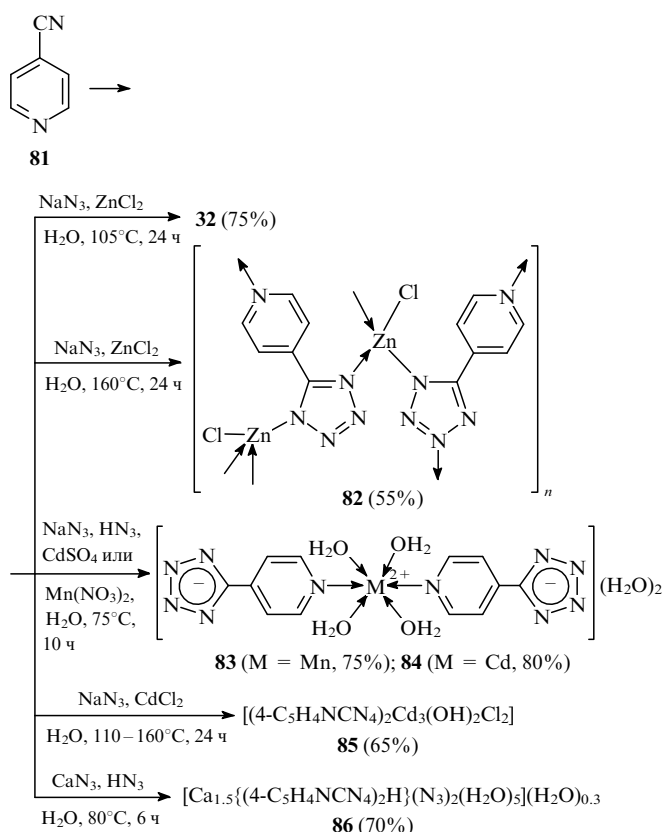
В данном синтезе хлорид цинка выступает в качестве катализатора реакции циклоприсоединения, что характерно для кислот Льюиса. Этим путем могут быть получены и комплексы некоторых других металлов.⁹⁵⁻¹⁰⁷

Достаточно подробно изучен синтез МТ из изомерных цианопиридинов. В зависимости от температуры проведения реакции в присутствии хлорида цинка 3-цианопиридин (**78**) образует 5-(3-пиридил)тетразолат цинка (**79**)⁹⁵ или гидроксокомплекс **80**,⁹⁶ имеющие (по данным РСА) полимерное строение.



При взаимодействии нитрила **78** с азидом натрия и хлоридом кадмия в воде при 120°C с выходом 55% выделен комплекс состава $(3\text{-C}_5\text{H}_4\text{NCN}_4)\text{CdN}_3$. В этом соединении, согласно данным PCA, атомы металла связаны бидентатными азидными и тетрадентатными пиридилтетразолатными (атомами N(1), N(2), N(4), N(Py)) мостиками в сложную трехмерную структуру.⁹⁶

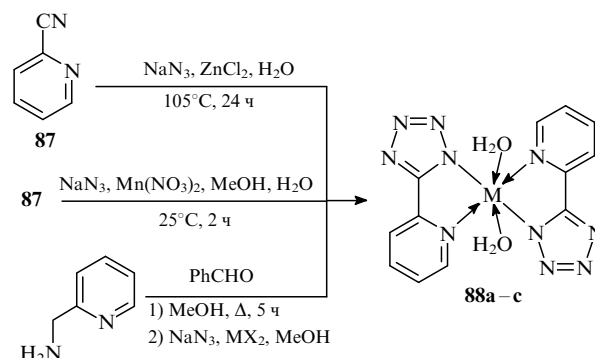
По подобной схеме из нитрила **81** получены 5-(4-пиридил)тетразолатные комплексы цинка **32**⁹⁵ и **82**,⁹⁶ марганца **83**,⁹⁷ кадмия **84**⁹⁷ и **85**,⁴⁸ кальция **86**.⁹⁷ Недавно на примере синтеза комплекса **83** показано,⁹⁸ что реакцию циклоприсоединения можно успешно осуществлять и при комнатной температуре. При этом выход комплекса **83** после 2 ч взаимодействия 4-цианопиридина, нитрата марганца и азидата натрия в смеси вода – метанол составил 48%.



Комплекс **85** является трехмерным координационным полимером, в котором каждый катион кадмия имеет близкое к плоско-квадратному окружение из четырех анионов (двух *trans*-Cl[−] и двух *trans*-HO[−]); еще две *trans*-позиции заняты атомами азота двух тетразольных лигандов. Последние выступают как тридентатные лиганды, координируясь атомами N(2), N(3) и N(Py). Данный комплекс обладает высокой термостабильностью (устойчив до 450°C) и привлекателен в качестве материала с голубой флуоресценцией и фосфоресценцией.⁴⁸

Подобным образом из 2-цианопиридина (**87**) синтезированы дигидраты 5-(2-пиридил)тетразолатов цинка (**88a**)⁹⁵ и марганца (**88b**).⁹⁸ Комплекс **88b** получен также (как и аналогичное производное меди(II) **88c**) несколько необычным путем при кипячении метанольного раствора 2-аминометилпиридина и бензальдегида с последующим добавлением азидата натрия и солей этих металлов и медленным упариванием (выход составил 20%). Моноядерные блоки комплексов

88 связаны друг с другом посредством водородных связей и образуют двумерный каркас.⁹⁹

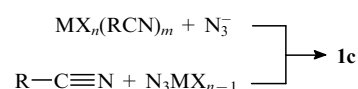


M = Zn (**a**, 85%), Mn (**b**, 54%; 20%), Cu (**c**, 15%); X = ClO₄, BF₄.

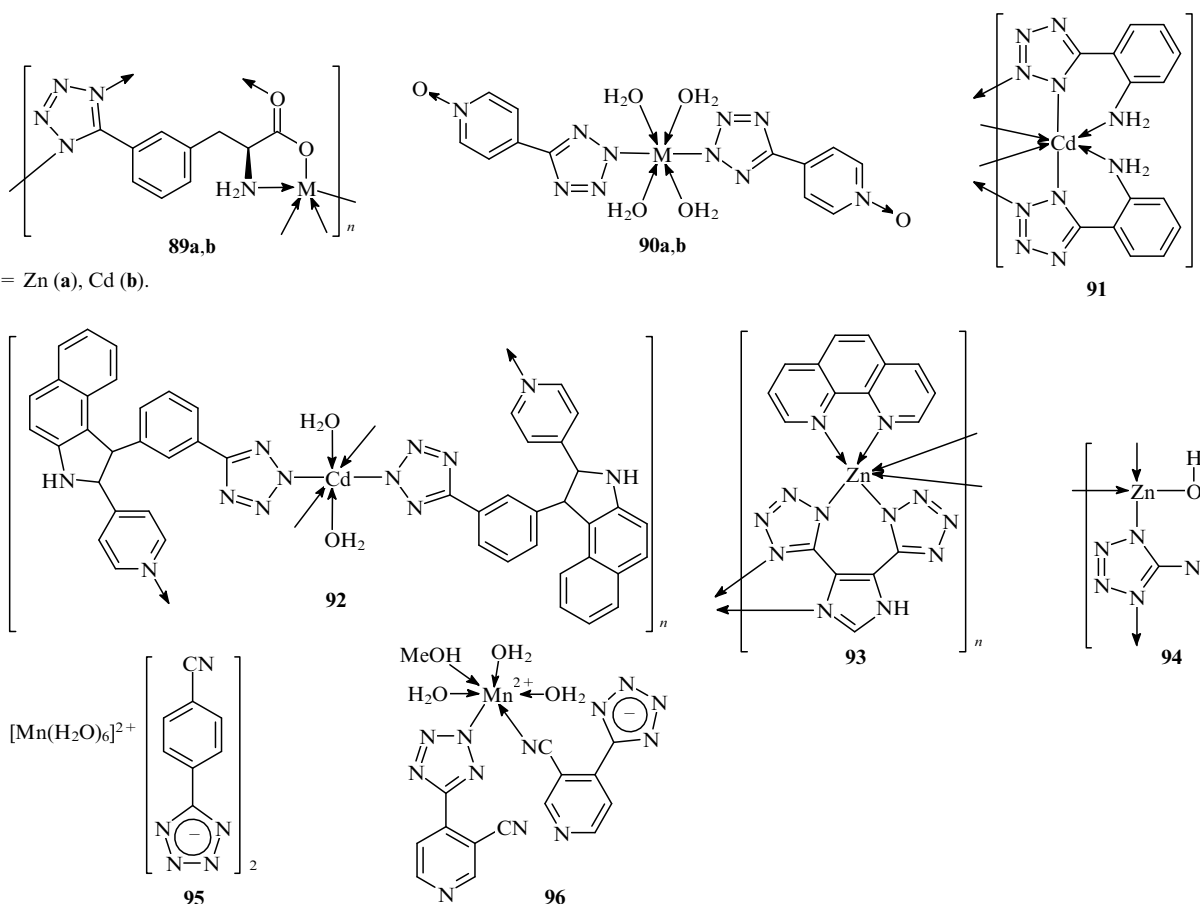
Из соответствующих нитрилов и солей металлов получены тетразолаты **89**,¹⁰⁰ **90a**,¹⁰¹ **90b**,¹⁰² **91**,¹⁰³ **92**,¹⁰⁴ все они изучены методом PCA. Синтез комплексов **90** гладко осуществляется при комнатной температуре с высокими (81–84%) выходами, что, по-видимому, обусловлено хорошей растворимостью в воде исходного нитрила и электроноакцепторным характером заместителя, связанного с цианогруппой. Комплекс **92** обладает высокой термостабильностью (устойчив до 345°C) и является генератором второй гармоники, в 80 раз превосходящим по активности мочевины.¹⁰⁴

Динитрилы по-разному взаимодействуют с азидом натрия в воде. Так, 4,5-дицианоимидазол в присутствии хлорида цинка и 1,10-фенантролина при 160°C в течение 24 ч образует с выходом 53% кристаллы одномерного полимерного комплекса 4,5-ди(тетразол-5-ил)имидазола **93**.¹⁰⁵ Аналогичная обработка 1,2-дицианогидразина сопровождается расщеплением связи N–N с образованием (5-аминотетразолато)гидроксоцинка (**94**).¹⁰⁶ В случае нитрила терефталевой кислоты и 3,4-дицианопиридина реакция в присутствии солей марганца ограничивается азидированием лишь одной цианогруппы с образованием комплексов **95**,¹⁰⁷ **96**,⁹⁸ в которых, по данным PCA, тетразолат-анион в координации не участвует. Подобное строение обнаружено и для некоторых других тетразолсодержащих аквакомплексов марганца.^{46,97}

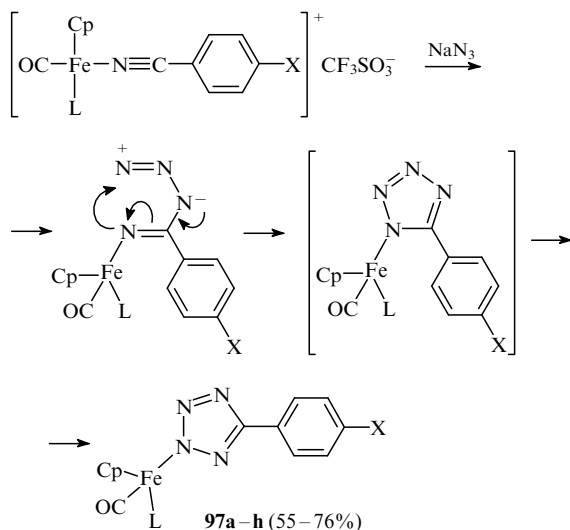
Другие методы, основанные на циклоприсоединении азидов к нитрилам, требуют введения в реакцию металла в виде нитрильного или азидного комплекса, что несколько ограничивает их синтетические возможности. В то же время эти подходы весьма эффективны при синтезе разнолигандных комплексов металлов **1c**, где в качестве одного из лигандов выступает 5-замещенный тетразол.^{108, 109}



Синтезирован ряд таких комплексов железа(II) **97a–h**; высокие выходы достигаются при комнатной температуре в течение нескольких часов.^{90, 110} Предполагается, что процесс начинается с нуклеофильной атаки азид-иона на нитрильный атом углерода с образованием N(1)-производного, быстро превращающегося в N(2)-изомер.¹¹⁰ Несмотря на избыток азидата натрия, в случае биядерных нитрильных комплексов реакция завершается на стадии образования монотетразольных производных **97f–h**.⁹⁰ Координация по атому N(2) тетразольного цикла в полученных соединениях подтверждена данными PCA комплекса **97c** и близостью его спек-

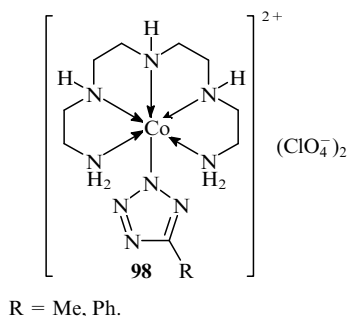


ральных (ЯМР ^1H и ^{13}C) характеристик к таковым для других комплексов **97**.¹¹⁰

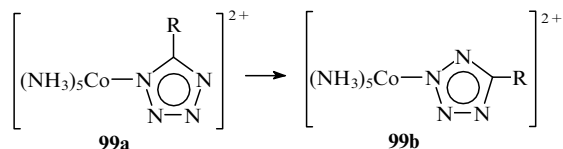


X = CN: L = CO (a), PPh_3 (b), P(OMe)_3 (c), 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CN}$ (d);
X = NO_2 : L = P(OMe)_3 (e); X = $\text{CNFeCp(L)(CO)}^+ \text{CF}_3\text{SO}_3^-$:
L = CO (f), PPh_3 (g), P(OMe)_3 (h).

На основании исследования кинетики реакции подобный механизм предложен и для образования комплексов кобальта(III) **98** из соответствующих нитрильных комплексов и азиды натрия.¹¹¹



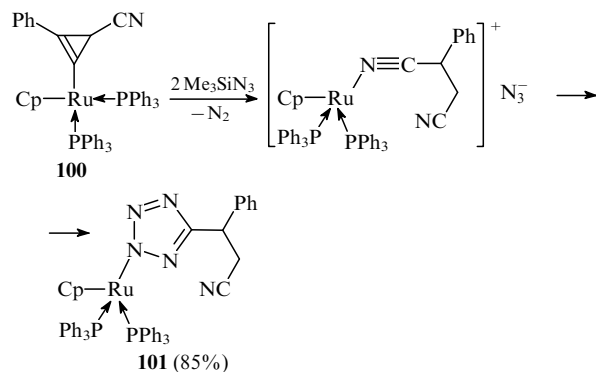
Кинетика и механизм изомеризации достаточно подробно изучены для N-координированных 5-R-тетразолов пентаамминкобальта(III) **99a,b**.^{112–115} Изомеризация обусловлена большей термодинамической стабильностью N(2)-координированных комплексов по сравнению с 1-изомерами. На это, в частности, указывают данные квантово-химических расчетов 5-хлортетразолатных комплексов серебра(I).¹¹⁶



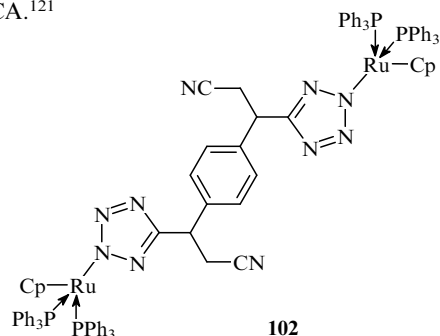
R = Me, Ar.

Циклоприсоединение азид-иона к комплексам нитрилов, получаемых реакцией N-цианирования гистидина, использовано для введения координационно связанной с атомами Mn(II),¹¹⁷ Fe(II),¹¹⁸ Fe(III)¹¹⁹ тетразольной группы в структуру производных миоглобина.

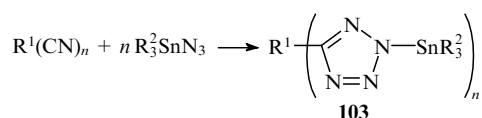
При синтезе комплексных тетразолатов можно исходить не только из координированных нитрилов, но и из их синтетических предшественников. Недавно показано,^{120, 121} что при взаимодействии циклопропенильного комплекса **100** с избытком триметилсилилазида образуется тетразолатный комплекс рутения(II) **101**. Интермедиатом в этом процессе является нитрильный комплекс рутения.



Аналогичным образом из соответствующего биядерного комплекса рутения получен бистетразолатный комплекс **102**.¹²² Координация по атому N(2) тетразольного цикла в соединениях **101**, **102** предложена на основании данных PCA.¹²¹



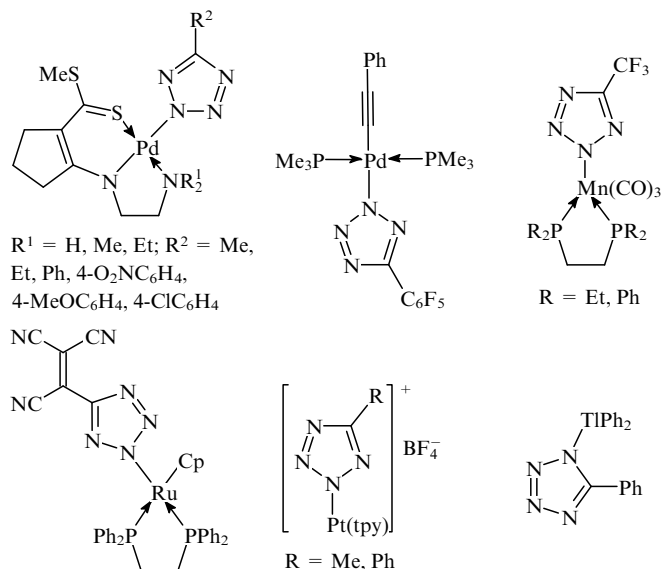
Для синтеза МТ часто используют реакции азидных комплексов металлов. В последнее время подробно изучена



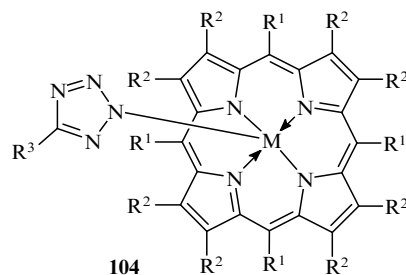
R ¹	R ²	n	Выходы, %	Ссылки
Ph ₂ P(CH ₂) _m (m = 3, 4, 7)	Bu	1	—	123
Ph ₃ Sn(CH ₂) _m (m = 2, 3)	Bu	1	97–100	124
Ph	Bu	1	80	125
2-MeC ₆ H ₄	Bu	1	100	58
2-Ph ₂ PC ₆ H ₄	Et, Bu	1	—	123
1 <i>H</i> -Индол-3-ил	Bu	1	60	125
1 <i>H</i> -Индол-3-ил(фенил)-метил	Bu	1	60	125
2-, 3-, 4-Рy	Et, Bu	1	47–88	126
CH ₂	Me, Pr ⁱ , Bu	2	22–45	127
(CH ₂) _m (m = 2, 4, 5, 6)	Bu	2	13–65	127
(CH ₂) ₄	Et	2	62	127
1,2-C ₆ H ₄	Me, Pr ⁱ , Bu	2	48–63	128
1,3-C ₆ H ₄	Et, Bu	2	68–77	128
1,4-C ₆ H ₄	Pr ⁱ , Bu	2	33–70	128
[2-C ₆ H ₄ O(CH ₂) ₂] ₂ O	Bu	2	98	126
O ₂ NC(CH ₂ CH ₂) ₃	Me, Et, Bu	3	42–63	129
1,3,5-C ₆ H ₃	Me, Et, Bu	3	52–70	129
CHCH ₂ CH	Et, Bu	4	24–80	129
C(CH ₂ CH ₂) ₂	Et, Bu	4	68–70	130
1,2,4,5-C ₆ H ₂	Et, Bu	4	30–56	130

реакция присоединения органических производных станил-азидов к нитрилам, ведущая к тетразолам с оловоорганическим заместителем у атома N(2). Внимание исследователей было направлено на применение этой реакции для синтеза бис-, трис- и тетракис-, а также функционально замещенных 2-(триалкилстанил)тетразолов **103**.^{58, 123–130} Отметим, что синтезированные соединения в кристаллическом состоянии имеют весьма сложную структуру за счет координации с металлом различных атомов азота гетероцикла, о чем свидетельствуют данные PCA соединений этого ряда.^{58, 126–130}

Этим же путем синтезированы и исследованы представленные ниже комплексные 5-*R*-тетразолаты палладия(II),^{131–133} марганца(II),¹³⁴ рутения(II),¹³⁵ платины(II)¹³⁶ и таллия(III).²¹

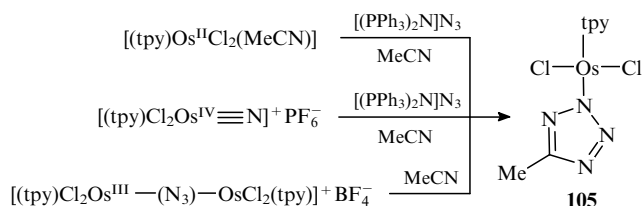


Циклоприсоединением азидных комплексов к нитрилам получены смешанные тетразолатные комплексы **104**, в которых в качестве лиганда выступают также анионы 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтил- и 5,10,15,20-тетраарилпорфиринов.

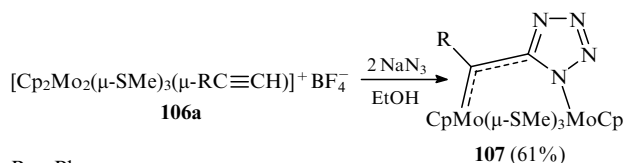


M	R ¹	R ²	R ³	Выходы, %	Ссылки
Mn	Ph	H	Et, Ph, CH=CH ₂ , CH=CH-CN	31–77	137
Fe	H	Et	Me, Et, Ph, 3-MeC ₆ H ₄ , 4-MeC ₆ H ₄	46–75	138
Fe	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂	H	Me, Ph	55–60	138
In	H	Et	Me, Et, Ph, 4-O ₂ NC ₆ H ₄	55–88	139
In	Ph, 4-CF ₃ C ₆ H ₄	H	Me, Et, Ph, 4-O ₂ NC ₆ H ₄	32–65	139

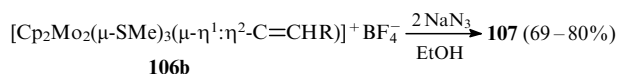
Из стабилизированных терпиридином комплексов осмия различной степени окисления тремя методами получен первый Os(III)-тетразолатный комплекс **105**. Данные PCA подтверждают *транс*-геометрию комплексного соединения, N(2)-координацию 5-метилтетразолат-аниона и компланарность тетразольного цикла с терпиридином.^{140–142}



В качестве исходных веществ в синтезе тетразолатных комплексов реакцией циклоприсоединения могут быть использованы металлоорганические соединения, содержащие алкиновые и винилиденовые фрагменты. Так, при обработке молибденовых комплексов **106a,b** азидом натрия при комнатной температуре в качестве основных продуктов взаимодействия выделены комплексы **107**. Предполагается, что реакция идет через промежуточную координацию азидов и нитрилов к металлу и их внутримолекулярное 1,3-диполярное циклоприсоединение. По данным PCA, в комплексе **107** ($R = Ph$) присутствуют два кластерных атома молибдена (длина связи $Mo-Mo$ 2.7913(6) Å), один из которых связан с атомом N(1) гетероцикла, а другой — с α -атомом углерода, при этом наблюдается существенная электронная делокализация во фрагменте $Mo-C-C(5)$.¹⁴³



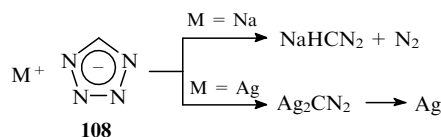
R = Ph;


$$R = \text{Pr}, \text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2, \text{Ph}, \text{MeC}_6\text{H}_4.$$

3. Физико-химические свойства и химические превращения

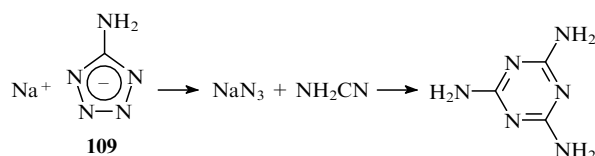
Соли 5-замещенных тетразолов представляют собой достаточно устойчивые соединения, однако среди них известны вещества, чувствительные к механическим воздействиям и нагреванию. Чувствительность этих солей определяется в основном природой заместителя у атома C(5) тетразольного цикла и природой катиона. Электроноакцепторные заместители увеличивают полярность связи N(1) – N(2) и тем самым понижают термостабильность гетероцикла.¹⁴⁴ Весьма устойчивы соли тетразолов с катионами щелочных и щелочно-земельных металлов. Так, тетразолат лития плавится при 318°C, а тетразолаты натрия и калия — при 284 и 228°C соответственно. Тетразолат кальция плавится при 282°C, тогда как аналогичные соли стронция и бария взрываются (до плавления) при 374 и 344°C соответственно.²⁰ Известны и МТ, устойчивые до 400–450°C.¹⁰⁰

Моногидрат тетразолата натрия после дегидратации претерпевает полиморфное превращение при 192°C, плавится при 284°C и разлагается со взрывом выше 323°C. Разложение сопровождается выделением азота и образованием гидроцианамид натрия.¹⁷ В то же время тетразолат серебра (**108**, M = Ag) экзотермически разлагается при 224°C с образованием цианмида серебра, который при 600°C также разлагается, выделяя металлическое серебро.³⁸



Исследование горения смесей тетразола с тетразолами щелочных и щелочноземельных металлов привело к обнаружению новых типов горения — жидкопламенного^{19, 145–147} и послойного,¹⁴⁷ характеризующихся высоким уровнем самоорганизации и рядом специфических особенностей. Это открывает перспективы для создания новых типов газогенераторов многократного включения и для разработки методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в волне горения.

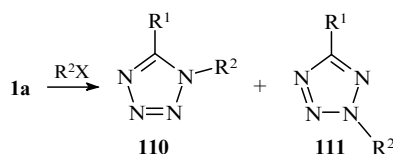
Иной путь фрагментации наблюдается для солей 5-замещенных тетразолов. Так, натриевая соль 5-аминотетразола (**109**) разлагается с образованием на первой стадии (290–460°C) азида натрия и цианамид. Вторичными реакциями являются разложение азида натрия с выделением азота и циклотримеризация цианамид с образованием меламина и продуктов его конденсации.²² Подобный механизм наблюдается на первой стадии термического разложения натриевой соли ПВТ (**7**), которое протекает экзотермически при 340–400°C и сопровождается образованием полиакрилонитрила и азида натрия.²⁸



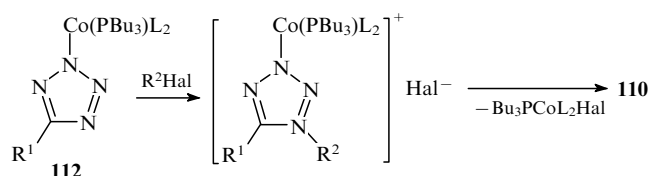
Комплексные тетразолаты и некоторые соли 5-замещенных тетразолов перспективны как инициирующие взрывчатые вещества (ИВВ) и служат компонентами газогенерирующих составов (см. раздел V), поэтому их термopевращения исследованы достаточно подробно. Механизм термического разложения и образования тех или иных конденсированных и газообразных продуктов существенно зависит от режима проведения термoлиза, природы металла и реакционной способности образующихся газообразных веществ.^{31, 32, 37, 69, 86, 88, 148}

Среди химических превращений металлопроизводных 5-замещенных тетразолов важное практическое значение имеют реакции N-алкилирования, поскольку на них основан наиболее простой и общий метод синтеза N-замещенных тетразолов.^{1–3} Применение солей 5-замещенных тетразолов в синтезе N-моно- и C,N-дизамещенных тетразолов путем алкилирования более целесообразно, чем использование нейтральных 5-замещенных тетразолов. Это обусловлено более высокой нуклеофильностью тетразольного цикла в солях тетразолов, что является следствием их ионного строения. О преимущественно ионном характере связи металл–тетразольный цикл свидетельствуют данные РСА, полученные в последние годы для тетразолов щелочных и щелочноземельных металлов.^{29, 69, 70, 93, 149–152} Отличительной особенностью структуры этих солей является симметричное строение тетразольного цикла, в котором длины связей C–N(1) и N(1)–N(2) соответственно равны длинам связей C–N(4) и N(3)–N(4). Такое строение гетероцикла обуславливает высокую aromaticность тетразолат-аниона (наибольшую среди тетразолов), поэтому природа катиона оказывает незначительное влияние на селективность алкилирования тетразолов металлов, и в большинстве случаев образуется смесь 1- и 2-замещенных тетразолов **110**, **111**. Их количественное соотношение определяется главным образом

электронным и пространственным строением заместителя R^1 у атома С.

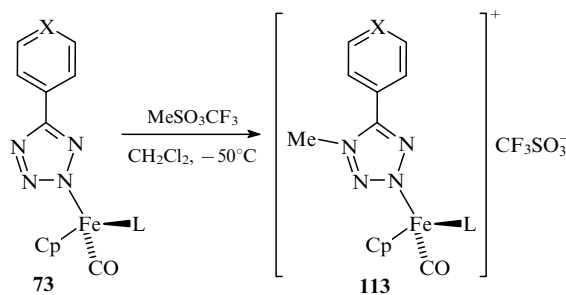


Более существенного влияния природы металла следует ожидать при переходе к солям и комплексам р- и d-элементов, в которых связь металла с атомом азота цикла имеет ковалентный характер. Действительно, селективность алкилирования 5-R-тетразолатных комплексов кобальта(III) **112**, в которых (по данным PCA) тетразольный цикл связан с металлом атомом N(2), резко отличается от селективности алкилирования тетразолатов щелочных металлов. В первом случае при взаимодействии с алкилгалогенидами в хлороформе и нитробензоле при 36–57°С среди продуктов реакции обнаружены лишь соответствующие 1,5-дизамещенные тетразолы **110** без примесей изомерных тетразолов **111**. Исследование кинетики алкилирования методом спектроскопии ЯМР ^1H показало, что процесс протекает в две стадии с промежуточным образованием комплекса 1,5-дизамещенного тетразола.¹⁵³



$R^1 = \text{Me}, \text{PhCH}_2, \text{Ph}, \text{CF}_3, 4\text{-FC}_6\text{H}_4, 3\text{-FC}_6\text{H}_4$; $R^2 = \text{Me}, \text{PhCH}_2$;
 $L = \text{HONC}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})\text{NO}$.

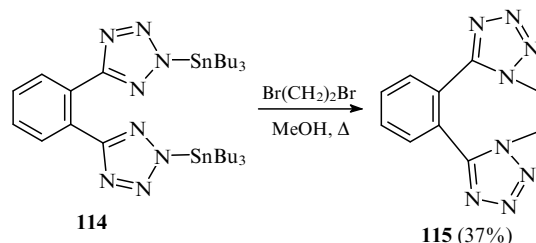
Алкилирование комплексов железа(II) **73** также протекает селективно. При пониженных температурах процесс завершается образованием комплексов 1,5-дизамещенных тетразолов **113**, выделенных из реакционной смеси с высокими выходами (67–98%).^{89, 90, 110}



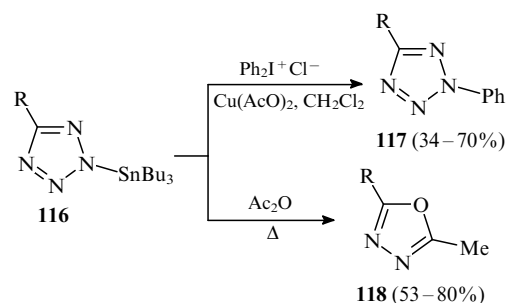
$X = \text{CCN}$; $L = \text{CO}, \text{PPh}_3, \text{P}(\text{OMe})_3$; $X = \text{N}$, $L = \text{CO}$;
 $X = \text{CCNFeCpL}(\text{CO}) + \text{CF}_3\text{SO}_3^-$; $L = \text{PPh}_3, \text{P}(\text{OMe})_3$.

Описано^{69, 121} несколько примеров алкилирования комплексных тетразолатов, использованных для синтеза N-замещенных тетразолов. Однако вопросы селективности этих реакций не обсуждались. Более подробно исследованы процессы алкилирования 5-замещенных 2-(трибутилстаннил)-тетразолов. Известно, что метилирование этих соединений одними реагентами протекает селективно с образованием 1,5-дизамещенных тетразолов.^{1, 2} Однако в случае других алкилирующих агентов получены смеси 1- и 2-замещенных тетразолов. Такое поведение станнильных производных связывают с различной ассоциацией их в растворах. В последнее время алкилирование станнилтетразолов использовано для

синтеза труднодоступных дизамещенных тетразолов. Так, взаимодействием *o*-фениленди(2-трибутилстаннилтетразола) (**114**) с избытком 1,2-дибромэтана в метаноле синтезирован циклофан **115**.¹⁵⁴ В дибромэтано алкилирование тетразола **114** сопровождается дегидрогалогенированием с образованием N-винилтетразолов.¹⁵⁵



Арилированием 2-трибутилстаннилтетразолов **116** действием хлорида дифенилиодония при комнатной температуре получены 5-арил- и 5-гетарил-2-фенилтетразолы **117**.¹⁵⁶ При этом процесс протекает селективно в отличие от подобной реакции 5-фенилтетразолатов натрия, когда наблюдается образование примерно равных количеств 1,5- и 2,5-дифенилтетразолов.²³ При кипячении с уксусным ангидридом тетразолы **116** превращаются в 2-R-5-метил-1,3,4-оксадиазолы **118**. Реакция, по-видимому, протекает через образование N-ацилтетразолов и их рециклизацию.¹²⁵

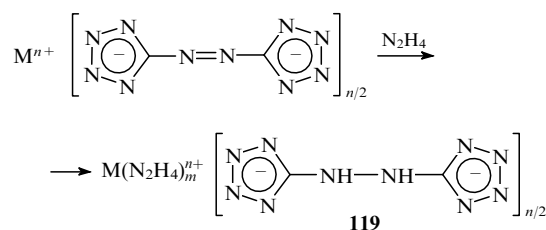


117: $R = \text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4, 1H\text{-индол-3-ил}, 1H\text{-индол-3-ил-метил}$;

118: $R = \text{Ph}, 1\text{-ацетилиндол-3-ил}, 1H\text{-индол-3-ил(фенил)метил}$.

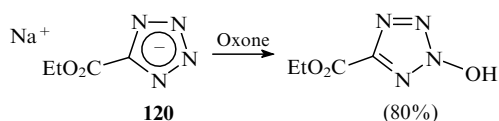
Большинство комплексов и солей 5-замещенных тетразолов чувствительно к действию кислот. В мягких условиях при взаимодействии с эквимольными количествами кислот N(2)-координированные комплексы рутения(II) **100**¹²¹ и железа(II) **73**^{89, 90, 110} протонируются по атому N(4) гетероцикла. В более жестких условиях соединения этого типа разрушаются с образованием тетразолов **6**, что используется для синтеза последних.^{1–3, 10, 98, 157–162}

Действие окислителей и восстановителей на МТ систематически не исследовалось. Однако можно отметить, что тетразолат-анион устойчив к действию этих реагентов и химические превращения претерпевают лишь заместители. Так, при растворении в гидразине 5,5'-азодитетразолаты щелочных и щелочноземельных металлов восстанавливаются в 5,5'-гидразодитетразолаты **119**.¹⁵²

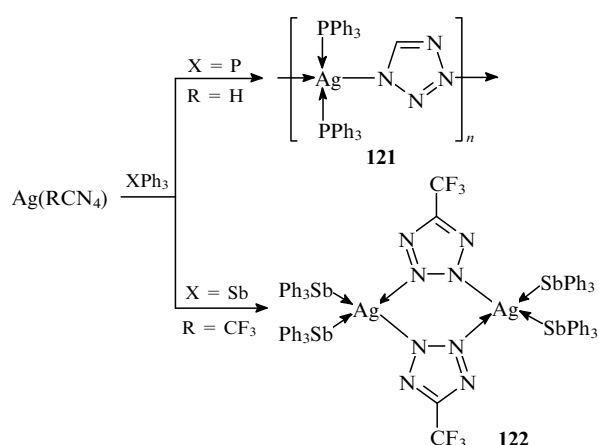


$M = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ba}$; $n = 1, 2$.

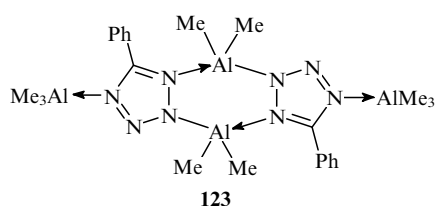
Воздействие оксона ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) на натриевую соль 5-(этоксикарбонил)тетразола **120** позволяет вводить в положение N(2) гетероцикла гидроксильную группу.¹⁶³



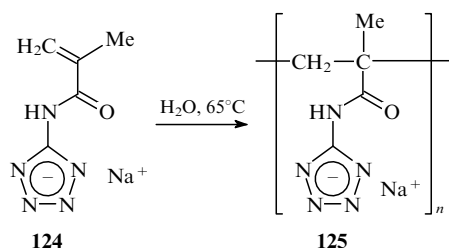
Известны и другие превращения МТ этого типа, используемые для получения би- и полиядерных металлсодержащих тетразолов, строение которых определено методом РСА. Тетразолат серебра взаимодействует с трифенилфосфином в дихлорметане с образованием полимерного комплекса **121** за счет мостиковой N(1),N(3)-координации гетероцикла.⁷³ 5-Триформетилтетразолат серебра с трифенилсурьмой в ацетоне образует биядерный комплекс **122** с N(2),N(3)-координацией гетероцикла.⁶⁵



5-Фенилтетразолаты моно- и диметилалюминия **66** ($R = \text{Me}$; $n = 1, 2$) реагируют с триметилалюминием с образованием би- и тетраядерных комплексов — $[(\text{PhCN}_4)_2\text{AlMe} - \text{AlMe}_3]$ и соединения **123** соответственно.⁸⁰



Следует отметить также радикальную полимеризацию натриевой соли 5-(метакриламидо)тетразола (**124**) с образованием полимера **125**. Сополимеризация этой соли с 0.08 мол. % N,N' -метилден(акриламида) приводит к полимерному гелю, 1 г которого способен абсорбировать до 200 г воды.¹⁸



III. Металлопроизводные нейтральных N -замещенных тетразолов

Введение в тетразольный цикл заместителя к атому азота вместо способного к миграции (прототропии) и кислотной диссоциации атома водорода приводит к образованию двух изомерных N -замещенных тетразолов **110** и **111**,¹⁻³ имеющих свойства слабых оснований ($-\text{p}K_{\text{BH}^+} = 2-4$); при этом 1-замещенные тетразолы обладают заметно большей основностью, чем соответствующие 2-изомеры.¹⁶⁴ В этих соединениях наибольшей основностью обладает атом N(4), однако порядок изменения величин протонного сродства (по данным квантово-химических расчетов) различен: для 1-замещенных тетразолов $\text{N}(4) > \text{N}(3) > \text{N}(2) > \text{N}(1)$; для 2-изомеров $\text{N}(4) > \text{N}(1) > \text{N}(3) > \text{N}(2)$.^{165, 166}

В ранних работах для синтеза комплексов 1-замещенных тетразолов применяли методики, основанные на использовании неводных растворителей и принудительном удалении воды из исходных гидратов солей.^{4,5} Только в 1980-е гг. появились публикации (см., например,⁴), в которых описан синтез комплексов переходных металлов с N -замещенными тетразолами непосредственно из гидратов солей металлов в органических растворителях, их смесях с водой и даже в воде. Выбор растворителя осуществляют, исходя из его электронодонорной активности, способности растворять исходные компоненты и быть осадителем или средой для кристаллизации конечного продукта. Для выделения комплекса обычно прибегают к частичному упариванию реакционной смеси, ее выдерживанию в течение определенного времени или охлаждению. В большинстве случаев взаимодействие 1-замещенных тетразолов в слабокоординирующих растворителях (спирты, ацетон, диэтиловый эфир, ацетонитрил и др.) легко протекает при комнатной температуре с образованием твердого комплексного соединения.

2-Замещенные тетразолы более чувствительны к условиям проведения реакций комплексообразования, в частности к присутствию воды в реакционной смеси.^{167, 168} Кроме того, образованию твердых комплексов 2-замещенных тетразолов препятствует их хорошая растворимость. Поэтому для получения таких комплексов требуются высокие концентрации компонентов и сухие растворители (иногда допускается присутствие небольшого количества воды), в некоторых случаях необходимо нагревание реакционной смеси с последующим ее концентрированием. Многие N -замещенные тетразолы представляют собой жидкости, что позволяет синтезировать комплексные соединения взаимодействием исходных реагентов без растворителя.

Наиболее подробно изучены комплексы 1-замещенных тетразолов **110** ($R^1 = \text{H}$), что связано в основном с обнаруженными для них явлениями спиновых переходов, сопровождающихся термо- и фотохромизмом (комплексы Fe^{2+}), а также ферромагнитного упорядочения спинов электронов (соединения Cu^{2+}). Получено и охарактеризовано более ста комплексных соединений, состав которых варьируется в широких пределах и зависит в основном от природы катиона металла и противоиона (табл. 1). В некоторых случаях на состав получаемых комплексов оказывают влияние соотношение исходных реагентов, растворитель, а также природа и величина заместителя в 1-замещенном тетразоле. Так, хлориды металлов (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) с 1-алкил-, 1-винил- и 1-аллилтетразолами, независимо от соотношения реагентов, образуют комплексы состава ML_2Cl_2 . Подобным образом ведут себя бромид и роданид меди(II). В случае слабокоординирующих анионов (BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- и др.) максимальное число координированных лигандов отвечает формуле ML_6X_2 ($M = \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$). Промежуточное положение занимают нитраты металлов, образующие соединения с соотношением $\text{MX}_n : \text{L} = 1:2, 1:3, 1:4, 1:6$. Для 1-замещенных

Таблица 1. Комплексы ML_nX_2 , полученные взаимодействием 1-R-тетразолов (L) с солями металлов MX_2 .

R	Состав комплексов	Ссылки	R	Состав комплексов	Ссылки
$n-C_nH_{2n+1}$ ($n = 1-10, 12, 16, 18$)	$FeL_6(BF_4)_2$	169, 170	$CH_2=CH-CH_2$	$ML_6(NO_3)_2(H_2O)$ ($M = Co, Ni$) CuL_2Cl_2	195 167, 195,
$n-C_nH_{2n+1}$ ($n = 1-4, 6, 8$)	CuL_2X_2 ($X = Cl, NCS$)	167			198
Me	$FeL_6(BF_4)_2$	171-173		$CuL_2(NCS)_2$	167
	$FeL_6(ClO_4)_2$	172		$CuL_2(NO_3)_2, CuL_6(NO_3)_2,$	199
	$FeL_6(PF_6)_2$	174	CH_2CH_2Y	$CuL_6(ClO_4)_2$	
	$FeL_6(CF_3SO_3)_2$	175, 176	($Y = F, Cl, Br, I$)	$FeL_6(BF_4)_2$	169
	$NiL_6(CF_3SO_3)_2$	176	CH_2CH_2Y	FeL_6X_2 ($X = BF_4, ClO_4$)	200
	CuL_2Cl_2	177, 178	($Y = F, Br, I$)		
	CuL_2Br_2	179	CH_2CH_2Cl	FeL_6X_2 ($X = BF_4, ClO_4, PF_6$)	201
	$ML_6(BF_4)_2$ ($M = Cu, Zn$)	180		CuL_2X_2 ($X = Cl, Br$)	202
Et	$FeL_6(BF_4)_2$	181		CuL_6X_2L ($X = BF_4, ClO_4$)	203
	$ML_2Cl_2(H_2O)$ ($M = Co, Ni$)	182		$CuL_2(NO_3)_2$	204
	$CoL_6(NO_3)_2, NiL_6(NO_3)_2,$	183		$(CuL_5)_2(CuL_6)[PMo_{12}O_{40}]_2(H_2O)_2$	205
	$CdL_3(NO_3)_2(H_2O)_2$		CH_2CH_2OMe	$\alpha-CuL_2Br_2, \beta-CuL_2Br_2$	206
	CuL_2Cl_2	182, 184	$CH_2CH_2N_3$	CuL_2Cl_2	207
	CuL_2Br_2	185	CH_2CH_2Y	CuL_2Cl_2	177
	$CuL_2(NO_3)_2$	186	($Y = CN, Ac$)		
	$CuL_3(NO_3)_2$	187	CH_2CO_2Et	CuL_2Cl_2	177
Pr	$FeL_6(BF_4)_2$	172, 188,	$CH_2CONHNH_2$	$ML_2(ClO_4)_2$ ($M = Co, Ni, Cu$),	208
		189		$NiL_3(ClO_4)_2$	
	$FeL_6(ClO_4)_2$	190		ML_2X_2 ($M = Zn, Cd$);	209
	$FeL_6(PF_6)_2$	191		$X = NO_3, ClO_4$	
	$FeL_6(CF_3SO_3)_2L_2$	173		PbL_2X_2 ($X = NO_3, ClO_4$)	210
	$ZnL_6(BF_4)_2$	189	cyclo- C_3H_7	$ML_6(BF_4)_2$ ($M = Ni, Cu$)	211
$n-C_6H_{13}$	CuL_2Br_2	185	Ph	$ML_2Cl_2(H_2O)_{0.5}$ ($M = Co, Ni$)	182
$n-C_nH_{2n+1}$ ($n = 8, 12, 18$)	$FeL_6(BF_4)_2$	192		$CuLCl_2, CuL_2X_2$ ($X = Cl, Br$)	182
Bu ^t	$CuLCl_2, CuL_4(BF_4)_2, CuL_6(BF_4)_2$	193		$CuL_2Cl_2L_{0.5}$	212
	CuL_2Cl_2	193, 194		$CuL_2(NO_3)_2(H_2O)_2$	182, 213
$CH_2=CH$	$CoL_2Cl_2, CuL_4(NO_3)_2(H_2O)$	195		$CuL_n(BF_4)_2$ ($n = 2-5$)	214
	ML_2Cl_2 ($M = Cu, Ni$)	40, 195	Mes	$CuL_5(BF_4)_2$	215
$CH_2=CH$	$CuL_2(NCS)_2$	167		CuL_2Cl_2	214, 216
$CH_2=CH-CH_2$	CoL_2Cl_2	195-197	$3-Cl-4-FC_6H_2$	$CuLCl_2, CuL_n(BF_4)_2$ ($n = 1, 2$)	214
	$NiL_2Cl_2(H_2O), CuL_2Br_2$	195	$2-PyCH_2$	$CuLCl_2, CuL_n(BF_4)_2$ ($n = 4, 5$)	214
				$PdLCl_2(H_2O)_2$	51

тетразолов, содержащих объемные заместители (Bu^t, Ph, Mes, 3-Cl-4-FC₆H₃), также выделены комплексы с меньшим числом координированных тетразолов, в том числе и эквивалентным, — $CuLCl_2, CuL(BF_4)_2$. В отдельных случаях (L — 1-пропил-, 1-хлорэтил-, 1-фенилтетразолы) при получении монокристаллов комплексов наблюдалось включение в состав дополнительных некоординированных молекул тетразолов.

Иначе ведут себя в реакциях комплексообразования 2-замещенные тетразолы **111** ($R^1 = H$). На примере 2-алкилтетразолов и хлорида меди(II) показано, что в зависимости от соотношения реагентов могут быть получены комплексы состава $CuLCl_2, CuL_2Cl_2$ и $Cu_3L_4Cl_6$ (табл. 2), при этом последние образуются и в процессе перекристаллизации комплексов CuL_2Cl_2 или в процессе их синтеза при небольших концентрациях реагентов. Максимальное количество координированных молекул 2-замещенного тетразола в случае тетрафторбората меди(II) равно 4, а в случае нитрата — 2.

В ряде случаев при синтезе комплексов хлорида меди(II) и 2-алкилтетразолов наблюдалось ²²³ образование тетраядерных оксохлоридных комплексов $Cu_4OL_4Cl_6$, что обусловлено гидролизом хлорида меди и высокой термодинамической устойчивостью кластеров этого типа. Подобное превращение наблюдалось ²²⁴ и при попытке синтеза комплекса 1-этилтетразола с бромидом меди(II) путем медленного упаривания раствора реагентов в 96%-ном этаноле;

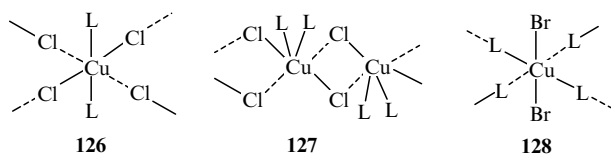
в результате были выделены монокристаллы комплекса $Cu_4OL_4Br_6$.

Таблица 2. Комплексы ML_nX_2 , полученные взаимодействием 2-R-тетразолов (L) с солями металлов MX_2 .

R	Состав комплексов	Ссылки
$n-C_nH_{2n+1}$ ($n = 1-4, 6$)	CuL_2X_2 ($X = Cl, NCS$)	167
$n-C_nH_{2n+1}$ ($n = 1-3, 6$); Bu ^t	$CuLCl_2$	167
Me, Et	$Cu_3L_4Cl_6$	167
Me	CuL_2Cl_2	217
Et	CuL_2Cl_2	218
	$CuL_2(NO_3)_2$	183, 187
	$CuL_4(BF_4)_2$	187
	$ML_2(NO_3)_2(H_2O)_n$	183
	($M = Co, Ni; n = 4;$ $M = Cd; n = 2$)	
Pr	CuL_2Cl_2	219
Bu ^t	CuL_nCl_2 ($n = 1, 2$); $CuL_4(BF_4)_2$	193
	$CuLCl_2$	220
$n-C_6H_{13}$	$CuLCl_2$	221
$CH_2=CH-CH_2$	$Cu_3L_4Cl_6$	222
	CuL_2Cl_2	219
$2-PyCH_2$	$PdLCl_2$	51

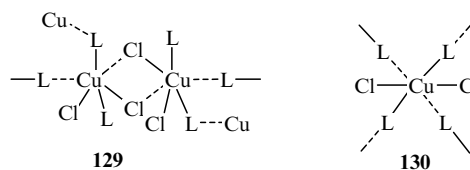
Строение комплексов *N*-замещенных тетразолов исследовано различными спектроскопическими методами и РСА. В большинстве случаев 1-замещенные тетразолы выступают как монодентатные лиганды, а комплексообразование протекает по атому N(4). При этом окружение атома меди в галогенидных комплексах состава CuL_2X_2 , где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L} = 1\text{-R-тетразол}$ ($\text{R} = \text{Me}; \text{Et}; \text{CH}_2=\text{CHCH}_2; \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Y}$, $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{N}_3$) достраивается до квадратно-бипирамидального за счет контактов с атомами галогена, координированных с соседним атомом меди,^{179, 182, 184, 185, 195, 202, 207} т.е. галогенид-ионы являются мостиковыми и связывают фрагменты CuL_2X_2 в слои (структура **126**). В межслоевом пространстве расположены координированные в *транс*-положении тетразольные лиганды, размер заместителя которых определяет расстояние между слоями. Все комплексы галогенидов меди(II) с 1-монозамещенными тетразолами, имеющие такое строение, являются низкотемпературными ферромагнетиками.^{185, 198, 199, 202, 225} По данным электронной и ИК-спектроскопии, подобное слоисто-полимерное строение имеют и комплексы хлоридов кобальта(II) и никеля(II) с 1-этил-¹⁸² и 1-аллилтетразолами¹⁹⁵ состава ML_2X_2 , что недавно подтверждено¹⁹⁶ РСА кобальтового комплекса 1-аллилтетразола. Главное отличие структуры этих комплексов меди(II) и кобальта(II) состоит в том, что в последнем мостиковые связи одинаковы (2.54 Å), в то время как в комплексе меди из-за эффекта Яна – Теллера эти связи сильно отличаются по длине (2.30 и 2.99 Å). Найдено, однако, что комплекс кобальта является слабым ферромагнетиком с $T_N = 102 \pm 1 \text{ K}$ и обладает спонтанной намагниченностью $\sigma_s(5 \text{ K}) = 710 \pm 5 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. В случае объемных заместителей ($\text{R} = \text{Bu}^t, \text{Ph}, \text{Mes}$) в комплексе состава CuL_2Cl_2 реализуется линейная полимерная структура **127** за счет хлоридных мостиков, а тетразольные лиганды координируются в *цис*-положении.^{194, 212, 216}

Необычно по сравнению с другими 1-алкилтетразолами ведет себя в качестве лиганда 1-(2-метоксиэтил)тетразол (**110**, $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$). Его взаимодействие с бромидом меди(II) в метиловом и этиловом спиртах приводит к образованию двух различных изомерных комплексов — α - и β - CuL_2Br_2 , существенно отличающихся физико-химическими свойствами и строением.²⁰⁶ Образующаяся из метанола α -форма представляет собой двумерную структуру **128**, в которой ионы меди соединены N(4), N(2)-мостиковыми тетразольными лигандами, а бромид-ион монодентатен. В этой форме магнитное взаимодействие между ионами меди не наблюдается.

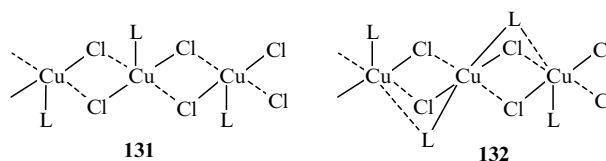


Напротив, β -форма, кристаллизующаяся из этанола, проявляет ферромагнитные свойства ($C = 0.41 \text{ см}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{моль}^{-1}$, $J/k_B = 16.4 \text{ K}$, $\theta = 30.5 \text{ K}$) и имеет структуру **126**.

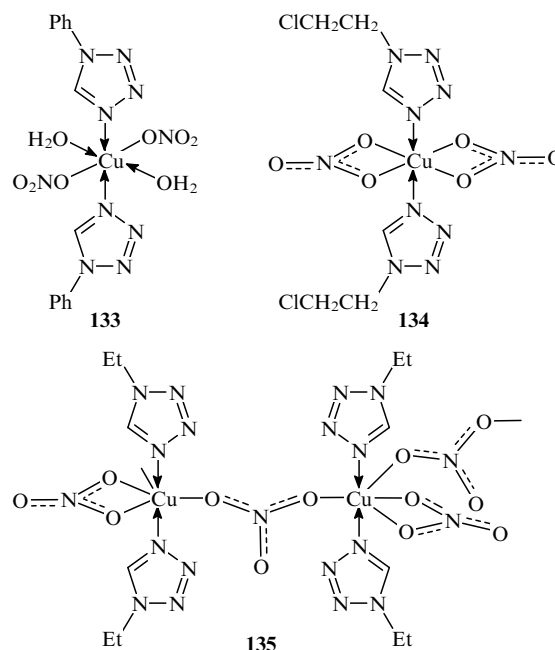
Большое влияние заместителя на структуру комплекса наблюдается и в случае 2-замещенных тетразолов. Так, комплексы $\text{Cu}(2\text{-R-тетразол})_2\text{Cl}_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) имеют слоисто-полимерную структуру **129**, которая реализуется за счет мостиков из части атомов хлора и тетразольных лигандов, координированных атомами N(4) и N(1). Второй тетразольный лиганд координируется монодентатно атомом N(4).^{217, 218} С увеличением размера заместителя ($\text{R} = \text{Pr}, \text{CH}_2=\text{CHCH}_2$) оба тетразольных лиганда становятся мостиковыми и координируются атомами N(4) и N(1) (структура **130**).²¹⁹



Отметим, что комплексы **128–130** являются первыми примерами слоисто-полимерных структур, образованных *N*-замещенными тетразолами посредством двух атомов азота гетероцикла. Комплексы состава CuLCl_2 и $\text{Cu}_3\text{L}_4\text{Cl}_6$ представляют собой соответственно полимерные цепочки **131** и **132**, сформированные благодаря мостиковой координации атомов хлора,^{220–222} а в полимерной цепи **132** существуют дополнительные связи между соседними атомами меди через тетразольный цикл (атомы N(3), N(4)), так что половина тетразольных лигандов в структуре являются мостиковыми.²²²



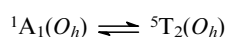
Главная особенность комплексов нитратов металлов связана с различными способами координации нитрат-анионов даже в сходных по составу соединениях. Так, по данным РСА, в трех комплексах меди(II) **133**,²¹³ **134**,²⁰⁴ **135**¹⁸⁶ с 1-замещенными тетразолами, в которых тетразольные лиганды координированы по атому N(4) цикла и занимают *транс*-позиции, нитрат-анионы координированы монодентатно, бидентатно и как мостиковые. При этом соединение **135** представляет собой двумерный координационный полимер. Линейно-цепочечная упаковка моноядерных комплексов **134** приводит к слабому ферромагнетизму ($\theta = 0.30 \text{ K}$ и $C = 0.44 \text{ см}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{моль}^{-1}$).



В литературе отсутствуют структурные данные для тиоцианатных и хлоридных комплексов состава $\text{CuL}_2(\text{NCS})_2$ и CuLCl_2 ($\text{L} = 1$ -замещенные тетразолы). Данные ИК- и ЭПР-спектроскопии указывают на мостиковый характер связи $\text{Cu} - \text{NCS} - \text{Cu}$, а в случае CuLCl_2 предполагается мостиковая координация 1-замещенных тетразолов атомами N(3) и

N(4).¹⁶⁷ Соли двухвалентных металлов (Fe, Ni, Cu, Zn) со слабо координирующимися анионами (BF_4^- , ClO_4^-) образуют с избытком 1-замещенного тетразола моноядерные комплексы октаэдрической конфигурации с координационным полиэдром MN_6 . При этом координация осуществляется по атому N(4) цикла. В соединениях с меньшим числом координированных молекул тетразола в координационную сферу атома меди (по данным ИК-спектроскопии и PCA) входят анионы.^{215, 226}

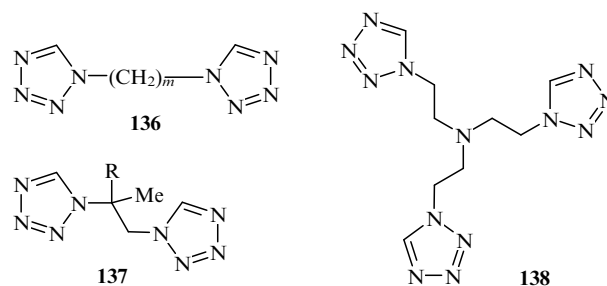
Наиболее подробно изучены структура и свойства гексакоординированных комплексов железа(II) FeL_6X_2 (см. табл. 1), которые обладают уникальными свойствами, связанными с экстремально высокой чувствительностью электронных характеристик этих соединений к относительно слабым внешним воздействиям температуры, давления или света определенной длины волны. При этом легко осуществляются обратимые спиновые переходы (СП)



между основным диамагнитным низкоспиновым (LS, $S = 0$) и парамагнитным высокоспиновым (HS, $S = 2$) состояниями, природа которых для комплексов железа(II) достаточно подробно изучена и рассмотрена в обзорах^{6, 227, 228} и цитируемых в них работах. Характеристики СП (температуры, лежащие в широком интервале 45–200 K, характер и резкость переходов, наличие гистерезиса и ширина его петли) определяются особенностями строения комплексов. Исследованию структуры, физико-химических свойств и анализу закономерностей их изменений в рядах однотипных комплексов железа(II), а также разбавленных в широких пределах изоморфными комплексами цинка^{229–232} и никеля²³³ с помощью рентгеноструктурного анализа, методов магнетохимии, мёсбауэровской, рентгеновской (метод EXAFS), фотоэлектронной, ИК-фурье-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) посвящено множество работ.^{169–176, 181, 188–192, 199, 200, 234–250} Было установлено, что СП может сопровождаться структурным фазовым переходом, который приводит к уменьшению длины связи Fe–N в координационном полиэдре на $\sim 0.2 \text{ \AA}$ и искажению симметрии последнего.^{6, 228, 249, 251} Поэтому характеристики СП могут быть чувствительными к внешнему давлению.^{6, 191, 251}

На основании полученных данных был сделан вывод о том, что изменение магнитных и оптических свойств при спиновых переходах в комплексах Fe(II) с 1-замещенными тетразолами в значительной степени обусловлено кооперативным механизмом передачи электронных эффектов и определяется эффективностью межмолекулярных контактов, включая водородные связи, π - π - и другие межатомные взаимодействия между фрагментами структуры рассматриваемых соединений. Выполненные недавно теоретические описания особенностей спиновых переходов для серии комплексов железа(II) с 1-(2-галогенэтил)тетразолами на основе физической²⁵² и квазихимической²⁵³ моделей межмолекулярных взаимодействий достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными.

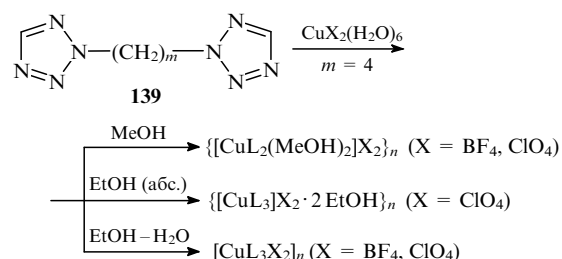
Эти результаты стимулировали развитие исследований, связанных с разработкой методов синтеза и изучением свойств комплексов железа(II) с биядерными монозамещенными тетразолами, структура которых может обеспечить эффективные кооперативные взаимодействия за счет мостиковых лигандов. В последние годы опубликован ряд работ, посвященных комплексам железа(II) состава FeL_3X_2 , где L — ди(тетразол-1-ил)алканы **136** ($m = 2$, $\text{X} = \text{BF}_4$;²⁵⁴ $m = 4$: $\text{X} = \text{ClO}_4$,²⁵⁵ PF_6 ;²⁵⁶) и **137** ($\text{R} = \text{H}$, $\text{X} = \text{ClO}_4$;²⁵⁷ $\text{R} = \text{Me}$, $\text{X} = \text{BF}_4$).²⁵⁸ В диссертациях^{169, 259} описан более широкий ряд таких соединений на основе тетразолов **136** ($m = 1–8$, 10, 12). В работе¹⁶⁹ отмечено, однако, что при $m = 6, 8, 12$ не удалось получить достаточно чистых комплексов $\text{FeL}_3(\text{BF}_4)_2$.



Важная особенность комплексов железа(II) с бистетразолами состоит в образовании ими полимерных одно- (см.^{254, 257}) и трехмерных структур.^{255, 256, 259, 260} Это стимулировало дальнейшее изучение процессов самосборки супрамолекулярных структур и самоорганизации молекул посредством их координации к ионам переходных металлов. Особенно примечательно структурное, химическое и функциональное многообразие получаемых объектов. Синтезирован и исследован ряд двумерных полимерных комплексов на основе тетразолиламина **138** состава ML_2X_2 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Zn}$; $\text{X} = \text{BF}_4^-$ и $\text{M} = \text{Fe}, \text{Zn}$; $\text{X} = \text{ClO}_4^-$), а также серия двойных соединений $[\text{Cu}_{0.01}\text{M}_{0.99}\text{L}_2](\text{BF}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Fe}$); $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{L}_2](\text{BF}_4)_2$ ($x = 0.0062–0.970$).²⁵⁹ Исследование процессов образования подобных супрамолекулярных структур необходимо для систематического изучения механизма передачи электронных эффектов.^{252, 259}

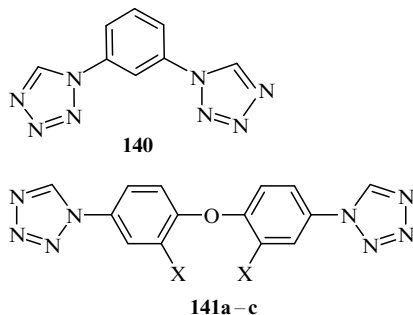
В работах^{6, 259} отмечается, что характеристики спиновых переходов существенным образом зависят (помимо природы лиганда и противоиона) от условий получения кристаллов комплексов. Исследование таких соединений, как $\text{FeL}_6(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{L}_2$ (L — 1-пропилтетразол),¹⁷³ $\text{FeL}_3(\text{PF}_6)_2 \cdot \text{Solv}$ (L — соединение **136** ($m = 4$), Solv — 0.5 MeOH или H_2O),²⁵⁶ $\text{FeL}_3\text{X}_2 \cdot \text{MeCN}$ (L — соединение **136** ($m = 5$), $\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$),²⁵⁹ показало, что включение в структуру некоординированных молекул тетразолов или растворителя приводит к существенному изменению характеристик спиновых переходов.

Исследованы также структура и физико-химические свойства ряда комплексов других переходных металлов с бистетразолами, сходных по составу с комплексами железа(II), в частности комплекса $\text{CuL}_3(\text{ClO}_4)_2$ (L — соединение **136** ($m = 2$)),²⁶¹ комплексов Ni(II) и Cu(II) с 1,4-бис(тетразол-1-ил)бутаном (**136**, $m = 4$).²⁵⁵ Кроме того, получены и охарактеризованы первые представители координационных полимеров на основе 2-замещенных бистетразолов **139**: одномерный комплекс $\text{ZnL}_3(\text{ClO}_4)_2$ (L — соединение **139** ($m = 2$)),¹⁶⁸ одно- и трехмерные полимеры $\text{CuL}_3(\text{ClO}_4)_2$ и $\text{ZnL}_3(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{EtOH}$ (L — соединение **139** ($m = 3$)),²⁶² а также пять комплексов меди с 1,4-ди(тетразол-2-ил)бутаном (**139**, $m = 4$).²⁶³ Синтез последних соединений демонстрирует существенную зависимость состава и строения МТ от природы используемого растворителя.



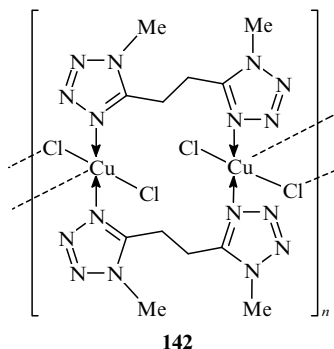
В целом биядерные тетразолы реагируют в основном как мостиковые лиганды и образуют координационные соединения (КС) с меньшим количеством лигандов, чем моноядер-

ные *N*-замещенные тетразолы. Кроме упомянутых выше, получен ряд таких соединений с 1,1'-*m*-фенилендитетразолом (**140**) состава ML_2X_2 , где $M = Ni, Co, Cu$; $X = NO_3, ClO_4$,¹⁹⁹ CuL_2X_2 , где $X = NO_3, BF_4$, а также $CuLCl_2$.²⁶⁴ Эквивалентный состав имеют также комплексы хлорида меди(II) с *para*- и *ortho*-изомерами соединения **140**²⁶⁴ и с бистетразолами на основе дифениловых эфиров **141a–c**.²⁶⁵



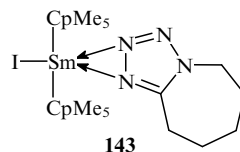
$X = H$ (a), NO_2 (b), тетразол-1-ил (c).

При взаимодействии бистетразола **141c** с хлоридом меди(II) в зависимости от соотношения реагентов образуются соединения состава $CuL_{0.5-0.75}Cl_2$ (см.²⁶⁵). Методом РСА показано, что 1,2-бис(1-метилтетразол-5-ил)этан, выступающий как мостиковый лиганд, образует с хлоридом меди(II) полимерный комплекс **142**, в котором атомы хлора являются как монодентатными, так и мостиковыми.²⁶⁶

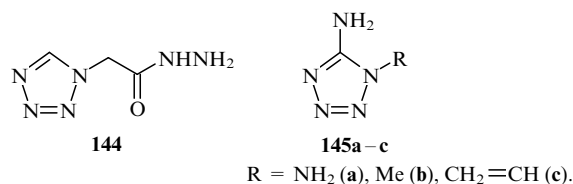


Наличие второго заместителя в тетразольном цикле (тетразолы **110**, **111**), а также заместителя, способного к комплексообразованию, оказывает существенное влияние на состав и строение КС. Так, в отличие от 1-монозамещенных тетразолов, образующих комплексы состава CuL_2Cl_2 и CuL_6X_2 ($X = BF_4, ClO_4$) (см. табл. 1), 1,5-дизамещенные тетразолы в тех же условиях дают соединения $CuLCl_2$ (см.¹⁷⁷) и CuL_4X_2 (см.²⁶⁷). Предполагается, что в комплексах состава 1:1 реализуется бидентатно-мостиковая координация тетразола, что согласуется с данными квантово-химических расчетов сродства к протону¹⁶⁵ и с экспериментальными данными по кватернизации,²⁶⁸ свидетельствующими о том, что в 1,5-дизамещенных тетразолах имеются два явно выраженных нуклеофильных центра (N(4) и N(3)), а координация посредством этих атомов энергетически выгодна.²⁶⁹ Методом РСА показано,⁵ что в комплексе $Ag_2L_4(NO_3)_2$, где L — пергидроазепино[1,2-*e*]тетразол, реализуется бидентатно-мостиковая координация, причем две молекулы лиганда координированы атомами N(3) и N(4), а две другие — атомами N(4). Однако в полимерно-цепочном комплексе $CuLCl_2$, где L — 5,5-диметил-5,6-дигидротетразоло[5,1-*a*]изохинолин,²⁷⁰ а также в комплексах хлорида палладия(II) с изомерными 5-винил-1(2)-метилтетразолами^{271, 272} координация (по данным РСА) осуществляется

только атомом N(4) тетразольного цикла. При наличии стерических препятствий (арильный заместитель в положении 5) хлорид палладия образуется связь с атомом N(3).²⁷³ Получены также рентгеноструктурные данные, показывающие, что пергидроазепино[1,2-*e*]тетразол может выступать и в качестве бидентатного лиганда, образуя формально 9-координационный комплекс самария(III) **143**.²⁷⁴

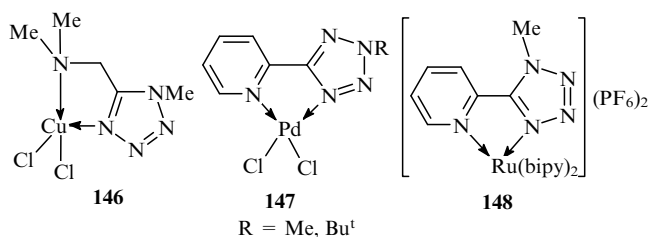


N-Замещенный тетразол **144**, содержащий ацетогидразидную группировку, способную выступать в качестве хелатирующего лиганда, образует с нитратами и перхлоратами металлов КС состава ML_2X_2 , в которых реализуются различные способы координации этого тетразола с металлом. По данным РСА, в КС перхлоратов меди(II)²⁰⁸ и кадмия(II)²⁰⁹ координация осуществляется посредством атомов N и O ацетогидразидной группы, а также атома N(4) тетразольного цикла с формированием линейных полимерных цепей. Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют, что такой способ координации характерен и для КС цинка(II),²⁰⁹ никеля(II) и кобальта(II).²⁰⁸ В случае комплексов свинца(II)²¹⁰ и никеля(III)²⁰⁸ взаимодействие осуществляется только через гидразидный фрагмент. Методом РСА показано,²¹⁰ что полимерные цепи комплекса нитрата свинца образуются благодаря тридентатно-циклической мостиковой координации нитрогруппы.

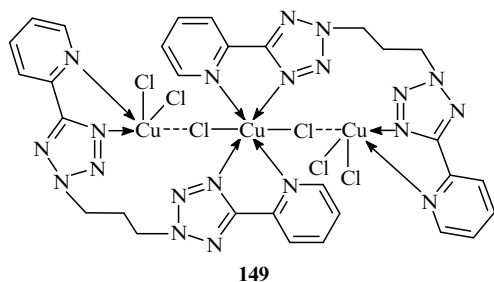


Аминогруппы 1-*R*-5-аминотетразолов **145a–c** также могут координировать атом металла. Получен и исследован ряд комплексов этих лигандов с переходными металлами.^{40, 84, 88, 275} Обнаружено,²⁷⁵ что в соединении $NiL_2Cl_2(H_2O)_{0.5}$, где L — тетразол **145a**, обменное взаимодействие между неспаренными электронами ионов Ni^{2+} имеет ферромагнитный характер. По данным РСА²⁷⁶ комплекса CuL_2Cl_2 , соединение представляет собой двумерный координационный полимер, в котором 1,5-диаминотетразол выступает как мостиковый лиганд, координирующийся атомом N(4) цикла и атомом азота 1-аминогруппы. Интересно также, что в октаэдрическом комплексе $[Co(NH_3)_4L_2](ClO_4)_3$ (L — тетразол **145b**) монодентатные тетразольные лиганды координированы по-разному — атомом N(3) или N(4).²⁷⁷ Описано несколько подобных соединений состава $[Co(NH_3)_4L_2](ClO_4)_3$ и $[Co(NH_3)_5L](ClO_4)_3$ (L — лиганды **145a, b**^{88, 278} или пергидроазепино[1,2-*e*]тетразол),²⁷⁹ получаемых из амминных комплексов кобальта **69** (см. раздел II). Детально исследованы их физико-химические свойства.^{84, 88, 278, 279}

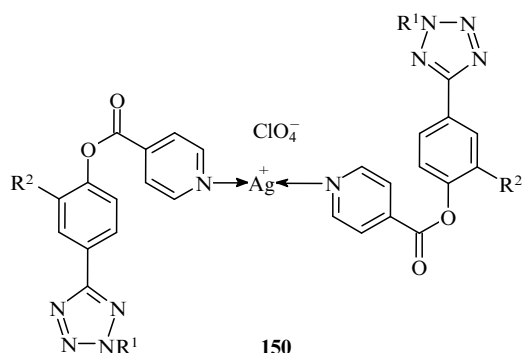
Методом РСА показано,²⁸⁰ что 1-метил-5-диметиламинотетразол взаимодействует с хлоридом меди(II) как бидентатный хелатирующий лиганд с образованием комплекса **146**. Бидентатно координируются и 2-пиридилтетразольные лиганды, реагирующие (в соотношении 1:1) с хлоридами палладия и рутения с образованием пятичленных металлациклов **147** и **148** соответственно.⁵¹



Соединение с двумя пиридилтетразольными фрагментами образует с хлоридом меди(II) (по данным PCA) трехъядерный линейный комплекс **149**, в котором лиганд является мостиковым для двух соседних атомов меди.²⁸¹



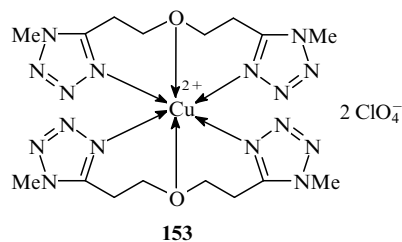
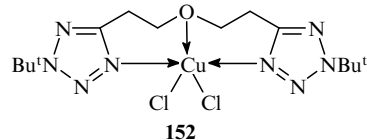
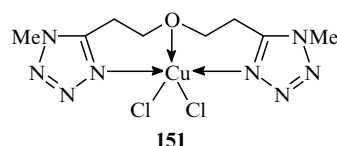
С целью поиска новых металлсодержащих мезогенов были синтезированы комплексы длинноцепочечных 2-алкилтетразолов, содержащих дополнительно 4-пиридиновый цикл. Установлено,²⁸² что координация в этих комплексах осуществляется посредством атома азота пиридинового цикла, как, например, в соединениях **150**.



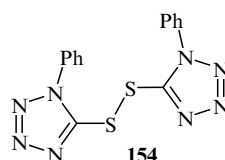
R¹ = Alk; R² = H, OMe.

Найдено,²⁸² что только комплексы серебра **150** (R¹ = n-C₉H₁₉, n-C₁₄H₂₉; R² = H) проявляют мезоморфные свойства: смектические S_A-фазы возникают в интервале температур 174–204°C. Следует отметить, что подобные лиганды, не содержащие пиридиновых циклов, координируются атомом N(4) тетразольного цикла и образуют с палладием(II) комплексы, не формирующие жидкокристаллических фаз.²⁸³

По данным PCA,^{284, 285} в комплексах меди(II) **151**–**153** в координации иона металла с биядерными тетразолами участвует и экзоциклический атом кислорода. Следует отметить, что выделенный в виде перхлората 1,5-бис(1-метил-тетразол-5-ил)-3-оксапентан образует при взаимодействии с хлоридом меди(II) в зависимости от природы растворителя комплексы **151** или **153**. В комплексе **151** межмолекулярные взаимодействия типа C–H...Cl и C–H...N приводят к формированию бесконечных одномерных цепей.²⁸⁵



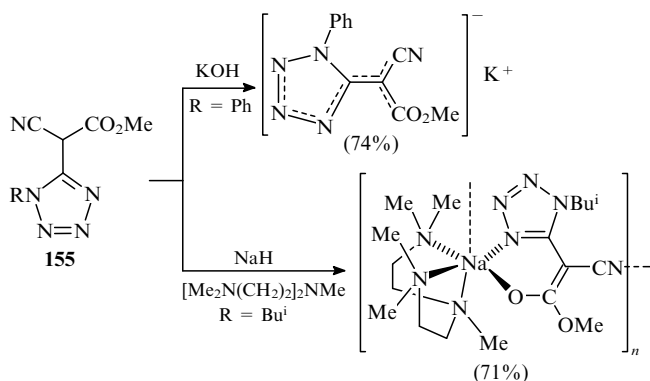
На основании изучения ИК-спектров дисульфида **154** и комплексов MO₂L₂Cl₂ (M = Mo, W; L — соединение **154**) сделан вывод о координации лигандов посредством одного из атомов серы.²⁸⁶



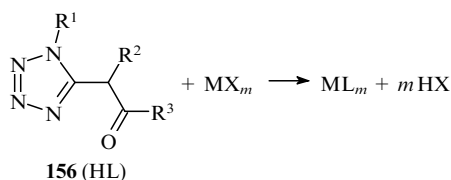
Потенциометрическими и спектроскопическими методами исследовано комплексообразование тетразольных аналогов пептидов: дельторфина,²⁸⁷ β-казоморфина,²⁸⁸ энкефалина²⁸⁹ и тетрааланина.²⁹⁰ Определены константы устойчивости образующихся в водных растворах комплексов меди(II) и показано, что введение 1,5-тетразолильного фрагмента, являющегося миметиком *цис*-амидной группировки, в структуру пептидов ведет к получению эффективных хелатирующих (по отношению к ионам меди(II)) в физиологических условиях пептидных агентов. Определяющее влияние на координирующую способность исследованных соединений оказывает место введения тетразолильного фрагмента в последовательность аминокислотных остатков. Полученные данные могут служить основой для моделирования центров связывания пептид–металл.

IV. Металлопроизводные C,N-замещенных тетразолов, генерирующих анионные центры в заместителе

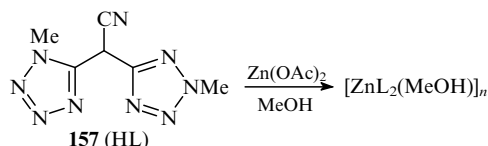
N-Замещенные тетразолы, содержащие в положении 5 цикла электроноакцепторные протонсодержащие заместители, способны к таутомерным превращениям. Они могут депротонироваться с образованием различных анионных форм, которые при взаимодействии с катионами металлов образуют, как правило, хелатные комплексы **3**. В последние годы достаточно подробно изучены возможности синтеза МТ различной размерности на основе тетразолсодержащих эфиров циануксусной кислоты **155**. В зависимости от природы реагентов и условий синтеза эти тетразолы взаимодействуют с соединениями щелочных металлов с образованием (по данным PCA) солей или комплексных соединений.^{291, 292}



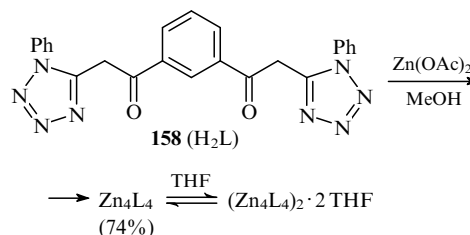
Взаимодействие таких лигандов и енольных форм соединений **156** с солями переходных металлов протекает по-разному. Изменяя природу заместителей и используя ионы металлов с подходящей координационной способностью, можно получать моно- и биядерные комплексы, а также полимерные структуры различной размерности. Состав и размерность комплексов ML_m представлены в табл. 3.



В качестве одного из электроноакцепторных заместителей в углеродной цепи может выступать и второй тетразольный цикл. Таким путем бистетразол **157** реагирует с ацетатом цинка в метаноле, образуя с выходом 78% комплекс, представляющий (по данным PCA) одномерный координационный полимер с достаточно короткой (2.257 Å) межмолекулярной связью $Zn \cdots N \equiv C$.²⁹⁸



Бис(тетразолилметилкетон) **158**, претерпевая двойное депротонирование в реакции с ацетатом цинка, образует тетраядерный хелатный комплекс Zn_4L_4 , кристаллизующийся из ТГФ (по данным PCA) как крипатооклатрат, диссоциирующий в растворе.²⁹⁹ В трехмерной структуре этого соединения каждый ион цинка связан с тремя лигандами, координационная сфера — искаженная тригональная бипирамида. В реакции с хлоридом железа(III) в присутствии триэтиламина соединение **158** образует комплекс состава Fe_2L_3 с симметрией D_3 и (Δ, Δ) -(Λ, Λ)-*гран*-конфигурацией координационного полиэдра (октаэдра) Fe(III), а *n*-фенильный лиганд подобного типа дает тетраядерный адамантоподобный хелатный комплекс.²⁹⁹



Аналогично протекает взаимодействие с солями металлов ацильных производных *N*-алкил-5-аминотетразолов; при этом депротонируется амидная группировка. Так, 5-ацетиламино-1-бензилтетразол с ацетатом меди(II) дает (с выходом 74%) комплекс **159**, который самоорганизуется в ступенчатую супрамолекулярную одномерную структуру благодаря межмолекулярному взаимодействию координационно ненасыщенного иона меди(II) с атомом азота амидной группировки. Окружение иона меди(II) в этом комплексе имеет форму тетрагональной бипирамиды.²⁹⁵

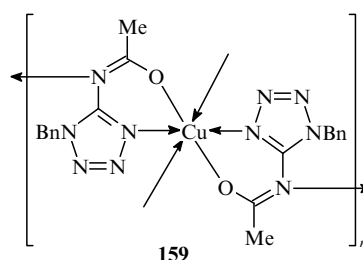
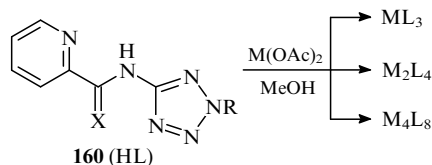


Таблица 3. Состав и размерность комплексов ML_m , полученных из лиганда **156**.

R ¹	R ³	MX _m	Комплекс ML_m			Выходы, %	Ссылки
			состав	размерность	полиэдр		
Et	Ph	FeCl ₃	FeL ₃ ^a		FeN ₃ O ₃	60–90	293
Bu ^t	Ph	FeCl ₃	FeL ₃ ^a		FeN ₃ O ₃	84–89	294
Bu ⁱ	OMe	FeCl ₃	FeL ₃		FeN ₃ O ₃	84–89	294
Bu ^t	OMe	Cu(OAc) ₂	[CuL ₂] _n	1	CuN ₄ O ₂	71	295
Bu ^t	Bu ^t	Cu(OAc) ₂	[CuL ₂] _n	2	CuN ₄ O ₂	86	296
Bu ^t	OBu ^t	Cu(OAc) ₂	[CuL ₂] _n	3	CuN ₄ O ₂	90	297
neo-C ₅ H ₁₁	OMe	FeCl ₃	FeL ₃		FeN ₃ O ₃	—	293
neo-C ₅ H ₁₁	OMe	FeSO ₄	[FeL ₂] _n	3	FeN ₄ O ₂	—	293
neo-C ₅ H ₁₁	OMe	Cu(OAc) ₂	[CuL ₂] ₂		CuN ₃ O ₂	—	295
Bn	OMe	FeCl ₃	FeL ₃		FeN ₃ O ₃	84–89	293
Bn	OMe	FeSO ₄	[FeL ₂] _n	3	FeN ₄ O ₂	—	293
Ph	Me	Cu(OAc) ₂	[CuL ₂] _n	2	CuN ₄ O ₂	82	296
Ph	Me	Zn(OAc) ₂	ZnL ₂ (MeOH) ₂		ZnN ₂ O ₄	65	296
Ph	OMe	Cu(OAc) ₂	CuL ₂		CuN ₂ O ₂	95	296
4-MeC ₆ H ₄	Bu ^t	Cu(OAc) ₂	[CuL ₂ (MeOH) ₂] _n	1	CuN ₂ O ₄	88	295
4-EtC ₆ H ₄	OMe	FeCl ₃	FeL ₃		FeN ₃ O ₃	84–89	293
4-EtC ₆ H ₄	OMe	FeSO ₄	[FeL ₂] _n	3	FeN ₄ O ₂	—	293

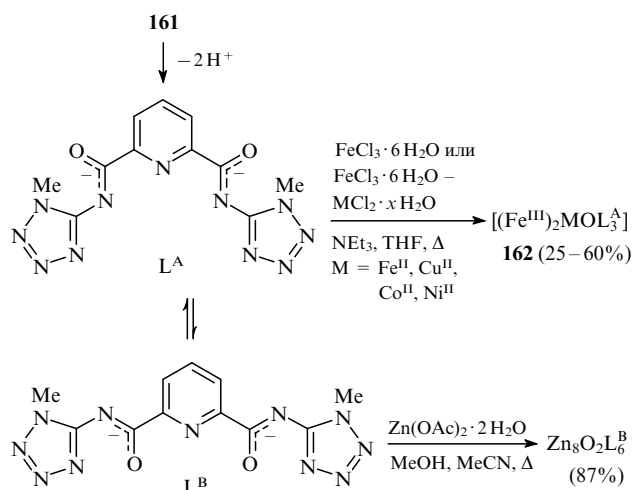
^a В данных случаях R² = H, в остальных R² = CN.

Введение α -пиридинильной группы в подобные лиганды существенно меняет их координационные характеристики. Показано,^{300, 301} что *N*-(2-алкилтетразол-5-ил)пиридин-2-карбоксамиды и -тиоамиды **160**, взаимодействуя при 20°C с ацетатами меди(II), цинка(II), кобальта(II) и никеля(II), образуют ряд сильно различающихся строением координационного узла моно-, ди- и тетраядерных комплексов, которые разлагаются лишь при температурах выше 250°C. (Отметим, что в ходе синтеза происходило окисление Co(II) до Co(III).) Для комплексов Ni₄L₈ и их сольватов с расстоянием металл – металл 5.56 – 5.57 Å обнаружено^{300, 302} слабое внутримолекулярное ферромагнитное взаимодействие.



X	R	M	Состав комплекса	Координационный полиэдр	Выход, %	Ссылки
O	Me	Zn	Zn ₄ L ₈	ZnN ₅ O	86	300
O	Me	Co(II)	Co(III)L ₃	CoN ₆	85	301
O	Et	Cu	Cu ₂ L ₄	CuN ₅	82	301
O	Et	Ni	Ni ₄ L ₈	NiN ₅ O	85	300
S	Et	Ni	Ni ₄ L ₈	NiN ₅ S	79	301
S	Et	Cu	Cu ₂ L ₄	CuN ₅ S ₂	51	301

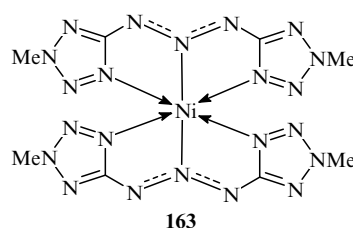
Подобное дитетразольное производное *N*(2),*N*(6)-бис-(1-метилтетразол-5-ил)пиридин-2,6-дикарбоксамид (**161**) использовано^{303, 304} для синтеза оксокомплексов переходных металлов. Это соединение претерпевает двойное депротонирование, и двухзарядный анион существует в растворе в виде двух ротамеров L^A и L^B, которые при продолжительном нагревании с ионами Fe(III) и Zn(II) селективно образуют оксокомплексы двух различных типов — Fe₂MOL₃ (M = Fe(II), Cu(II), Co(II), Ni(II)) и Zn₈O₂L₆. Такие комплексы рассматриваются как модели металлопротеинов и перспективные катализаторы реакций окисления.



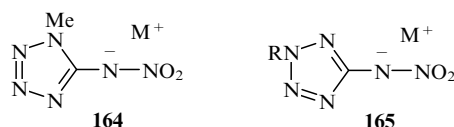
Наиболее подробно с использованием разнообразных спектроскопических, электрохимических и спектроскопических методов, а также РСА изучены строение и свойства триядерных оксоцентрированных комплексов. В этих соединениях лиганд принимает форму спирали и связывает все три атома металла пятью донорными атомами азота, образуя очень стабильные в растворе и в твердом состоянии ($T_{пл} > 250^\circ\text{C}$ с разложением) комплексы. Эти комплексы обладают необычными электронными свойствами централь-

ного ядра Fe₂^{III}M^{II}O, связанными с возможностями тонкого регулирования характеристик обратимых электронных переходов Fe^{III} $\rightleftharpoons$ M^{II} за счет внешних воздействий. Согласно рентгеноструктурным данным, соединения **162** (M = Fe, Ni, Cu) относятся к точечной группе D₃, и три иона металла в этих структурах неразличимы. Расстояние металл – металл в них (3.267 – 3.287 Å) несколько меньше, чем в подобных комплексах с карбоксилатными мостиками (3.306 – 3.308 Å). Смешанно-валентный комплекс железа **162** может быть легко превращен в [Fe^{III}OL₃] действием нитрата церия(IV), а реакция FeCl₃·6H₂O с исследуемым лигандом в присутствии триэтиламина при комнатной температуре приводит к ионному комплексу (HNEt₃)[Fe^{III}L₂] (выход 87%).³⁰⁴

Легко депротонируется в реакции с хлоридом никеля и триазеновый лиганд RNHN=NR (R — 2-метилтетразол-5-ил). Образующиеся в результате темно-красные кристаллы мооядерного комплекса **163**, несмотря на высокое содержание азота, термостабильны и до 250°C не претерпевают каких-либо изменений.³⁰⁵



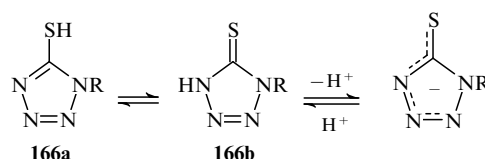
Как и исходный 5-аминотетразол (**13**), его 1- и 2-метил-производные вступают в реакции с тетранитрометаном в щелочных средах с образованием солей 5-нитраминотетразолов **164**, **165** (выходы 65–85%), интенсивно разлагающихся при температурах 248–325°C. В случае *N*-цианэтильных производных эта реакция гладко протекает только для 2-изомера. При нитровании 5-амино-1-цианэтилтетразола происходит дезалкилирование с образованием солей **12**.³⁰⁶



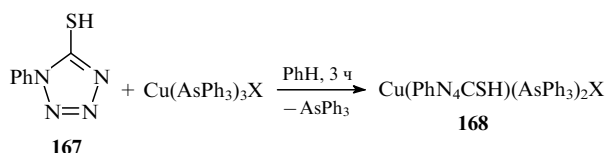
M = Li, Na, K, Rb, Cs (**164**); R = Me, CH₂CH₂CN; M = Na, K (**165**).

Описаны⁶⁴ также комплексы серебра(I) на основе анионов *N*-нитраминотетразолов **110** (R¹ = H, R² = NHNO₂) и **111** (R¹ = H, R² = NHNO₂; R¹ = NHNO₂, R² = Me) состава 1 : 1, полученные с практически количественным выходом из аммониевых солей тетразолов и нитрата серебра в воде. Эти комплексы устойчивы при нормальных условиях и склонны к взрывному разложению при нагревании; температуры их разложения лежат в диапазоне 180–275°C.

Большой интерес для синтеза МТ представляют *N*-замещенные 5-меркаптотетразолы **166**, которые могут существовать в тиольной **166a** и тионной **166b** таутомерных формах; при этом в конденсированном состоянии преобладает форма **166b**.³⁰⁷ Эти соединения легко депротонируются с образованием тетразолтиолат-аниона, представляющего собой стабильную 6π-электронную циклическую систему.



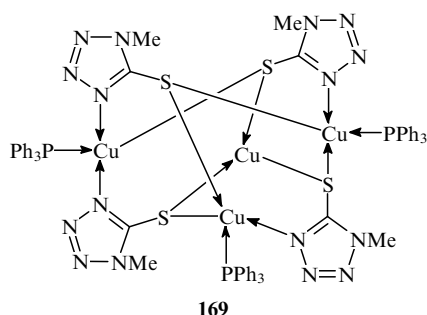
В зависимости от используемых реагентов и условий проведения реакций 5-меркаптотетразолы **166** ($R = \text{Ph}$, 4- MeC_6H_4 , 3- MeC_6H_4 , 4- ClC_6H_4) образуют комплексы с участием как депротонированной (L), так и нейтральной (HL) форм, например: $\text{Bi}(\text{HL})_2\text{Cl}_3$, $\text{Bi}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3$,³⁰⁸ $\text{VO}_2(\text{HL})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$, $\text{NbL}_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3$, $\text{TaL}_5(\text{H}_2\text{O})$.³⁰⁹ Комплексы с нейтральной формой лиганда получают взаимодействием тетразолов **166** с солью металла в спиртовом или водно-спиртовом растворе при нагревании, поддерживая необходимое значение pH. Природа заместителя R и катиона металла также оказывают влияние на состав образующегося комплекса и форму существования лиганда в нем. На основании данных ИК- и электронной спектроскопии, а также спектроскопии ЯМР ^1H сделан вывод,³¹⁰ что нейтральные 1-замещенные меркаптотетразолы координируются в тионной форме **166b**. Показано также, что 5-меркапто-1-фенилтетразол (**167**) при обычной температуре вытесняет из трифениларсиновых комплексов меди(I) молекулу трифениларсина с образованием комплексов **168** с участием нейтральной формы тетразольного лиганда, который координируется в тионной форме через атом серы.³¹⁰



$X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

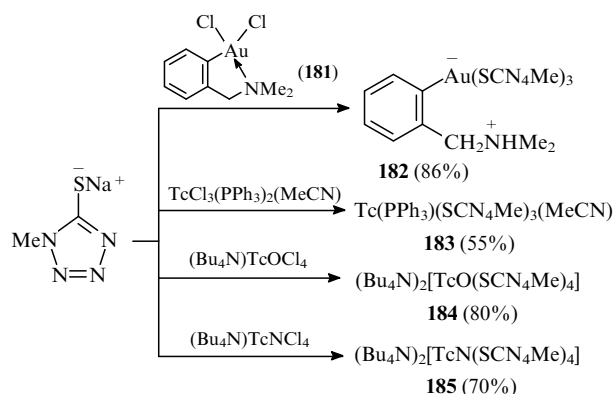
Однако структурные данные для комплексов этого типа до сих пор отсутствуют. В некоторых случаях^{308,311} трактовка данных, касающихся состава и свойств комплексов, проведена некорректно.

Комплексы с анионами меркаптотетразолов получают в основном замещением галогенид-ионов соответствующим тионат-анионом в виде аммониевой или натриевой соли. Они могут быть получены также взаимодействием соли металла с нейтральным лигандом в присутствии амина. Этим путем синтезирован ряд нейтральных и ионных комплексов 1-метил- и 1-фенилтетразол-5-тионов, и методом PCA исследована их молекулярная структура: $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Cu}_4 \cdot (\text{MeN}_4\text{CS})_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**169**), $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{MeN}_4\text{CS})]_2$ (**170**), $\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{PhN}_4\text{CS})$ (**171**), $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag}(\text{PhN}_4\text{CS}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**172**), $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Hg}(\text{MeN}_4\text{CS})_2$ (**173**), $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Hg}(\text{MeN}_4\text{CS})_4]$ (**174**), $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Pd}(\text{MeN}_4\text{CS})_4]$ (**175**), $\text{AsPh}_4[\text{Au}(\text{PhN}_4\text{CS})_2]$ (**176**), $\text{AsPh}_4[\text{Au}(\text{PhN}_4\text{CS})_4]$ (**177**),³¹² $\text{NEt}_4[\text{Au}(\text{MeN}_4\text{CS})_4]$ (**178**),³¹³ $\text{PPh}_4[\text{Au}(\text{MeN}_4\text{CS})_4] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (**179**),³¹⁴ $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag}(\text{PhN}_4\text{CS}) \cdot \text{MeOH}$ (**180**).³¹⁵ Следует отметить, что тетраядерный комплекс **169** образуется при кристаллизации существующих в растворе димерных соединений $[\text{Ph}_3\text{PCu}(\text{MeN}_4\text{CS})]_2$ и обладает необычной ассиметричной структурой. Один атом меди, не связанный с трифенилфосфином, координирован только тремя атомами серы, а другие три атома меди тетракоординированы атомами P, N и S.



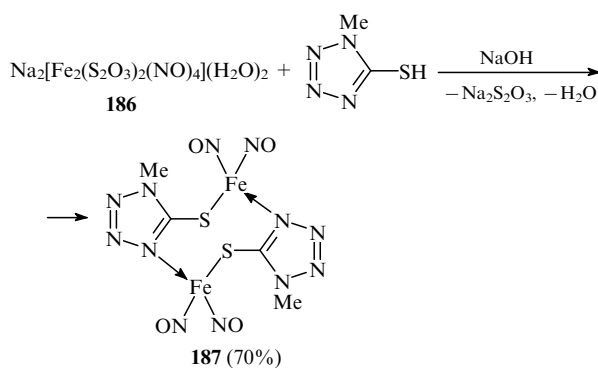
В комплексах **170–180** 1-R-5-меркаптотетразолы координированы с атомом металла монодентатно через атом серы. Комплекс **170** представляет собой димер благодаря двум межмолекулярным связям $\text{Au}—\text{S}$, остальные соединения — мономеры. Неожиданно оказалось, что во всех трифенилфосфиновых комплексах связь $\text{M}—\text{P}$ короче, чем связь $\text{M}—\text{S}$. На основании данных спектроскопии КР и квантово-химических расчетов тетразола **167**, его натриевой соли и комплекса $\text{Ag}(\text{PhN}_4\text{CS})$ можно сделать вывод, что в отсутствие других лигандов данный тетразол связан с серебром(I) двумя донорными атомами — S и N(4).³¹⁶

Установлено,³¹³ что реакция замещения в комплексе золота(III) **181** под действием с 1-метилтетразол-5-тиолата натрия протекает с расщеплением связи $\text{Au}—\text{N}$, протонированием диметиламиногруппы и образованием цвиттер-ионного комплекса **182**, в котором атом золота (по данным PCA) имеет искаженное плоско-квадратное окружение (AuCS_3). Соединение **181** проявляет противоопухолевую активность, поэтому исследование обмена лигандов в этом комплексе, а также биологической активности получаемых продуктов вызывает большой интерес.^{313,317} Осуществлено³¹⁷ также замещение ионов хлора в комплексе **181** последовательным действием дифенилтиокарбазона и 5-меркапто-1-метилтетразолат-аниона с образованием смешанно-лигандного комплекса.

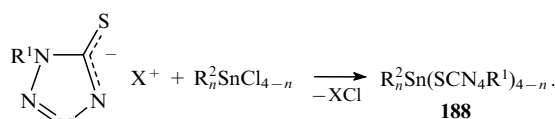


Как монодентатный лиганд реагирует 5-меркапто-1-метилтетразолат-анион и при образовании комплексных соединений технеция(III) и (V) **183–185**.³¹⁸ При этом в синтезе нитридокомплекса **185** Tc(VI) восстанавливается до Tc(V) , что характерно и для реакций с другими S-донорными лигандами. По данным PCA, ионные комплексы **184** и **185** имеют квадратно-пирамидальную структуру, а нейтральный комплекс **183** — тригонально-бипирамидальную, в которой молекулы трифенилфосфина и ацетонитрила координированы в аксиальных позициях. Предпринята попытка³¹⁹ квантово-химического предсказания спинового состояния комплексов переходных металлов, в том числе комплекса технеция(III) **183**.

Реакцией обмена тиосульфатных лигандов в комплексе **186** на 1-метилтетразол-5-тионат-анион синтезирован³²⁰ биядерный нитрозильный комплекс железа **187**. На основании данных ИК- и мёссбауэровской спектроскопии сделан вывод, что в этом комплексе тетраэдрически координированные атомы железа связаны между собой двумя мостиками $\text{N}=\text{C}—\text{S}$. Комплекс **187** устойчив на воздухе и может быть использован в качестве модели для исследования механизма превращений нитрозильных аддуктов $[\text{2Fe}_2\text{S}_2]$ -белков *in vivo*.



Подробно изучены синтез и строение комплексов оловоорганических 1-R-5-тиотетразолов **188**, получаемых при комнатной температуре по схеме

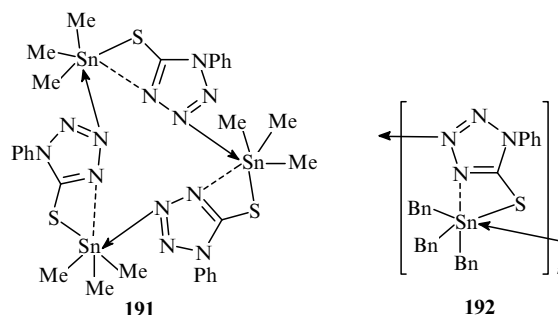
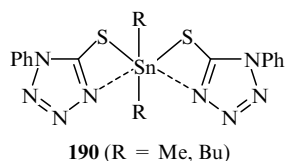
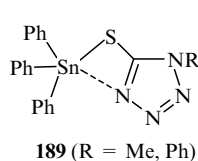


R ²	n	X	Выход, %	Ссылки
Ph ^a	3	Na	88	321
Me	3	Na	67	322
Me	3	NH ₄	59	323
Bu	3	Na	74	322
CH ₂ Ph	3	NH ₄	74	323
Ph	3	Na	70	322
Me	2	NH ₄	26	323
Bu	2	Na	58	322
CH ₂ Ph	2	NH ₄	79	323
Ph	2	Na	69	322
Me ^b	2	Na	52	322

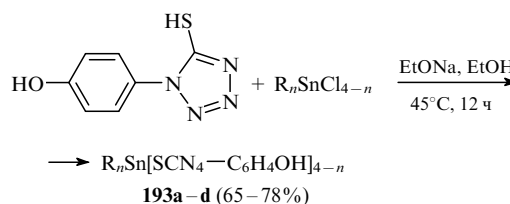
^a В этом случае R¹ = Me, в остальных — R¹ = Ph; ^b в условиях синтеза происходит замещение лишь одного хлорид-иона с образованием Me₂SnCl(SCN₄Ph).

Такие соединения могут быть получены и реакцией циклоприсоединения между органическими изотиоцианатами и R₃SnN₃, однако этот путь используется редко. Описаны ³²² синтезы комплексов Bu₃Sn(SCN₄Me) и Bu₃Sn(SCN₄Ph).

Все полученные комплексы исследованы методами спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C, ¹¹⁹Sn, мессбауэровской спектроскопии и PCA. В растворе эти соединения мономерны, атом олова имеет тетраэдрическую координацию и связан с тетразольным лигандом через донорный атом серы. В твердом состоянии (по данным PCA) образуется дополнительная более слабая внутримолекулярная связь Sn—N(4), длина которой составляет 2.94–3.28 Å (например, в соединениях **189** (R = Me,³²¹ Ph³²⁴) и **190** (R = Me,³²⁵ Bu³²²)). В комплексах состава R₃Sn(SCN₄Ph) (R = Me (**191**),³²⁶ Bn (**192**))³²³ тетразольный лиганд образует межмолекулярную связь Sn—N(3), увеличивая координационное число центрального атома до 6. Эта связь (2.6–2.7 Å) существенно короче внутримолекулярной (3.2–3.3 Å). В результате в случае R = Me образуется тример, а при R = Bn — линейный полимер.



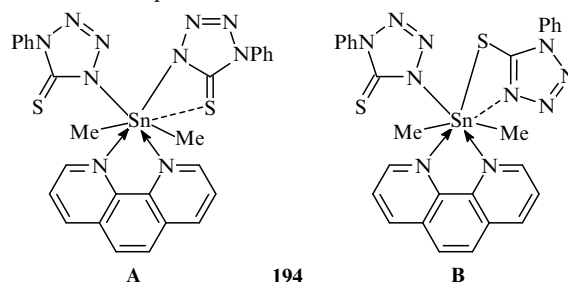
Установлено,³²⁷ что существенное влияние на структуру соединений ди- и триалкилолова оказывает присутствие гидроксильной группы в фенильном кольце 5-меркапто-1-фенилтетразола. Получен и исследован методами ИК-спектроскопии и ЯМР ¹H ряд таких соединений **193**.



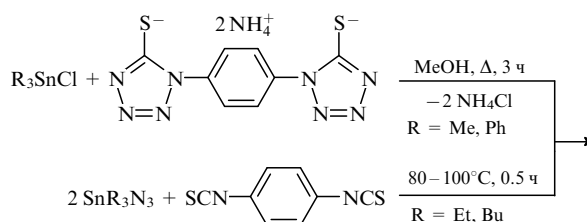
n = 3: R = Ph (**a**), Bn (**b**); n = 2: R = Me (**c**), Bu (**d**).

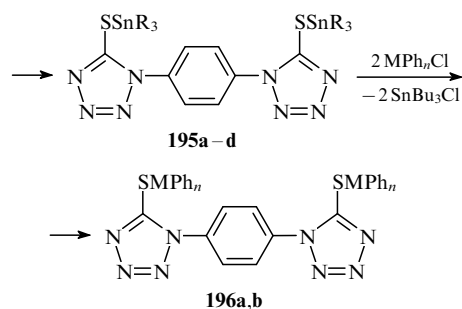
Комплексы **193a–d** исследованы также методом PCA. Наличие межмолекулярной связи Sn—N в комплексе **193b** и разнообразных межмолекулярных водородных связей O—H...X (X = O, N, S) в кристаллических структурах соединений **193a,c** приводит к образованию полимерных цепей и двумерных сеток. Кроме того, обнаружено сильное π–π-взаимодействие гидроксифенильных фрагментов в комплексах **193b,c**. В соединении **193c** внутримолекулярная связь Sn—N (2.704 Å) короче, чем в аналогичном комплексе **190** (R = Me) (2.947 Å).

5-Меркапто-1-фенилтетразолат-анион может координироваться только посредством атома N(4) тетразольного цикла. Так, по данным PCA,³²⁸ элементарная ячейка кристаллического смешанно-лигандного комплекса **194** содержит две независимые молекулы **A** и **B**, формально являющихся связевыми изомерами.



Двумя различными путями получены ³²⁹ оловоорганические комплексы на основе 1,4-фениленди(тетразолтиолов) **195**, исходя из которых синтезированы также свинец- и ртутиотетразолы.



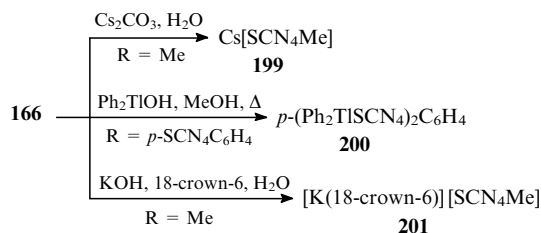
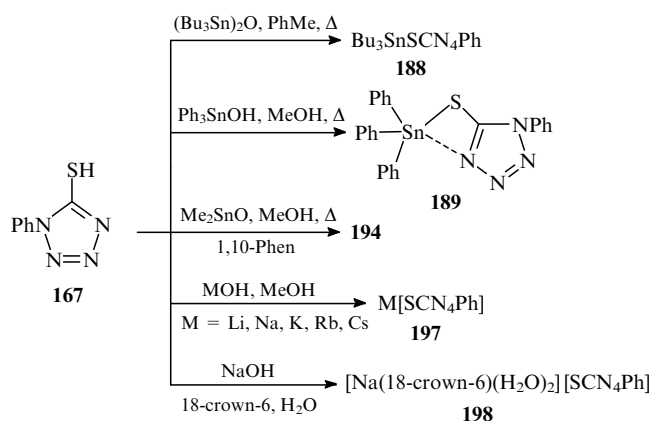


195: R = Me (**a**, 77%), Et (**b**, 53%), Bu (**c**, 55%), Ph (**d**, 40%);
196: M = Pb, *n* = 3 (**a**, 33%); M = Hg, *n* = 1 (**b**, 80%).

По данным PCA, супрамолекулярная структура соединения **195c** представляет собой двумерный полимер, состоящий из 32-членных циклов $(\text{NC}_4\text{CSSnN}_2\text{CSSnN}_3)_2$. Асимметричная ячейка содержит два тригонально-бипирамидальных фрагмента *trans*- NSSnSnC_3 . Атом олова связан с лигандом через атом серы и координирован атомом N(4) тетразольного цикла соседней молекулы. Напротив, производное триметилолова **195a**, кристаллизуясь с двумя молекулами метанола, образует линейную полимерную структуру за счет водородных связей, причем атом олова имеет тригонально-бипирамидальное окружение *trans*- SOSnSnC_3 . Полимер представляет собой 14-членные циклы $(\text{SnSCN}_2\text{HO})_2$, соединенные фениленовыми мостиками. Подобную геометрию координационного полиэдра и полимерное строение имеет, по данным мёсбауэровской спектроскопии, и комплекс **195b**; комплекс **195d** мономерен и, возможно, имеет слабую внутримолекулярную связь Sn—S. По данным спектроскопии ЯМР ^{119}Sn в ДМКО, атом металла в соединениях **195c,d** имеет тетраэдрическое координационное окружение, а в случае метильных и этильных производных **195a,b** КЧ олова увеличивается до 5 за счет координации растворителя. Аналогичная координация, по данным метода ЯМР ^{207}Pb , наблюдается и у атома свинца в соединении **196a**.

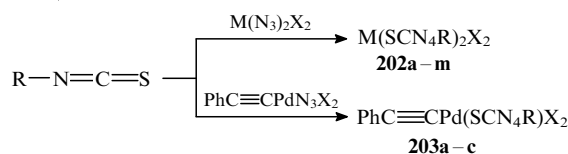
Интересные данные получены³³⁰ для соединения $\text{Ph}_3\text{PbSCN}_4\text{Ph}$, синтезированного реакцией обмена Ph_3PbCl с аммониевой солью тетразола **167**. Соединение имеет одномерную полимерную структуру, образованную благодаря межмолекулярному взаимодействию Pb—N(2) (длина связи составляет 3.339 Å). Необычная ориентация тетразольного цикла относительно атома свинца (межмолекулярный двугранный угол Pb—N(2)—N(1)—N(4) равен 126.1°) позволила авторам работы высказать гипотезу о π-координации тетразольного цикла к атому металла.

В связи с довольно высокой кислотностью 5-меркапто-тетразолов **166** ($\text{p}K_a = 2.8-3.6$)¹¹ их металлокомплексы, например соединения **188**,³³¹ **189**,³²⁴ **194**,³²⁸ **197**,³³² **198**,³³³ **199**,³³⁴ **200**,³²⁸ **201**,³³⁵ можно получить взаимодействием этих тетразолов с реагентами основного характера.



Данные PCA подтверждают различную координацию аниона тетразола **167** в соединениях **197**.³³² Координационное число катионов возрастает с 5 до 8 по мере увеличения ионного радиуса при переходе от Na^+ к Cs^+ . При этом в комплексах ионов K^+ , Rb^+ , Cs^+ наблюдается образование четырехчленных циклов MSCN в результате бидентатной координации лиганда атомами S и N(4), а в соединениях Rb^+ , Cs^+ , кроме того, обнаружены контакты $\text{Rb}\cdots\text{C}$ и $\text{Cs}\cdots\text{C}$ с атомом углерода фенильной группы. В комплексах **198**³³³ и **201**³³⁵ ион щелочного металла, как и следовало ожидать, координирован краун-эфиром, и в случае соединения натрия прямое взаимодействие иона металла с тетразолом отсутствует. Напротив, в кристаллической структуре соединения **201** ион калия контактирует с фрагментом N(4)—C(5)—S тетразольного лиганда (длины связей: K—N(4) 2.934(4) Å, K—C 3.469(4) Å, K—S 3.373(2) Å); в этом проявляется сходство с рассмотренными выше комплексами оловоорганических соединений, где длины связей Sn—S и Sn—N находятся в пределах 2.617–3.255 Å.

Серия комплексов Pd(II) и Pt(II) с 1-R-5-меркаптотетразолами **202**³³⁶ и **203**¹³³ получена по реакции 1,3-циклоприсоединения азидокомплексов этих металлов с органическими изотиоцианатами.

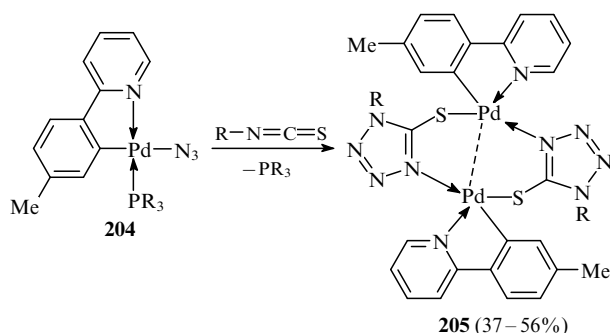


Соединение	M	R	X или X ₂	Выход, %
202a	Pd	Et	PMe ₃	88
202b	Pd	CH ₂ CH=CH ₂	PMe ₃	75
202c	Pd	PhCH ₂	PMe ₃	81
202d	Pd	Ph	PMe ₃	59
202e	Pd	Ph	PMe ₂ Ph	93
202f	Pd	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	PMe ₃	45
202g	Pd	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	PEt ₃	72
202h	Pt	Et	PMe ₃	91
202i	Pt	Ph	PMe ₃	92
202j	Pt	Ph	PEt ₃	64
202k	Pd	Ph	Et ₂ P(CH ₂) ₂ PEt ₂	76
202l	Pt	Ph	Et ₂ P(CH ₂) ₂ PEt ₂	66
202m	Pt	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	Et ₂ P(CH ₂) ₂ PEt ₂	92
203a	Pd	Et	PMe ₃	61
203b	Pd	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	PMe ₃	71
203c	Pd	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	PEt ₃	82

Аналогичным способом из *n*-фенилендиизотиоцианата с выходом 37% синтезирован биядерный комплекс 1,4-[PhC≡CPd(PEt₃)₂SCN₄]₂C₆H₄.¹³³ Обработка азидокомплекса **204** алкилизотиоцианатами приводит к образованию необычных биядерных комплексов палладия **205**, в которых возможно наличие внутримолекулярной связи металл—металл.

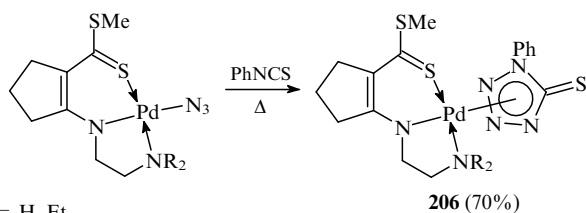
По данным PCA, расстояние Pd—Pd в комплексе **205** (R = Prⁱ) составляет 2.9704(6) Å, что меньше удвоенного ковалентного радиуса палладия (1.380 Å), однако больше,

чем длина одинарной связи Pd—Pd (2.55–2.8 Å) в других биядерных комплексах палладия.³³⁷



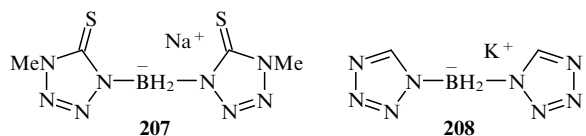
R = Et, Prⁱ, Buⁿ, CH₂=CHCH₂.

Данные ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C и ³¹P, а также РСА соединений **202b,d,h,m** и **203b** свидетельствуют об S-координации тиотетразолов в этих комплексах. Длины связей Pd—S в интервале 2.325–2.365 Å характерны для подобных нейтральных и анионных тетразоло-тиолатных комплексов Pd и Au **170**, **171**, **175–177**, полученных другим путем. Отметим, что ранее для подобных комплексов Pd(II) **206**, полученных циклоприсоединением соответствующих азидакомплексов к фенилтиоцианату, на основании ИК-спектров и спектров ЯМР ¹H предполагалась координация тетразольного цикла через атом азота.¹³² По-видимому, спектральных исследований для такого вывода недостаточно, так как до сих пор нет достоверного отнесения частоты колебаний фрагмента C=S, связанного с атомами азота.³¹⁶



R = H, Et.

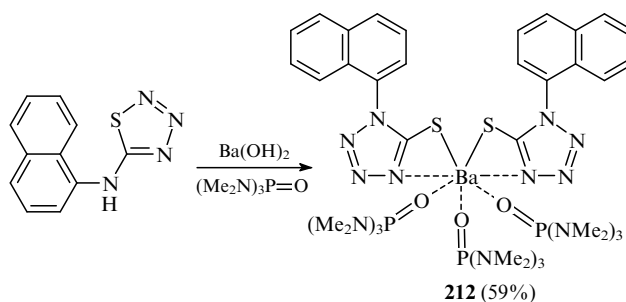
Синтезирован ряд МТ на основе тетразолилборатных анионов; они получены в виде солей **207**³³⁸ и **208**^{339,340} из боргидридов натрия и калия и соответствующих тетразолов.



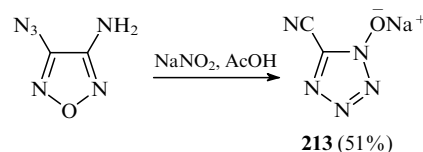
Соединения **207**, **208**, реагируя с солями двухвалентных металлов соответственно в метаноле и воде, образуют кристаллические комплексы M[H₂B(SCN₄Me)₂]₂ (**209**; M = Co (**a**), Ni (**b**))³³⁸ и [M{H₂B(CHN₄)₂]₂(H₂O)₂](H₂O)₂ (**210**; M = Co, Zn, Cd, Mn, Fe).^{341–343} Взаимодействие соединения **208** с солями никеля(II)³⁴² и меди(II)³⁴³ в воде приводит к образованию рыхлых аморфных осадков, которые, растворяясь в аммиаке, кристаллизуются в виде полимерных комплексов [M{H₂B(CHN₄)₂]₂(NH₃)₂]_n (**211**; M = Cu, Ni).^{341,342} Строение полученных комплексов исследовано различными спектроскопическими методами и РСА. Показано,³³⁸ что в соединении **209a** дигидробис(1-метил-5-тиотетразол-4-ил)-борат-анион координируется как бидентатный лиганд (*k*²-S,S), а в комплексе **209b** — как тридентатный (*k*³-S,S,HB), т.е. проявляется довольно сильное взаимодействие Ni...H—B. И наоборот, в соединениях **210** дигидробис-(тетразолил)борат-анион играет роль мостикового лиганда, координируясь атомами N(4) обоих циклов и образуя дву-

мерную структуру. Комплексы **211** также имеют двумерную структуру с характерным для меди искажением полиэдра вследствие эффекта Яна–Теллера. Координационный полиэдр формируется четырьмя атомами азота двух бис-(тетразолил)боратных лигандов и двумя молекулами аммиака в *транс*-позициях.^{341–343}

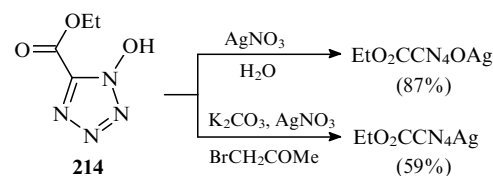
Описаны^{344,345} свойства и строение двух МТ, полученных необычным путем — реакцией рециклизации. Известно, что 5-аминотиатриазолы под действием водного раствора гидроксида натрия изомеризуются в 5-меркаптотетразолы. На примере 5-(1-нафтиламино)-1,2,3,4-тиатриазола показано,³⁴⁴ что такая изомеризация протекает более эффективно под действием гидроксида бария в толуоле в присутствии гексаметилфосфорамиды. В результате получается сольватированный комплекс **212**, в котором лиганды образуют хелатные циклы посредством координации атомом серы и атомом азота тетразольного цикла.³⁴⁴



Неожиданное превращение аминоксидофуразана под действием нитрита натрия приводит к весьма устойчивой (*T*_{пл} = 255°C) натриевой соли 1-гидрокси-5-цианотетразола (**213**).³⁴⁵ В кристаллической структуре гидрата соли **213** атом натрия в полиэдре NaN₃O₄ координирован атомом азота нитрильной группы и атомами N(3) и N(4) от трех разных анионов, а также атомами кислорода четырех молекул воды.



Следует отметить, что, будучи довольно сильными ОН-кислотами, 1-гидрокситетразолы способны легко образовывать устойчивые соли с металлами и азотистыми основаниями. Описана³⁴⁶ цепь превращений этил-1-гидрокситетразол-5-карбоксилата (**214**), который легко образует соль серебра и, как другие 1-гидрокситетразолы, при взаимодействии с бромацетоном в присутствии поташа восстанавливается до этилового эфира тетразол-5-карбоновой кислоты, выделенного в виде соли серебра. Структура соединений серебра этого типа до сих пор не установлена.

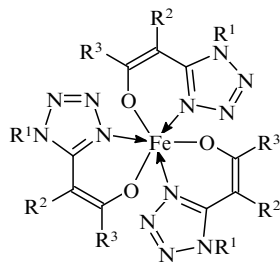


V. Применение металлопроизводных тетразолов

Одна из основных областей применения МТ — органический синтез, в котором они используются в качестве исходных и промежуточных соединений для получения практически важных веществ. Это прежде всего синтез *N*-замещенных

тетразолов из тетразолатов различных металлов.^{1–3, 15, 16, 23, 347–349} Использование в указанном качестве металлопроизводных **1b** и **2**, содержащих ковалентно связанный металл, позволяет в ряде случаев селективно получать один из возможных изомерных *N*-замещенных тетразолов **110** или **111**.^{69, 89, 110, 121, 347–349} Такой подход успешно применяется не только для получения простейших *N*-алкилтетразолов, но и для синтеза *N*-арил- и *N*-гетарилтетразолов,^{23, 156, 186, 350} а также для введения тетразолильных групп в структуры сложных биологически активных соединений.^{351, 352} Замена в этих процессах традиционных алкилирующих агентов на другие галогенсодержащие соединения позволяет получать труднодоступные 2-фосфинотетразолы,³⁴⁸ 2,5-дизамещенные триазоло[3,4-*b*] [1,3,4]-тиадиазолы,³⁵³ тетразолиметиламиноглиоксими и -фуразаны.³⁵⁴ Важную роль в синтезе биологически активных соединений, включающих 1-*R*-тетразол-5-тиолатный фрагмент, играют реакции алкилирования 5-меркаптотетразолатов металлов.^{355–365} Обработка *N*-алкилстаннилтетразолов **16**, **103**^{88, 157–159, 161, 162} и тетразолатов металлов^{75, 94} кислотами является конечной стадией широко используемого синтеза 5-замещенных тетразолов **6** из нитрилов. Часто более доступные бистетразолаты щелочных и щелочноземельных металлов, например соли **46** и **76**, используют для получения соответствующих аммониевых и гидразиниевых солей, а также солей органических оснований.^{366–368}

Металлопроизводные тетразолов находят применение в качестве катализаторов. Так, комплексы железа(III) **215a, b** показали²⁹⁴ себя эффективными катализаторами окисления и дегидрирования в процессах эпоксирирования олефинов и дегидрирования дигидропиридинов с участием молекулярного кислорода и альдегидов. Благодаря их использованию указанные процессы гладко протекают при комнатной температуре и атмосферном давлении. Комплексы ацетата палладия(II) с *m*-фениленди(1*H*-тетразолом)³⁶⁹ и 1-(2-иодфенил)тетразолом,³⁷⁰ получаемые *in situ*, проявили себя хорошими катализаторами в реакциях сочетания Сузуки и Хека.



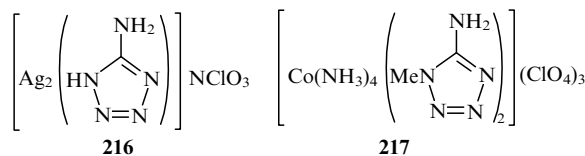
215a, b

$R^1 = \text{Bu}^i$, $R^2 = \text{CN}$, $R^3 = \text{OMe}$ (a); $R^1 = \text{Bu}^i$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{Ph}$ (b).

Многие МТ, обладая высокой энергоемкостью и способностью к переходу из режима горения к детонации, перспективны в качестве инициирующих взрывчатых веществ (ИВВ) для безопасных средств инициирования, в том числе работающих от низковольтных источников тока или под действием лазерного излучения.^{31, 83} Это прежде всего аминотетразолатные комплексы кобальта(III) **69–71**,^{83, 87, 148, 371} которые имеют значительно меньшую чувствительность к удару и токсичность, чем традиционные ИВВ — азид свинца, гремучая ртуть, тринитрорезорцинат свинца.⁸⁷ Соединение **69** ($R = \text{NO}_2$) в настоящее время успешно используется в светодетонаторах, применяемых в пироавтоматике ракетных комплексов.⁸³ Хорошие эксплуатационные параметры имеет негигроскопичный и малотоксичный комплекс **70**, обладающий пониженной чувствительностью к разрядам статического электричества. Использование его в качестве основного компонента в прострелочно-взрывной аппара-

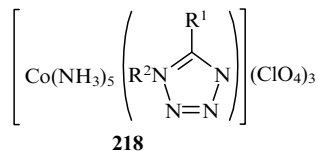
туре, предназначенной для работ в глубоких нефтяных и газовых скважинах, позволяет значительно увеличить добычу нефти и газового конденсата, сократить сроки освоения разведочных и эксплуатационных скважин.⁸³

Экстремально высокая восприимчивость к лазерному импульсу обнаружена недавно у комплексов 5-гидразинотетразола с перхлоратом ртути(II) **37** и 5-аминотетразола с перхлориламидом серебра(I) **216**.^{52, 83, 371} Так, для комплекса **37** порог инициирования неодимовым лазером ($\lambda = 1.06$ мкм, длительность импульса $\tau_q = 30$ нс) составляет ~ 5 мДж·см⁻². Этот комплекс нашел применение в процессе изготовления пленочных светочувствительных зарядов, используемых для создания профилированных ударных волн и упрочнения стали взрывом.⁸³ В качестве ИВВ предлагаются также различные МТ типа **1**, например серебряная¹⁴⁸ и ртутная соли 5-нитротетразола,^{67, 148} соли цезия с 5-нитротетразолом и 5,5'-азодитетразолом,³⁷² а также комплексные соединения кобальта(III), никеля(II), меди(II) и цинка(II) с аммиаком и 5-нитротетразолом **71**, **72**⁸⁸ и кобальта(III) с аммиаком и *N*-замещенными тетразолами **217**, **218**.^{87, 277–279} Перечисленные МТ по ряду показателей имеют преимущества перед традиционно применяемыми ИВВ, а многие из них обладают свойствами, которые позволяют рассматривать эти соединения как перспективные малотоксичные взрывчатые вещества, представляющие интерес для создания экологически чистых («зеленых») энергетических материалов (см., например, работу²⁷⁹).



216

217



218

$R^1 = \text{NH}_2$; $R^2 = \text{Me}$, NH_2 ; $R^1 - R^2 = (\text{CH}_2)_5$.

Показано,³⁷³ что на основе 5,5'-битетразола или бис-(тетразол-5-ил)амин и их солей с барием, стронцием и медью могут быть созданы малодымные пиротехнические составы для использования в цветных фейерверках.

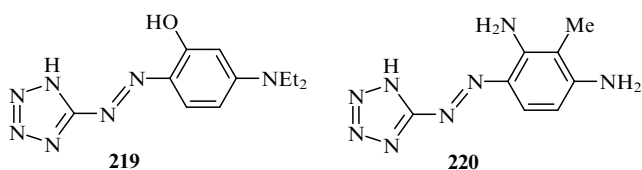
Важной областью использования МТ являются процессы газогенерирования. Наибольший интерес в этом отношении вызывают соли 5-замещенных тетразолов как более безопасные по сравнению с ранее применявшимися азидами.³⁷⁴ В составы, предложенные для использования в автомобильных подушках безопасности, обычно входят окислители в виде оксидов металлов или их солей (перхлоратов, нитратов и др.), а также топливо, в качестве которого запатентованы соли 5-аминотетразола,^{375–379} 5-нитраминотетразола,^{380–382} 5,5'-битетразола^{35, 36, 379, 383} с катионами щелочных, щелочноземельных и переходных металлов (меди(II), цинка, кобальта(II), железа(III)). Кроме того, некоторые из этих соединений являются катализаторами горения и конверсии угарного газа и оксидов азота в углекислый газ и азот соответственно. Незначительные добавки указанных солей в достаточной мере снижают токсичность газообразных продуктов других составов, в частности добавки на основе незамещенного 5-аминотетразола.^{377, 378} Образование безвредных для окружающей среды газообразных продуктов из композиций на основе аминотетразолов, например калиевой соли 5-аминотетразола, предложено использовать для тушения огня вместо применяемых в настоящее время в

огнетушителях фреонов и других галогенсодержащих соединений.^{384, 385} Зпатентовано использование солей 5-замещенных тетразолов **1a, b** ($M = Na, K, Ca, Zn$), генерирующих азот при температурах выше 300°C или выше 230°C, для создания огнестойких терморезистивных³⁸⁶ и термопластичных³⁸⁷ полимерных композиций. Другие МТ — 5-метилтетразолат меди(II) и различные соли 5-замещенных тетразолов и 5,5'-битетразола с температурой плавления выше 200°C — предложены^{388, 389} для производства высококачественных форм для литья из вспененных материалов. На разложении тетразолов, протекающем с газовыделением и изменением состояния поверхности пластиков, основана лазерная маркировка изделий из полимеров различной природы, содержащих производные тетразола, включая их соли со щелочными и щелочноземельными металлами, цинком и медью.³⁹⁰

Способность тетразолов образовывать устойчивые комплексы с ионами различных металлов широко используется в фотографических процессах и при защите металлов от коррозии.^{316, 391–395} 5-Замещенные тетразолы и их соли, а также 5-меркапто-1-фенилтетразол и его производные используются в качестве светочувствительных материалов и реагентов, улучшающих четкость, повышающих устойчивость и термостабильность фотоизображения, предотвращающих обесцвечивание.^{396–399} Одним из наиболее эффективных ингибиторов коррозии металлов в ряду гетероциклических соединений является 5-меркапто-1-фенилтетразол. На поверхности металла он образует инертные, нерастворимые и устойчивые комплексы с ионами металла, предохраняющие материал от разрушения.^{400–402} Образование пленки таких комплексов ингибирует коррозию меди,^{403–407} никеля,⁴⁰⁸ железа,⁴⁰⁹ стали,^{410–413} бронзы,^{406, 414} а также сплавов $Cu-Zn$,⁴¹⁵ $Fe-B$ ⁴¹⁶ в кислых средах. Обработка серебряных,^{417, 418} медных⁴¹⁹ и латунных⁴²⁰ поверхностей составами, содержащими 5-меркапто-1-фенилтетразол, предохраняет их от потускнения даже при действии таких активных реагентов, как серосодержащие газы. Отмечается,⁴²⁰ что такая обработка более эффективна, чем действие традиционно применяемых агентов. Весьма эффективными ингибиторами коррозии меди и стали в водных растворах сульфата и хлорида натрия являются 5-фенилтетразол и его соли с калием и натрием.^{421, 422} Кроме того, тетразолы ингибируют не только электрохимическую, но и микробиологическую коррозию металлов.⁴²³

Взаимодействие тетразолов с поверхностью различных частиц и изделий, приводящее к существенному изменению их физико-химических свойств, предложено использовать в производстве печатных плат,^{424–428} полупроводниковых устройств,⁴²⁹ слоистых материалов;⁴³⁰ для стабилизации коллоидных растворов CdS (см.⁴³¹) и термохромных пленок $Mo-S-Cu$, образуемых на поверхности меди,⁴³² а также для модифицирования поверхности наночастиц серебра.⁴³³ Использование тетразолилуксусной кислоты в качестве бидентатного лиганда позволяет создавать полиядерные гетерометаллические кластеры состава $Cu_{12}Gd_6$ и $Cu_{12}Nd_6$ (см.⁴³⁴).

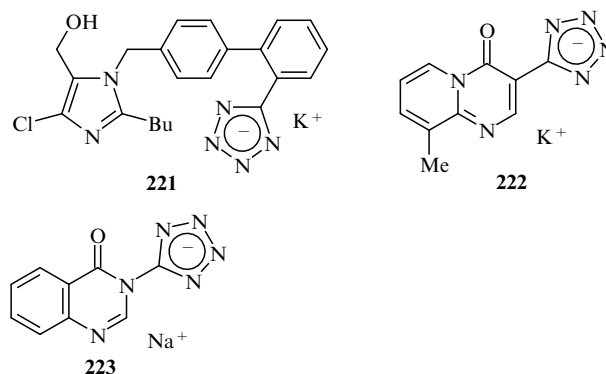
Образование устойчивых в растворах окрашенных металлокомплексов азоттетразолов **219** и **220** используют для спектрофотометрического определения микроколичеств железа(III),⁴³⁵ висмута(III),⁴³⁶ палладия(II)⁴³⁷ в различных смесях и изделиях.



На высокой стабильности комплекса 5-диазотетразола с ионами меди(II) основан также вольтамперометрический метод количественного определения меди при ее низкой концентрации (10^{-9} моль $\cdot$ л $^{-1}$).⁴³⁸ Способность 1-замещенных тетразолов **110** образовывать с хлоридом меди(II) легкоотделяемые кристаллические комплексы, генерирующие при гидролизе свободный тетразольный лиганд, использована⁴³⁹ для очистки соединений этого класса. Метод особенно удобен при производстве малолетучих, обладающих чувствительностью к механическому воздействию и способных к полимеризации *N*-замещенных тетразолов. В связи с тем что изомерные 1- и 2-замещенные тетразолы различаются по способности к комплексообразованию, этот процесс оказался удобным и для разделения смесей изомеров. Имобилизация тетразолов на полимерной матрице позволяет получать сорбенты для селективного связывания меди⁴⁴⁰ и европия,⁴⁴¹ а также фильтрующие материалы⁴⁴² и гидрогели,^{443–445} пригодные для очистки биологических жидкостей и воды от ионов тяжелых металлов и радионуклидов. На способности соли **7** под действием ионов Cr^{3+} образовывать гидрогелевые композиции основано ее применение в качестве загущающего агента водонаполненных взрывчатых композиций.⁴⁴⁶

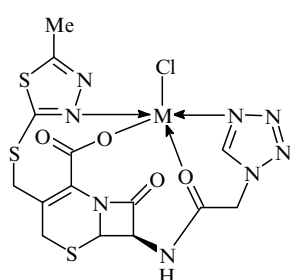
Литиевые соли с гетероциклическими анионами, в частности 5-цианотетразолат-анионом,⁴⁴⁷ а также соли щелочных металлов с 1-метилтетразол-5-тиолат-анионом^{334, 448–451} благодаря высокой ионной проводимости и стабильности перспективны в качестве компонентов полимерных электролитов гальванических и фотоэлектрохимических (фотовольтаических) источников тока.

Известно, что 5-замещенные тетразолы являются биоизостерами карбоксильной группы, обладающими сопоставимой с ней кислотностью и меньшей токсичностью. Тетразолы ионизируются в физиологической области pH, образующиеся при этом тетразолаты значительно более липофильны, чем соответствующие карбоксилаты. Это обуславливает интерес к тетразолам при создании новых эффективных лекарственных препаратов.¹⁰ В структуру таких препаратов тетразольный цикл может входить в солевой форме, особенностью которой является большая растворимость в воде и способность кристаллизоваться. Примерами могут служить лосартан (Losartan Potassium (**221**)),¹⁰ являющийся представителем нового поколения препаратов антигипертензивного действия, а также пемироласт (Pemirolast Potassium (**222**))⁴⁵² и MDL-427 (**223**),¹⁴ эффективные в качестве антиаллергенных и антиастматических агентов.

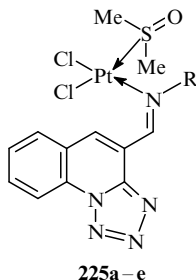


Комплексы, полученные взаимодействием широко применяемого антибактериального препарата цефазолина или его натриевой соли с хлоридами металлов(II) и имеющие состав ML_2Cl_2 и $MLCl$ (**224**), $Ag_2L_2Cl_2$ (L — депротонированная форма цефазолина), проявляют более высокую по сравнению с цефазолином антибактериальную активность

in vitro по отношению к *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Proteus mirabilis*, *Salmonella enteritidis*.^{453, 454}



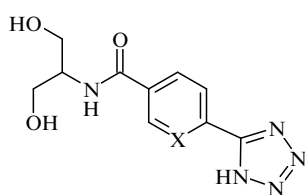
224 (M = Cu, Co, Ni, Zn)



R = Ph (a), 4-MeC₆H₄ (b), 4-ClC₆H₄ (c), NHPh (d), NHMe (e)

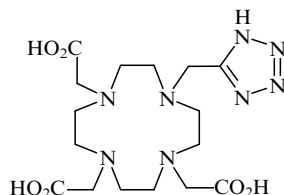
Подобную активность следует ожидать и у комплексов другого тетразолсодержащего антибиотика — цефамандола — с солями меди,⁴⁵⁵ кадмия⁴⁵⁶ и цинка.⁴⁵⁷ Антибактериальная активность обнаружена также у тетразолат серебра⁷³ и комплексов **40**.^{55–57} Комплексы платины(II) **225** обладают цитотоксическим действием по отношению к раковым клеткам, при этом соединения **225d,e** по своей активности близки к цисплатину, а комплексы **225a–c** демонстрируют более высокую активность.⁴⁵⁸ Соль **7** проявляет ярко выраженную полиэлектролитную активность при асептическом воспалительном процессе, что может быть использовано для ускорения заживления ран и подавления формирования рубцов.⁴⁵⁹ Триалкилстаннильные производные 5-арил- и гетарилтетразолов **103** запатентованы в качестве гербицидов, а также средств для борьбы с насекомыми, паразитирующими на животных.⁴⁶⁰

Комплексы гадолиния(III) **50** и **51**,⁷¹ а также полученные на основе лигандов **226**⁷¹ и **227**⁴⁶¹ комплексы состава GdL₃(H₂O)_n и Na[GdL(H₂O)] соответственно перспективны для применения в медицине в качестве контрастных агентов для магниторезонансной диагностики. Они характеризуются высокой релаксационной способностью протонов, хорошей растворимостью в воде, высокой устойчивостью и низким осмотическим давлением. Эти комплексные соединения по многим функциональным показателям существенно превосходят применяемые в настоящее время реагенты.



226a,b (LH)

X = N (a), N⁺O[–] (b).



227 (LH₄)

Для многих МТ обнаружены практически полезные свойства, позволяющие говорить о перспективности их применения в различных областях науки и техники. К таким свойствам относятся фото- и термохромизм,^{6, 227, 228} ферромагнетизм,^{185, 199, 202, 225, 276} мезоморфизм,^{281, 282} нелинейные оптические свойства,^{100, 104} люминесценция,^{44, 48, 49, 462, 463} электролитическое генерирование азота.⁴⁶⁴

VI. Заключение

Доступность тетразола и его производных, содержащих четыре электронодонорных атома в пятичленном кольце и существующих в различных изомерных формах, а также

высокая реакционная способность функциональных групп, связанных с гетероциклом, обусловили успешное развитие исследований, направленных на разработку методов синтеза и изучение физико-химических свойств разнообразных МТ. К настоящему времени получено множество МТ, содержащих почти все металлы Периодической системы. При этом следует отметить сильное влияние заместителя в тетразольном цикле, а также способа получения МТ на их состав, строение и свойства. Естественно, что предложенная в обзоре классификация МТ не универсальна. Существует ряд соединений, которые невозможно однозначно отнести к тому или иному типу металлопроизводных тетразолов. Тем не менее анализ, основанный на этой классификации, позволяет осуществлять целенаправленный выбор рациональных путей синтеза новых МТ с определенной структурой и свойствами. Успешное развитие синтетических методов создало базу для практического применения многих МТ в различных областях науки и техники. Для других соединений этого ряда обнаружено много новых практически важных свойств, проявление которых не всегда предсказуемо. Благодаря способности производных тетразола как лигандов координироваться по разным атомам азота цикла и донорным атомам заместителей, а также структурному, химическому и функциональному многообразию получаемых МТ последние представляют исключительный интерес для исследования процессов самосборки супрамолекулярных структур и самоорганизации молекул посредством их координации с ионами переходных металлов и для конструирования полимерных структур различной размерности. Дальнейшие систематические исследования позволят выяснить, какие особенности структуры МТ определяют проявление тех или иных полезных для практики свойств, и целенаправленно осуществлять синтез таких производных.

Литература

1. R.N.Butler. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*. Vol. 4. (Eds A.R.Katritzky, C.W.Rees, E.F.V.Scriven). Pergamon Press, Oxford; New York, 1996. P. 621
2. H.R.Meier, H.Heimgartner. In *Houben-Weyl. Methoden der Organischen Chemie*. Bd. E8d. (Hrsg. E.Schaumann). (4. Aufl.). Georg Thieme, Stuttgart, 1994. S. 664
3. Г.И.Колдобский, В.А.Островский. *Успехи химии*, **63**, 847 (1994)
4. D.S.Moore, S.D.Robinson. *Adv. Inorg. Chem.*, **32**, 171 (1988)
5. A.I.Popov. *Coord. Chem. Rev.*, **4**, 463 (1969)
6. Л.Г.Лавренова, С.В.Ларионов. *Коорд. химия*, **24**, 403 (1998)
7. A.P.Sadimenko. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **83**, 117 (2002)
8. С.В.Войтехович, П.Н.Гапоник, Г.И.Колдобский. *Журн. орг. химии*, **41**, 1599 (2005)
9. K.Pyrzyn'ska. *Mikrochim. Acta*, **149**, 159 (2005)
10. R.J.Herr. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **10**, 3379 (2002)
11. A.A.A.Boraei. *J. Chem. Eng. Data*, **46**, 939 (2001)
12. В.Ю.Зубарев, Е.В.Безклубная, А.К.Пяртман, Р.Е.Трифонов, В.А.Островский. *Химия гетероцикл. соединений*, 1496 (2003)
13. J.H.Nelson, N.E.Takach, R.A.Henry, D.W.Moore, W.M.Tolles, G.A.Gray. *Magn. Res. Chem.*, **24**, 984 (1986)
14. A.P.Vinogradoff, N.P.Peet. *J. Heterocycl. Chem.*, **26**, 97 (1989)
15. С.Р.Бузилова, Ю.В.Брехов, А.В.Афонин, Г.А.Гареев, Л.И.Верещагин. *Журн. орг. химии*, **25**, 1524 (1989)
16. M.Begtrup, P.Larsen. *Acta Chem. Scand.*, **44**, 1050 (1990)
17. A.I.Lesnikovich, G.V.Printsev, O.A.Ivashkevich, P.N.Gaponik, V.A.Shandakov. *Thermochim. Acta*, **184**, 221 (1991)
18. A.Taden, A.H.Tait, A.Kraft. *J. Polym. Sci., Part A*, **40**, 4333 (2002)
19. A.I.Lesnikovich, V.V.Sviridov, G.V.Printsev, O.A.Ivashkevich, P.N.Gaponik. *Nature (London)*, **323**, 706 (1986)
20. О.А.Ивашкевич, П.Н.Гапоник, Н.И.Сушко, В.А.Красицкий. *Журн. прикл. спектроскопии*, **61**, 45 (1994)
21. S.Bhandari, M.F.Mahon, K.C.Molloy, J.S.Palmer, S.F.Sayers. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1053 (2000)

22. A.I.Lesnikovich, O.A.Ivashkevich, S.V.Levchik, A.I.Balabanovich, P.N.Gaponik, A.A.Kulak. *Thermochim. Acta*, **388**, 233 (2002)
23. I.P.Beletskaya, D.V.Davydov, M.S.Gorovov. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 6221 (2002)
24. Н.А.Копаева, А.И.Москаленко, Е.М.Красникова, В.И.Боев. *Журн. орг. химии*, **38**, 950 (2002)
25. H.J.Wadsworth, S.M.Jenkins, B.S.Orlek, F.Cassidy, M.S.G.Clark, F.Brown, G.J.Riley, D.Graves, J.Hawkins, C.B.Naylor. *J. Med. Chem.*, **35**, 1280 (1992)
26. W.Zheng, M.J.Heeg, C.H.Winter. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 2761 (2003)
27. В.Н.Кижняев, В.А.Круглова, Г.В.Ратовский, Л.Е.Протасова, Л.И.Верещагин, Г.А.Гареев. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **28**, 765 (1986)
28. О.А.Ивашкевич, С.В.Левчик, П.Н.Гапоник, В.А.Красицкий. *Докл. АН Беларуси*, **38** (2), 59 (1994)
29. C.Lambert, F.Hampel, P.von R.Schleyer. *J. Organomet. Chem.*, **455**, 29 (1993)
30. А.Г.Маянц, К.Г.Погресева, С.С.Гордейчук. *Журн. орг. химии*, **24**, 884 (1988)
31. B.C.Tappan, C.D.Incarvito, A.L.Rheingold, T.B.Brill. *Thermochim. Acta*, **384**, 113 (2002)
32. B.C.Tappan, R.W.Beal, T.B.Brill. *Thermochim. Acta*, **388**, 227 (2002)
33. А.Д.Васильев, А.М.Астахов, М.С.Молокеев, Л.А.Круглякова, А.М.Сиротинин, Р.С.Степанов. *Журн. структ. химии*, **45**, 378 (2004)
34. R.W.Saalfrank, C.-J.Lurz, U.Wirth. *J. Heterocycl. Chem.*, **28**, 1863 (1991)
35. Пат. 6689237 США; *Chem. Abstr.*, **140**, 166279 (2004)
36. Пат. 2003106624 США; *Chem. Abstr.*, **139**, 23767 (2003)
37. S.F.Palopoli, S.J.Geib, A.L.Rheingold, T.B.Brill. *Inorg. Chem.*, **27**, 2963 (1988)
38. L.Carlucci, G.Ciani, D.M.Proserpio. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 3488 (1999)
39. M.Kumasaki, K.Miyasaka, H.Kiuchi, Y.Wada, M.Arai, M.Tamura. *Kayaku Gakkaishi*, **62**, 109 (2001); *Chem. Abstr.*, **136**, 39701 (2002)
40. В.Н.Кижняев, В.А.Круглова. *Журн. прикл. химии*, **65**, 1879 (1992)
41. T.Wu, B.-H.Yi, D.Li. *Inorg. Chem.*, **44**, 4130 (2005)
42. Z.-H.Shao, J.Luo, R.-F.Cai, X.-G.Zhou, L.-H.Weng, Z.-X.Chen. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **60**, m225 (2004)
43. Л.И.Кузнецова, А.С.Бурлов, В.С.Ореховский, А.Д.Гарновский. *Коорд. химия*, **16**, 499 (1990)
44. C.Jiang, Z.Yu, C.Jiao, S.Wang, J.Li, Z.Wang, Y.Cui. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4669 (2004)
45. J.Tao, Z.-J.Ma, R.-B.Huang, L.-S.Zheng. *Inorg. Chem.*, **43**, 6133 (2004)
46. Z.-J.Ma, J.Tao, R.-B.Huang, L.-S.Zheng. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **61**, m361 (2005)
47. J.-T.Li, J.Tao, R.-B.Huang, L.-S.Zheng. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **61**, m984 (2005)
48. X.Xue, X.-S.Wang, L.-Z.Wang, R.-G.Xiong, B.F.Abrahams, X.-Z.You, Z.-L.Xue, C.-M.Che. *Inorg. Chem.*, **41**, 6544 (2002)
49. C.Jiang, Z.Yu, S.Wang, C.Jiao, J.Li, Z.Wang, Y.Cui. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3662 (2004)
50. В.В.Неделько, В.П.Рошупкин, Т.К.Гончаров, Т.С.Ларинова, С.В.Курмаз, Д.А.Крицкая. *Коорд. химия*, **19**, 571 (1993)
51. A.J.Downard, P.J.Steel, J.Steenwijk. *Aust. J. Chem.*, **48**, 1625 (1995)
52. Пат. 2225840 Россия; *Chem. Abstr.*, **141**, 76263 (2004)
53. Л.Г.Лавренова, А.Р.Амамчан, С.В.Ларионов, В.А.Дорохов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2311 (1992)
54. Л.Г.Лавренова, Л.А.Вишневецкая, Л.А.Шелудякова, В.Н.Икорский, С.В.Ларионов, Л.Б.Володарский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 932 (1994)
55. Z.H.Chohan, A.Scozzafava, C.T.Supuran. *J. Enzyme Inhibit. Med. Chem.*, **17**, 261 (2002)
56. Z.H.Chohan, A.Scozzafava, C.T.Supuran. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33**, 241 (2003)
57. Z.H.Chohan. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **34**, 833 (2004)
58. M.S.Hill, P.B.Hitchcock, N.Smith. *Polyhedron*, **23**, 801 (2004)
59. J.-G.Zhang, T.-L.Zhang, K.-B.Yu. *Huaxue Xuebao*, **59**, 84 (2001); *Chem. Abstr.*, **134**, 260495 (2001)
60. В.А.Круглова, В.В.Анненков, В.В.Сараев, Р.В.Давыдов, П.Б.Крайковский. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **39**, 1257 (1997)
61. В.В.Анненков, В.А.Круглова, И.А.Алсафсур, Ж.В.Швецова, Н.Ф.Апрелкова, В.В.Сараев. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **44**, 2053 (2002)
62. В.Н.Кижняев, Т.Л.Петрова, В.П.Гущин, А.И.Смирнов. *Химия в интересах устойчив. развития*, **5**, 507 (1997)
63. С.А.Саргисян, Л.А.Саакян, К.С.Маргарян. *Электрохимия*, **34**, 917 (1998)
64. М.А.Илюшин, А.Н.Терпигорев, И.В.Целинский. *Журн. общ. химии*, **69**, 1727 (1999)
65. E.O.John, R.L.Kirchmeier, J.M.Shreeve. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **29**, 873 (1992)
66. J.Charalambous, G.C.Georgiou, K.Henrick. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **43**, 659 (1987)
67. M.B.Talawar, J.S.Chharba, A.P.Agarwal, S.N.Asthana, K.U.B.Rao, Haridwar Singh. *J. Hazard. Mater.*, **A113**, 27 (2004)
68. G.Singh, R.Prajapati, R.Frohlich. *J. Hazard. Mater.*, **A118**, 75 (2005)
69. A.Hammerl, G.Holl, T.M.Klapötke, P.Mayer, H.Nöth, H.Piotrowski, M.Warchhold. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 834 (2002)
70. E.V.Tretyakov, S.V.Fokin, G.V.Romanenko, V.I.Ovcharenko. *Polyhedron*, **22**, 1965 (2003)
71. A.Facchetti, A.Abbotto, L.Beverina, S.Bradamante, P.Mariani, C.L.Stern, T.J.Marks, A.Vacca, G.A.Pagani. *Chem. Commun.*, 1770 (2004).
72. П.Н.Гапоник, О.А.Ивашкевич, В.А.Красицкий, А.А.Тузик, А.И.Лесникович. *Журн. общ. химии*, **72**, 1546 (2002)
73. K.Nomiya, R.Noguchi, M.Oda. *Inorg. Chim. Acta*, **298**, 24 (2000)
74. C.Yélamos, K.R.Gust, A.G.Baboul, M.J.Heeg, H.B.Schlegel, C.H.Winter. *Inorg. Chem.*, **40**, 6451 (2001)
75. E.O.John, R.D.Willet, B.Scott, R.L.Kirchmeier, J.M.Shreeve. *Inorg. Chem.*, **28**, 893 (1989)
76. L.A.Oro, M.T.Pinillos, C.Tejel, M.C.Apreda, C.Foces-Foces, F.H.Cano. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1927 (1988)
77. M.T.Pinillos, A.Elduque, E.Berkovich, L.A.Oro. *J. Organomet. Chem.*, **509**, 89 (1996)
78. M.Duati, S.Tasca, F.C.Lynch, H.Bohlen, J.G.Vos, S.Stagni, M.D.Ward. *Inorg. Chem.*, **42**, 8377 (2003)
79. X.-G.Zhou, Z.-E.Huang, R.-F.Cai, L.-X.Zhang, X.-F.Hou, X.-J.Feng, X.-Y.Huang. *J. Organomet. Chem.*, **563**, 101 (1998)
80. M.-A.Muñoz-Hernandez, M.S.Hill, D.A.Atwood. *Polyhedron*, **17**, 2237 (1998)
81. B.Morosin, R.G.Dunn, R.Assink, T.M.Massis, J.Fronabarger, E.N.Duesler. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **53**, 1609 (1997)
82. М.А.Илюшин, С.А.Лукогорская, И.В.Целинский, А.С.Брыков. *Журн. общ. химии*, **69**, 449 (1999)
83. М.А.Илюшин, И.В.Целинский. *Рос. хим. журн.*, **45** (1), 72 (2001)
84. А.Ю.Жилин, М.А.Илюшин, И.В.Целинский, А.С.Брыков. *Журн. прикл. химии*, **74**, 96 (2001)
85. А.Ю.Жилин, М.А.Илюшин, И.В.Целинский. *Журн. общ. химии*, **71**, 710 (2001)
86. А.Ю.Жилин, М.А.Илюшин, И.В.Целинский. *Хим. физика*, **21**, 54 (2002)
87. А.Ю.Жилин, М.А.Илюшин, И.В.Целинский, А.С.Козлов, И.С.Лискер. *Журн. прикл. химии*, **76**, 592 (2003)
88. M.B.Talawar, A.P.Agarwal, S.N.Asthana. *J. Hazard. Mater.*, **A120**, 25 (2005)
89. A.Palazzi, S.Stagni, S.Selva, M.Monari. *J. Organomet. Chem.*, **669**, 135 (2003)
90. A.Palazzi, S.Stagni. *J. Organomet. Chem.*, **690**, 2052 (2005)
91. A.D.Garnovskii, A.P.Sadimenko. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **72**, 1 (1998)
92. E.O.John, R.L.Kirchmeier, J.M.Shreeve. *Inorg. Chem.*, **28**, 4629 (1989)
93. H.P.H.Arps, A.Decken, J.Passmore, D.J.Wood. *Inorg. Chem.*, **39**, 1840 (2000)
94. X.-F.Huang, Y.-M.Song, Q.Wu, Q.Ye, X.-B.Chen, R.-G.Xiong, X.-Z.You. *Chem. Commun.*, **8**, 58 (2005)

95. L.-Z.Wang, Z.-R.Qu, H.Zhao, X.-S.Wang, R.-G.Xiong, Z.-L.Xue. *Inorg. Chem.*, **42**, 3969 (2003)
96. R.-G.Xiong, X.Xue, H.Zhao, X.-Z.You, B.F.Abrahams, Z.-L.Xue. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 3800 (2002)
97. F.A.Mautner, C.Gspan, K.Gatterer, M.A.S.Goher, M.A.M.Abu-Youssef, E.Bucher, W.Sitte. *Polyhedron*, **23**, 1217 (2004)
98. P.Lin, W.Clegg, R.W.Harrington, R.A.Henderson. *Dalton Trans.*, 2388 (2005)
99. X.-J.Mo, E.-Q.Gao, Z.He, W.-J.Li, C.-H.Yan. *Inorg. Chem. Commun.*, **7**, 353 (2004)
100. Z.-R.Qu, H.Zhao, X.-S.Wang, Y.-H.Li, Y.-M.Song, Y.-J.Lui, Q.Ye, R.-G.Xiong, B.F.Abrahams, Z.-L.Xue, X.-Z.You. *Inorg. Chem.*, **42**, 7710 (2003)
101. Z.-X.Yu, X.-P.Wang, Y.Feng, X.Zhong. *Inorg. Chem. Commun.*, **7**, 492 (2004)
102. Z.-X.Yu, X.-P.Wang, Y.Feng. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **60**, m194 (2004)
103. Y.-C.Wang, H.Zhao, Y.-M.Song, X.-S.Wang, R.-G.Xiong. *Appl. Organomet. Chem.*, **18**, 494 (2004)
104. Q.Ye, Y.-Z.Tang, X.-S.Wang, R.-G.Xiong. *Dalton Trans.*, 1570 (2005)
105. H.Zhao, Q.Ye, Q.Wu, Y.-M.Song, Y.-J.Liu, R.-G.Xiong. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **630**, 1367 (2004)
106. X.Xue, B.F.Abrahams, R.-G.Xiong, X.-Z.You. *Aust. J. Chem.*, **55**, 495 (2002)
107. Z.Ma, J.Tao, R.-B.Huang, L.-S.Zheng. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **61**, m1 (2005)
108. H.-W.Frühaufer. *Chem. Rev.*, **97**, 523 (1997)
109. V.Yu.Kukushkin, A.J.L.Pombeiro. *Chem. Rev.*, **102**, 1771 (2002)
110. A.Palazzi, S.Stangi, S.Bordoni, M.Monari, S.Selva. *Organometallics*, **21**, 3774 (2002)
111. R.W.Hay, F.M.McLaren. *Transition Met. Chem. (London)*, **24**, 398 (1999)
112. J.H.Hall, W.L.Purcell. *Inorg. Chem.*, **29**, 3806 (1990)
113. S.Hubinger, W.L.Purcell. *Inorg. Chem.*, **30**, 3707 (1991)
114. S.Hubinger, J.H.Hall, W.L.Purcell. *Inorg. Chem.*, **32**, 2394 (1993)
115. W.G.Jackson, S.Cortez. *Inorg. Chem.*, **33**, 1921 (1994)
116. H.Xiao, Z.Chen, B.Gao. *J. Mol. Science (China)*, **14**, 155 (1998); *РЖХим.*, 3Б1.17 (2000)
117. F.Masuya, H.Hori. *Biochim. Biophys. Acta*, **1203**, 99 (1993)
118. N.Kamiya, Y.Shiro, T.Iwata, T.Iizuka, H.Iwasaki. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1826 (1991)
119. I.Taniguchi, K.Sonoda, Y.Mie. *J. Electroanal. Chem.*, **468**, 9 (1999)
120. K.-H.Chang, Y.-C.Lin. *Chem. Commun.*, 1441 (1998)
121. K.-H.Chang, Y.-C.Lin, Y.-H.Lui, Y.Wang. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3154 (2001)
122. C.C.Huang, Y.C.Lin, S.L.Huang, Y.H.Lui, Y.Wang. *Organometallics*, **22**, 1512 (2003)
123. C.A.K.Diop, K.C.Molloy. *Main Group Metal Chem.*, **25**, 267 (2002)
124. S.J.Blunden, M.F.Mahon, K.C.Molloy, P.C.Waterfield. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2135 (1994)
125. Б.Б.Семенов, Ю.И.Смущкевич. *Изв. АН. Сер. хим.*, 334 (2002)
126. S.Bhandari, C.G.Frost, C.E.Hague, M.F.Mahon, K.C.Molloy. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 663 (2000)
127. A.Goodger, M.Hill, M.F.Mahon, J.McGinley, K.C.Molloy. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 847 (1996)
128. M.Hill, M.F.Mahon, J.McGinley, K.C.Molloy. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 835 (1996)
129. M.Hill, M.F.Mahon, K.C.Molloy. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1857 (1996)
130. S.M.Bhandari, F.Mahon, K.C.Molloy. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1951 (1999)
131. R.Das, P.Paul, K.Nag, K.Venkatsubramanian. *Inorg. Chim. Acta*, **185**, 221 (1991)
132. P.Paul, S.Chakladar, K.Nag. *Inorg. Chim. Acta*, **170**, 27 (1990)
133. Y.-J.Kim, S.-H.Lee, S.-H.Lee, S.I.Jeon, M.S.Lim, S.W.Lee. *Inorg. Chim. Acta*, **358**, 650 (2005)
134. T.M.Becker, J.A.Krause-Bauer, C.L.Homrighausen, M.Orchin. *Polyhedron*, **18**, 2563 (1999)
135. C.-W.Chang, G.-H.Lee. *Organometallics*, **22**, 3107 (2003)
136. S.Wee, M.J.Grannas, W.D.McFadyen, R.A.J.O'Hair. *Aust. J. Chem.*, **54**, 245 (2001)
137. R.Guilard, N.Jagerovic, J.-M.Barbe, Y.H.Liu, I.Perrot, C.Naillon, E.van Caemelbecke, K.M.Kadish. *Polyhedron*, **14**, 3041 (1995)
138. R.Guilard, I.Perrot, A.Tabard, P.Richard, C.Lecomte, Y.H.Liu, K.M.Kadish. *Inorg. Chem.*, **30**, 27 (1991)
139. R.Guilard, N.Jagerovic, A.Tabard, P.Richard, L.Courthaudon, A.Louatu, C.Lecomte, K.M.Kadish. *Inorg. Chem.*, **30**, 16 (1991)
140. M.H.V.Huynh, T.J.Meyer, A.Labouriau, D.E.Morris, P.S.White. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2828 (2003)
141. K.D.Demadis, El-Sayed El-Samanody, T.J.Meyer, P.S.White. *Inorg. Chem.*, **37**, 838 (1998)
142. K.D.Demadis, T.J.Meyer, P.S.White. *Inorg. Chem.*, **37**, 3610 (1998)
143. P.Schollhammer, N.Cabon, A.-C.Kervella, F.Y.Pétillon, R.Rumin, J.Talarmin, K.W.Muir. *Inorg. Chim. Acta*, **350**, 495 (2003)
144. Z.Chen, H.Xiao. *Int. J. Quantum Chem.*, **79**, 350 (2000)
145. V.M.Astashinsky, E.A.Kostyukevich, O.A.Ivashkevich, A.I.Lesnikovich, V.A.Krasitsky. *Combust. Flame*, **96**, 286 (1994)
146. O.A.Ivashkevich, V.A.Krasitsky, A.I.Lesnikovich, V.M.Astashinsky, E.A.Kostyukevich, B.M.Khusid, V.A.Mansurov. *Combust. Flame*, **110**, 113 (1997)
147. В.А.Красицкий, О.А.Ивашкевич, А.И.Лесникович. *Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2*, (1), 3 (1995)
148. М.А.Илюшин, И.В.Целинский. *Рос. хим. журн.*, **41** (4), 3 (1997)
149. Y.Nagao, T.Hirata, S.Goto, S.Sano, A.Kakehi, K.Iizuka, M.Shiro. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 3104 (1998)
150. D.Fernández, D.Vega, J.A.Ellena, G.Echeverría. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **58**, m418 (2002)
151. E.Yu.Fursova, V.I.Ovcharenko, G.V.Romanenko, E.V.Tretyakov. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 6397 (2003)
152. A.Hammerl, G.Holl, M.Kaiser, T.M.Klapötke, H.Piotrowski. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **629**, 2117 (2003)
153. N.E.Takach, E.M.Holt, N.W.Alcock, R.A.Henry, J.H.Nelson. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2968 (1980)
154. P.A.Bethel, M.S.Hill, M.F.Mahon, K.C.Molloy. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 3507 (1999)
155. A.Fleming, F.Kelleher, M.F.Mahon, J.McGinley, V.Prajapati. *Tetrahedron*, **61**, 7002 (2005)
156. D.V.Davydov, I.P.Beletskaya, B.B.Semenov, Y.I.Smushkevich. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 6217 (2002)
157. J.V.Duncia, M.E.Pierce, J.B.Santella III. *J. Org. Chem.*, **56**, 2395 (1991)
158. P.M.O'Brien, D.R.Sliskovic, J.A.Picard, H.T.Lee, C.F.Purchase, B.D.Roth, A.D.White, M.Anderson, S.Bak Mueller, T.Bocan, R.Bousley, K.L.Hamelehle, R.Homan, P.Lee, B.R.Krause, J.F.Reindel, R.L.Stanfield, D.Turluck. *J. Med. Chem.*, **39**, 2354 (1996)
159. P.L.Ornstein, M.B.Arnold, W.H.W.Lunn, L.J.Heinz, J.D.Leander, D.Lodge, D.D.Schoep. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 389 (1998)
160. D.P.Curran, S.Hadida, S.Y.Kim. *Tetrahedron*, **55**, 8997 (1999)
161. J.S.McMurray, O.Khabashesku, J.S.Birtwistle, W.Wang. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 6555 (2000)
162. C.A.K.Diop, M.F.Mahon, K.C.Molloy, L.Ooi, P.R.Raithby, M.M.Venter, S.J.Teate. *Cryst. Eng. Commun.*, **4**, 462 (2002)
163. R.G.Giles, N.J.Lewis, P.W.Oxley, J.K.Quick. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 6093 (1999)
164. В.Н.Науменко, П.Н.Гапоник, А.О.Корень, М.М.Дегтярик. *Изв. АН Беларуси. Сер. хим. наук*, (1), 64 (1993)
165. П.Н.Гапоник, О.А.Ивашкевич. *Избранные научные труды БГУ. Т. 5. Химия*. Изд-во БГУ, Минск, 2001. С. 353
166. R.M.Claramunt, D.Sanz, G.Boyer, J.Catalan, J.L.G.De Paz, J.Elguero. *Magn. Res. Chem.*, **31**, 791 (1993)
167. М.М.Дегтярик. Дисс. канд. хим. наук. БГУ, Минск, 2004
168. R.Bronisz. *Inorg. Chim. Acta*, **340**, 215 (2002)
169. M.Grunert. Ph.D. Thesis. Vienna University of Technology, Vienna, 2002
170. P.Weinberger, M.Grunert. *Vib. Spectrosc.*, **34**, 175 (2004)
171. P.Poganiuch, S.Decurtins, P.Gütlich. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3270 (1990)
172. L.Wiehl. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **49**, 289 (1993)

173. O.Roubeau, A.F.Stassen, I.F.Gramage, E.Codjovi, J.Linarès, F.Varret, J.G.Haasnoot, J.Reedijk. *Polyhedron*, **120**, 1709 (2001)
174. P.Adler, P.Poganiuch, H.Spiering. *Hyperfine Interact.*, **52**, 47 (1989)
175. P.Gütlich, P.Poganiuch. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, 975 (1991)
176. A.F.Stassen, O.Roubeau, I.F.Gramage, J.Linarès, F.Varret, I.Mutikainen, U.Turpeinen, J.G.Haasnoot, J.Reedijk. *Polyhedron*, **20**, 1699 (2001)
177. А.О.Корень, В.А.Островский, П.Н.Гапоник, И.Е.Титов, В.С.Поплавский, Г.Б.Аветикян, Г.И.Колдобский. *Журн. общ. химии*, **58**, 825 (1988)
178. Л.С.Ивашкевич, А.С.Ляхов, Д.О.Ивашкевич, М.М.Дегтярик, П.Н.Гапоник. *Журн. неорг. химии*, **50**, 82 (2005)
179. L.S.Ivashkevich, A.S.Lyakhov, M.M.Degtyarik, P.N.Gaponik. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **61**, m394 (2005)
180. P.E.M.Wijnands, J.S.Wood, J.Reedijk, W.J.A.Maaskant. *Inorg. Chem.*, **35**, 1214 (1996)
181. R.Hinek, H.Spiering, D.Schollmeyer, P.Gütlich, A.Hauser. *Chem. – Eur. J.*, **2**, 1427 (1996)
182. Л.Г.Лавренова, Г.А.Бикжанова, А.Н.Богатилов, В.Н.Икорский, Л.А.Шелудякова, А.В.Вировец, Н.В.Подберезская, П.Н.Гапоник, С.В.Ларионов. *Журн. неорг. химии*, **41**, 587 (1996)
183. А.Н.Богатилов, П.Н.Гапоник, М.М.Дегтярик, В.Н.Науменко, А.И.Лесникович. *Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2*, (3), 3 (1994)
184. A.V.Virovets, N.V.Podbereskaya, L.G.Lavrenova. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **51**, 1084 (1995)
185. Y.Shvedenkov, M.Bushuev, G.Romanenko, L.Lavrenova, V.Ikorskii, P.Gaponik, S.Larionov. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1678 (2005)
186. А.В.Вировец, Г.А.Бикжанова, Н.В.Подберезская, Л.Г.Лавренова. *Журн. структ. химии*, **38**, 128 (1997)
187. П.Н.Гапоник, М.М.Дегтярик, А.И.Лесникович, В.Н.Науменко, А.Н.Богатилов. *Коорд. химия*, **12**, 1478 (1986)
188. X.J.Liu, Y.Morimoto, T.Kawamoto, A.Nakamoto, N.Kojima. *Phys. Lett. B*, **67**, 012102 (2003)
189. M.Bokor, T.Marek, K.Tompa, A.Vértes. *J. Mol. Struct.*, **410–411**, 1 (1997)
190. S.J.Campbell, V.Ksenofontov, Y.Garcia, J.S.Lord, Y.Boland, P.Gütlich. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 14289 (2003)
191. J.Jeftić, R.Hinek, S.C.Capelli, A.Hauser. *Inorg. Chem.*, **36**, 3080 (1997)
192. T.Buchen, P.Gütlich. *Chem. Phys. Lett.*, **220**, 262 (1994)
193. М.М.Дегтярик, П.Н.Гапоник, О.А.Ивашкевич, А.В.Скрипачева, В.Н.Науменко. *Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2*, (2), 23 (2000)
194. D.O.Ivashkevich, M.M.Degtyarik, P.N.Gaponik, A.S.Lyakhov. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **58**, m288 (2002)
195. Л.Г.Лавренова, А.Н.Богатилов, В.Н.Икорский, Л.А.Шелудякова, Е.Г.Богуславский, П.Н.Гапоник, С.В.Ларионов. *Журн. неорг. химии*, **41**, 423 (1996)
196. Ю.Г.Шведенков, А.В.Вировец, Л.Г.Лавренова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1281 (2003)
197. Л.Г.Лавренова, В.Н.Икорский, С.В.Ларионов, А.Н.Богатилов, П.Н.Гапоник. *Журн. неорг. химии*, **38**, 1517 (1993)
198. А.В.Вировец, И.А.Байдина, В.И.Алексеев, Н.В.Подберезская, Л.Г.Лавренова. *Журн. структ. химии*, **37**, 330 (1996)
199. Л.Г.Лавренова, А.Н.Богатилов, Л.А.Шелудякова, В.Н.Икорский, С.В.Ларионов, П.Н.Гапоник. *Журн. неорг. химии*, **36**, 1220 (1991)
200. A.F.Stassen, M.Grunert, E.Dova, M.Müller, P.Weinberger, G.Wiesinger, H.Schenk, W.Linert, J.G.Haasnoot, J.Reedijk. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2273 (2003)
201. A.F.Stassen, E.Dova, J.Ensling, H.Schenk, P.Gütlich, J.G.Haasnoot, J.Reedijk. *Inorg. Chim. Acta*, **335**, 61 (2002)
202. A.F.Stassen, H.Kooijman, A.L.Spek, L.J.de Jongh, J.G.Haasnoot, J.Reedijk. *Inorg. Chem.*, **41**, 6468 (2002)
203. A.F.Stassen, H.Kooijman, A.L.Spek, J.G.Haasnoot, J.Reedijk. *J. Chem. Crystallogr.*, **31**, 307 (2001)
204. A.F.Stassen, W.L.Driessen, J.G.Haasnoot, J.Reedijk. *Inorg. Chim. Acta*, **350**, 57 (2003)
205. A.F.Stassen, E.M.Ferrero, C.Giménez-Saiz, E.Coronado, J.G.Haasnoot, J.Reedijk. *Monatsh. Chem.*, **134**, 255 (2003)
206. A.F.Stassen, M.Grunert, A.M.Mills, A.L.Spek, J.G.Haasnoot, J.Reedijk, W.Linert. *Dalton Trans.*, 3628 (2003)
207. D.O.Ivashkevich, A.S.Lyakhov, P.N.Gaponik, A.N.Bogatikov, A.A.Govorova. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **57**, m335 (2001)
208. V.P.Sinditskii, M.D.Dutov, A.E.Fogelzang, T.Y.Vernidub, V.I.Sokol, M.A.Porai-Koshits. *Inorg. Chim. Acta*, **189**, 259 (1991)
209. В.П.Синдицкий, В.П.Сокол, М.Д.Дутов, А.Е.Фогельзанг, Т.Я.Дутова, М.А.Порай-Кошиц. *Журн. неорг. химии*, **37**, 352 (1992)
210. В.П.Синдицкий, В.И.Сокол, М.Д.Дутов, А.Е.Фогельзанг. *Журн. неорг. химии*, **35**, 2224 (1990)
211. A.A.Soliman, M.M.Khattab, W.Linert. *J. Coord. Chem.*, **58**, 421 (2005)
212. D.O.Ivashkevich, A.S.Lyakhov, M.M.Degtyarik, P.N.Gaponik. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **60**, m368 (2004)
213. A.V.Virovets, N.V.Podbereskaya, L.G.Lavrenova, G.A.Bikzhanova. *Polyhedron*, **13**, 2929 (1994)
214. М.М.Дегтярик, П.Н.Гапоник, О.А.Ивашкевич, Ю.В.Григорьев, А.Н.Воробьев. *Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2*, (1), 8 (2002)
215. К.К.Палкина, Н.Е.Кузьмина, А.С.Ляхов, П.Н.Гапоник, А.Н.Богатилов, А.А.Говорова, Л.С.Ивашкевич. *Журн. неорг. химии*, **46**, 1649 (2001)
216. D.O.Ivashkevich, A.S.Lyakhov, M.M.Degtyarik, P.N.Gaponik. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **59**, m14 (2003)
217. P.N.Gaponik, M.M.Degtyarik, A.S.Lyakhov, V.E.Matulis, O.A.Ivashkevich, M.Quesada, J.Reedijk. *Inorg. Chim. Acta*, **358**, 3949 (2005)
218. A.S.Lyakhov, P.N.Gaponik, M.M.Degtyarik, L.S.Ivashkevich. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **59**, m204 (2003)
219. A.S.Lyakhov, M.M.Degtyarik, L.S.Ivashkevich, P.N.Gaponik. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **61**, m158 (2005)
220. A.S.Lyakhov, P.N.Gaponik, M.M.Degtyarik, L.S.Ivashkevich. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **59**, m38 (2003)
221. A.S.Lyakhov, P.N.Gaponik, M.M.Degtyarik, L.S.Ivashkevich. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **61**, m183 (2005)
222. A.S.Lyakhov, P.N.Gaponik, M.M.Degtyarik, V.E.Matulis, Vit.E.Matulis, L.S.Ivashkevich. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **59**, m90 (2003)
223. A.S.Lyakhov, P.N.Gaponik, M.M.Degtyarik, L.S.Ivashkevich. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **60**, m399 (2004)
224. А.В.Вировец, Г.А.Бикжанова, Л.Г.Лавренова. *Журн. структ. химии*, **42**, 1182 (2001)
225. Ю.Г.Шведенков, В.Н.Икорский, Г.В.Романенко, Л.Г.Лавренова, А.Н.Богатилов, С.В.Войтехович, П.Н.Гапоник. В кн. *XXI Международная Чугаевская Конференция по координационной химии. (Тезисы докладов)*. Киев, 2003. С. 416
226. П.Н.Гапоник, М.М.Дегтярик, В.Н.Науменко, О.А.Ивашкевич. *Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2*, (1), 10 (2001)
227. P.Gütlich, A.Hauser, H.Spiering. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 2024 (1994)
228. P.Gütlich, Y.Garcia, H.A.Goodwin. *Chem. Soc. Rev.*, **29**, 419 (2000)
229. J.Jung, H.Spiering, Z.Ku, P.Gütlich. *Hyperfine Interact.*, **95**, 107 (1995)
230. J.Jeftić, A.Hauser. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 10262 (1997)
231. J.Jeftić, C.Ecolivet, A.Hauser. *High Press. Res.*, **23**, 359 (2003)
232. J.Kusz, H.Spiering, P.Gütlich. *J. Appl. Cryst.*, **37**, 589 (2004)
233. T.Buchen, D.Schollmeyer, P.Gütlich. *Inorg. Chem.*, **35**, 155 (1996)
234. P.Gütlich, A.Hauser. *Coord. Chem. Rev.*, **97**, 1 (1990)
235. L.Wiehl, H.Spiering, P.Gütlich, K.Knorr. *J. Appl. Cryst.*, **23**, 151 (1990)
236. R.Hinek, P.Gütlich, A.Hauser. *Inorg. Chem.*, **33**, 567 (1994)
237. R.Hinek, H.Spiering, P.Gütlich, A.Hauser. *Chem. – Eur. J.*, **2**, 1435 (1996)
238. M.Bokor, T.Marek, K.Süvegh, K.Tompa, A.Vértes, Z.S.Nemesh-Vetéssy, K.Burger. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **211**, 247 (1996)

239. J.Kusz, H.Spiering, P.Gütlich. *J. Appl. Crystallogr.*, **33**, 201 (2000)
240. J.Kusz, H.Spiering, P.Gütlich. *J. Appl. Crystallogr.*, **34**, 229 (2001)
241. J.Jeftić, M.Matsarski, A.Hauser, A.Goujon, E.Codjovi, J.Linarés, F.Varret. *Polyhedron*, **20**, 1599 (2001)
242. E.Dova, A.F.Stassen, R.A.J.Driessen, E.Sonneveld, K.Goubitz, R.Peschar, J.G.Haasnoot, J.Reedijk, H.Schenk. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **57**, 531 (2001)
243. J.Reedijk, J.G.Haasnoot, O.Roubeau, A.F.Stassen. *Mol. Cryst. Liquid Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, **379**, 341 (2002)
244. A.F.Stassen. Ph.D. Thesis. Leiden University, Leiden, 2002
245. Y.Moritomo, K.Kato, A.Kuriki, A.Nakamoto, N.Kojima, M.Takata, M.Sakata. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71**, 2609 (2002)
246. Y.Moritomo, K.Kato, A.Nakamoto, N.Kojima, E.Nishibori, M.Takata, M.Sakata. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71**, 1015 (2002)
247. J.Jeftić, B.Gillon, A.Goujon, Q.Nau, A.Gusakov, E.Codjovi, F.Varret. *Polyhedron*, **22**, 2155 (2003)
248. E.Dova, R.Peschar, M.Sakata, K.Kato, A.F.Stassen, H.Schenk, J.G.Haasnoot. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **60**, 528 (2004)
249. J.Kusz, P.Gütlich, H.Spiering. *Top. Curr. Chem.*, **234**, 129 (2004)
250. N.O.Moussa, G.Molnár, X.Ducros, A.Zwick, T.Tayagaki, K.Tanaka, A.Bousseksou. *Chem. Phys. Lett.*, **402**, 503 (2005)
251. A.Hauser, J.Jeftić, H.Romstedt, R.Hinek, H.Spiering. *Coord. Chem. Rev.*, **190–192**, 471 (1999)
252. A.B.Koudriavtsev, A.F.Stassen, J.G.Haasnoot, M.Grunert, P.Weinberger, W.Linert. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 3666 (2003)
253. A.B.Koudriavtsev, A.F.Stassen, J.G.Haasnoot, M.Grunert, P.Weinberger, W.Linert. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 3676 (2003)
254. J.Schweifer, P.Weinberger, K.Mereiter, M.Boca, C.Reichl, G.Wiesinger, P.J.van Koningsbruggen, H.Kooijman, M.Grunert, W.Linert. *Inorg. Chim. Acta*, **339**, 297 (2002)
255. P.J.van Koningsbruggen, Y.Garcia, H.Kooijman, A.L.Spek, J.G.Haasnoot, O.Kahn, J.Linarés, E.Codjovi, F.Varret. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 466 (2001)
256. C.M.Grunert, J.Schweifer, P.Weinberger, W.Linert, K.Mereiter, G.Hilscher, M.Muller, G.Wiesinger, P.J.van Koningsbruggen. *Inorg. Chem.*, **43**, 155 (2004)
257. P.J.van Koningsbruggen, Y.Garcia, O.Kahn, L.Fournés, H.Kooijman, A.L.Spek, J.G.Haasnoot, J.Moscovici, K.Provost, A.Michalowicz, F.Renz, P.Gütlich. *Inorg. Chem.*, **39**, 1891 (2000)
258. M.Muttenthaler, M.Bartel, P.Weinberger, G.Hilscher, W.Linert. *J. Mol. Struct.*, **741**, 159 (2005)
259. R.Bronisz. Ph.D. Thesis. University of Wrocław, Wrocław, 1999
260. P.J.van Koningsbruggen, M.Grunert, P.Weinberger. *Monatsh. Chem.*, **134**, 183 (2003)
261. P.J.van Koningsbruggen, Y.Garcia, G.Bravic, D.Chasseau, O.Kahn. *Inorg. Chim. Acta*, **326**, 101 (2001)
262. R.Bronisz. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3688 (2004)
263. R.Bronisz. *Inorg. Chim. Acta*, **357**, 396 (2004)
264. П.Н.Гапоник, В.П.Каравай, И.Е.Давшко, М.М.Дегтярик, А.Н.Богатиков. *Химия гетероцикл. соединений*, 1528 (1990)
265. П.Н.Гапоник, С.В.Войтехович, И.И.Маруда, А.А.Кулак, О.А.Ивашкевич. *Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук*, (3), 62 (2001)
266. D.O.Ivashkevich, A.S.Lyakhov, D.S.Pytleva, S.V.Voitekhovich, P.N.Gaponik. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **59**, m221 (2003)
267. П.Н.Гапоник, Т.Н.Андреева, В.Н.Науменко, О.А.Ивашкевич. *Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук*, (3), 65 (2004)
268. С.В.Войтехович, П.Н.Гапоник, О.А.Ивашкевич. *Успехи химии*, **71**, 819 (2002)
269. M.Alcamí, O.Mo, M.Yáñez. *J. Phys. Chem.*, **96**, 3022 (1992)
270. В.И.Сокол, В.В.Давыдов, Н.Ю.Меркурьева, М.А.Рябов, В.С.Сергиенко, С.А.Первушина, Ю.В.Шкляев. *Журн. неорг. химии*, **48**, 791 (2003)
271. З.Г.Алиев, Т.К.Гончаров, В.П.Грачев, В.П.Рошупкин. *Коорд. химия*, **16**, 570 (1990)
272. З.Г.Алиев, Т.К.Гончаров, В.П.Грачев, С.В.Курмаз, В.П.Рошупкин. *Коорд. химия*, **17**, 1101 (1991)
273. D.J.Chadwick, R.A.W.Johnstone, P.J.Price, M.M.Harding. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **44**, 367 (1988)
274. W.J.Evans, D.K.Drummond, L.A.Hughes. *Polyhedron*, **7**, 1693 (1988)
275. Л.Г.Лавренова, В.П.Каравай, С.В.Ларионов, В.Н.Икорский, Л.А.Шелудякова. *Журн. неорг. химии*, **33**, 2583 (1988)
276. P.N.Gaponik, S.V.Voitekhovich, A.S.Lyakhov, V.E.Matulis, O.A.Ivashkevich, M.Quesada, J.Reedijk. *Inorg. Chim. Acta*, **358**, 2549 (2005)
277. А.Ю.Жилин, М.А.Илюшин, И.В.Целинский, А.С.Козлов, Н.Е.Кузьмина. *Журн. прикл. химии*, **75**, 1885 (2002)
278. А.В.Смирнов, М.А.Илюшин, И.В.Целинский. *Журн. прикл. химии*, **77**, 798 (2004)
279. А.Ю.Жилин, М.А.Илюшин, И.В.Целинский, Ю.А.Никитина, А.С.Козлов, И.В.Шугалей. *Журн. прикл. химии*, **78**, 195 (2005)
280. D.O.Ivashkevich, A.S.Lyakhov, S.V.Voitekhovich, P.N.Gaponik. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **58**, m563 (2002)
281. H.Gallardo, E.Meyer, A.J.Bortoluzzi, F.Molin, A.S.Mangrich. *Inorg. Chim. Acta*, **357**, 505 (2004)
282. H.Gallardo, R.Magnago, A.J.Bortoluzzi. *Liq. Cryst.*, **28**, 1343 (2001)
283. H.Gallardo, I.M.Begnini, A.Neves, I.Vencato. *J. Braz. Chem. Soc.*, **11**, 274 (2000); *Chem. Abstr.*, **133**, 187154 (2000)
284. A.S.Lyakhov, P.N.Gaponik, S.V.Voitekhovich, D.O.Ivashkevich, D.S.Pytleva, L.S.Ivashkevich. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **57**, 1374 (2001)
285. S.V.Voitekhovich, P.N.Gaponik, D.S.Pytleva, A.S.Lyakhov, O.A.Ivashkevich. *Pol. J. Chem.*, **76**, 1371 (2002)
286. R.N.Pandey, R.Kumari, N.Kumar. *Asian J. Chem.*, **7**, 285 (1995); *Chem. Abstr.*, **122**, 305224 (1995)
287. E.Lodyga-Chruścińska, S.Oldziej, G.Micera, D.Sanna, L.Chruściński, J.Olczak, J.Zabrocki. *J. Inorg. Biochem.*, **98**, 447 (2004)
288. E.Lodyga-Chruścińska, E.Brzezinska-Blaszczyk, G.Micera, D.Sanna, H.Kozłowski, J.Olczak, J.Zabrocki, A.K.Olejnik. *J. Inorg. Biochem.*, **78**, 283 (2000)
289. E.Lodyga-Chruścińska, G.Micera, D.Sanna, J.Olczak, J.Zabrocki, H.Kozłowski, L.Chruściński. *J. Inorg. Biochem.*, **76**, 1 (1999)
290. E.Lodyga-Chruścińska, G.Micera, D.Sanna, J.Olczak, J.Zabrocki. *Polyhedron*, **20**, 1915 (2001)
291. R.W.Saalfank, U.Wirth. *Chem. Ber.*, **122**, 969 (1989)
292. R.W.Saalfank, O.Struck, M.G.Davidson, R.Snaith. *Chem. Ber.*, **127**, 2489 (1994)
293. R.W.Saalfank, C.-J.Lurz, K.Schobert, O.Struck, E.Bill, A.X.Trautwein. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, 1494 (1991)
294. R.W.Saalfank, S.Reih, M.Hug. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 6033 (1993)
295. R.W.Saalfank, R.Harbig, O.Struck, F.Hampel, E.-M.Peters, H.G.Schnering. *Z. Naturforsch., B*, **52**, 125 (1997)
296. R.W.Saalfank, R.Harbig, O.Struck, E.-M.Peters, K.Peters, H.G.Schnering. *Z. Naturforsch., B*, **51**, 399 (1996)
297. R.W.Saalfank, O.Struck, K.Nunn, C.-J.Lurz, R.Harbig, K.Peters, H.G.von Schnering, E.Bill, A.X.Trautwein. *Chem. Ber.*, **125**, 2331 (1992)
298. R.W.Saalfank, K.Schobert, S.Trummer, A.Wolski. *Z. Naturforsch., B*, **50**, 642 (1995)
299. R.W.Saalfank, R.Harbig, J.Nachtrab, W.Bauer, K.-P.Zeller, D.Stalke, M.Teichert. *Chem. – Eur. J.*, **2**, 1363 (1996)
300. R.W.Saalfank, S.Trummer, U.Reimann, M.M.Chowdhry, F.Hampel, O.Waldmann. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 3492 (2000)
301. R.W.Saalfank, U.Reimann, F.Hampel, C.Göbel, R.Herbst-Irmer. *Z. Naturforsch., B*, **58**, 22 (2003)
302. R.Koch, O.Waldmann, P.Müller, U.Reimann, R.W.Saalfank. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **67**, 094407/1 (2003)
303. R.W.Saalfank, N.Löw, S.Trummer, G.M.Sheldrick, M.Teichert, D.Stalke. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 559 (1998)
304. C.Stadler, J.Daub, J.Köhler, R.W.Saalfank, V.Coropceanu, V.Schünemann, C.Oder, A.X.Trautwein, S.F.Parker, M.Poyraz, T.Inomata, R.D.Cannon. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3373 (2001)
305. A.S.Lyakhov, P.N.Gaponik, D.S.Pytleva, S.V.Voitekhovich, L.S.Ivashkevich. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **60**, m421 (2004)
306. А.Г.Маянц, В.С.Клименко, В.В.Ерина, П.Г.Пыресева, С.С.Гордейчук, В.Н.Лейбзон, В.С.Кузьмин, Ю.Н.Бурцев. *Химия гетероцикл. соединений*, 1067 (1991)
307. V.I.Minkin, A.D.Garnovskii, J.Elguero, A.R.Katritzky, O.V.Denisko. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **76**, 157 (2000)

308. R.N.Pandey, M.Ranjan, B.Singh. *Orient. J. Chem.*, **9**, 308 (1993); *Chem. Abstr.*, **121**, 314409 (1994)
309. R.N.Pandey, L.M.Roy Choudhary, P.Sharma, A.N.Sahay, R.N.Sharma. *Indian J. Chem., Sect. A*, **32**, 450 (1993)
310. R.Singh, S.K.Dikshit. *Polyhedron*, **12**, 759 (1993)
311. A.Syamal. *Indian J. Chem., Sect. A*, **34**, 928 (1995)
312. H.Nöth, W.Beck, K.Burger. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 93 (1998)
313. U.Abram, J.Mack, K.Ortner, M.Müller. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1011 (1998)
314. E.S.Lang, M.Dahmer, U.Abram. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **55**, 854 (1999)
315. K.C.Molloy, M.F.Mahon, M.C.Barret. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **55**, 555 (1999)
316. B.Pergolese, A.Bigotto. *J. Raman Spectrosc.*, **33**, 646 (2002)
317. I.G.Santos, A.Hagenbach, U.Abram. *Dalton Trans.*, 677 (2004)
318. U.Abram, J.R.Dilworth. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **625**, 609 (1999)
319. D.M.Ball, C.Buda, A.M.Gillespie, D.P.White, T.R.Cundari. *Inorg. Chem.*, **41**, 152 (2002)
320. O.A.Rakova, N.A.Sanina, S.M.Aldoshin, N.V.Goncharova, G.V.Shilov, Y.M.Shulga, N.S.Ovanesyan. *Inorg. Chem. Commun.*, **6**, 145 (2003)
321. C.V.R.de Moura, A.P.G.de Sousa, R.M.Silva, A.Abras, M.Hörner, A.J.Bortoluzzi, C.A.L.Filgueiras, J.L.Wardell. *Polyhedron*, **18**, 2961 (1999)
322. R.J.Deeth, K.C.Molloy, M.F.Mahon, S.Whittaker. *J. Organomet. Chem.*, **430**, 25 (1992)
323. R.Cea-Olivares, O.Jiménez-Sandoval, G.Espinosa-Pérez, C.Silvestru. *Polyhedron*, **13**, 2809 (1994)
324. J.Bravo, M.B.Cordero, J.S.Casas, A.Sánchez, J.Sordo, E.E.Castellano, J.Zukerman-Schpector. *J. Organomet. Chem.*, **482**, 147 (1994)
325. O.Jiménez-Sandoval, R.Cea-Olivares, S.Hernández-Ortega. *Polyhedron*, **16**, 4129 (1997)
326. R.Cea-Olivares, O.Jiménez-Sandoval, G.Espinosa-Pérez, C.Silvestru. *J. Organomet. Chem.*, **484**, 33 (1994)
327. C.Ma, J.Sun. *Polyhedron*, **23**, 1547 (2004)
328. J.Bravo, M.B.Cordero, J.S.Casas, M.V.Castano, A.Sanchez, J.Sordo. *J. Organomet. Chem.*, **513**, 63 (1996)
329. S.Bhandari, M.F.Mahon, J.G.McGinley, K.C.Molloy, C.E.E.Roper. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3425 (1998)
330. M.Barret, S.Bhandari, M.F.Mahon, K.C.Molloy. *J. Organomet. Chem.*, **587**, 101 (1999)
331. F.Thuncke, D.Schulze, R.Borsdorf. *Z. Chem.*, **30**, 444 (1990)
332. M.Hernández-Arganis, R.A.Toscano, M.Moya-Cabrera, V.García-Montalvo, R.Cea-Olivares. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **630**, 1627 (2004)
333. O.Jiménez-Sandoval, R.Cea-Olivares, S.Hernández-Ortega, I.Silaghi-Dumitrescu. *Heteroat. Chem.*, **8**, 351 (1997)
334. J.-M.Philias, B.Marsan. *Electrochim. Acta*, **44**, 2351 (1999)
335. R.Cea-Olivares, O.Jiménez-Sandoval, S.Hernández-Ortega, M.Sanchez. *Heteroat. Chem.*, **6**, 89 (1995)
336. Y.-J.Kim, J.-T.Han, S.Kang, W.S.Han, S.W.Lee. *Dalton Trans.*, 3357 (2003)
337. Y.-J.Kim, X.Chang, J.-T.Han, M.S.Lim, S.W.Lee. *Dalton Trans.*, 3699 (2004)
338. Y.-L.Wang, R.Cao, W.-H.Bi. *Polyhedron*, **24**, 585 (2005)
339. C.Janiak, L.Esser. *Z. Naturforsch., B*, **48**, 394 (1993)
340. C.Janiak, T.G.Scharmann, J.C.Green, R.P.G.Parkin, M.J.Kolm, E.Riedel, W.Mickler, J.Elguero, R.M.Claramunt, D.Sanz. *Chem. – Eur. J.*, **2**, 992 (1996)
341. C.Janiak. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 545 (1994)
342. C.Janiak, T.G.Scharmann, W.Günther, F.Girsdies, H.Helming, W.Hinrichs, D.Lentz. *Chem. – Eur. J.*, **1**, 637 (1995)
343. C.Janiak, T.G.Scharmann, K.-W.Brzezinka, P.Reich. *Chem. Ber.*, **128**, 323 (1995)
344. F.A.Banbury, M.G.Davidson, A.Martin, P.R.Raithby, R.Snaith, K.L.Verhorevoort, D.S.Wright. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1152 (1992)
345. А.М.Чураков, С.Л.Иоффе, В.С.Кузьмин, Ю.А.Стреленко, Ю.Т.Стручков, В.А.Тартаковский. *Химия гетероцикл. соединений*, 1666 (1988)
346. О.А.Лукьянов, Н.И.Шлыкова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2540 (1987)
347. В.В.Семенов, Б.И.Уграк, С.А.Шевелев, М.И.Канищев, А.Т.Барышников, А.А.Файнзильберг. *Журн. орг. химии*, **26**, 1827 (1990)
348. A.Schmidpeter, G.Jochem. *Z. Naturforsch., B*, **48**, 93 (1993)
349. С.А.Громова, М.И.Бармин, И.Б.Караулова, А.Н.Гребенкин, В.В.Мельников. *Журн. орг. химии*, **34**, 1094 (1998)
350. D.E.Chavez, M.A.Hickey. *J. Heterocycl. Chem.*, **35**, 1329 (1998)
351. Пат. 04154787 Япония; *Chem. Abstr.*, **117**, 212223 (1992)
352. Пат. 04182488 Япония; *Chem. Abstr.*, **118**, 233760 (1993)
353. M.Uher, D.Berke. *Chem. Pap.*, **53**, 215 (1999)
354. В.Н.Яровенко, И.В.Заварзин, М.М.Краюшкин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2159 (1991)
355. Пат. 9109036 Всемирный; *Chem. Abstr.*, **115**, 231984 (1991)
356. Пат. 5043439 США; *Chem. Abstr.*, **116**, 41192 (1992)
357. Пат. 9118889 Всемирный; *Chem. Abstr.*, **116**, 174152 (1992)
358. Пат. 0481511 Европа; *Chem. Abstr.*, **117**, 90042 (1992)
359. J.Kant, J.A.Roth, C.E.Fuller, D.G.Walker, D.A.Benigni, V.Farina. *J. Org. Chem.*, **59**, 4956 (1994)
360. Пат. 5494925 США; *Chem. Abstr.*, **124**, 343311 (1996)
361. I.Heinze-Krauss, P.Angehrn, R.L.Charnas, K.Gubernator, E.-M.Gutknecht, C.Hubschwerlen, M.Kania, C.Oefner, M.G.P.Page, S.Sogabe, J.-L.Specklin, F.Winkler. *J. Med. Chem.*, **41**, 3961 (1998)
362. Пат. 1212963 Китай; *Chem. Abstr.*, **132**, 279221 (2000)
363. F.De Angelis, G.Attorrese, G.Cavicchio, S.Ciampa, A.Di Tullio, D.Fattori, R.Nicoletti, E.Domenici. *Eur. J. Org. Chem.*, 3075 (2001)
364. A.Hrabálek, L.Puš, V.Baránek, J.Kuneš, K.Palát. *Химия гетероцикл. соединений*, 204 (2002)
365. Пат. 2004168775 Япония; *Chem. Abstr.*, **141**, 38478 (2004)
366. A.Hammerl, T.M.Klapötke, H.Nöth, M.Warchhold, G.Holl, M.Kaiser. *Inorg. Chem.*, **40**, 3570 (2001)
367. H.-G.Ang, W.Fraenk, K.Karaghiosoff, T.M.Klapötke, H.Nöth, J.Sprott, M.Suter, M.Vogt, M.Warchhold. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 2901 (2002)
368. Пат. 1162198 Европа; *Chem. Abstr.*, **136**, 20077 (2002)
369. A.K.Gupta, C.Y.Rim, C.H.Oh. *Synlett*, 2227 (2004)
370. A.K.Gupta, C.H.Song, C.H.Oh. *Tetrahedron Lett.*, **45**, 4113 (2004)
371. М.А.Илюшин, И.В.Целинский, А.В.Чернай. *Рос. хим. журн.*, **41** (4), 81 (1997)
372. Пат. 10221044 Германия; *Chem. Abstr.*, **137**, 372230 (2002)
373. Пат. 6214139 США; *Chem. Abstr.*, **134**, 282929 (2001)
374. T.Matsuzawa, M.Itoh, M.Arai, M.Tamura. In *Proceedings of the 22nd International Pyrotechnics Seminar*. Fort Collins, CO, 1996. P. 317; *Chem. Abstr.*, **125**, 172453 (1996)
375. Пат. 536916 Европа; *Chem. Abstr.*, **119**, 75831 (1993)
376. Пат. 519485 Европа; *Chem. Abstr.*, **118**, 84038 (1993)
377. Пат. 5514230 США; *Chem. Abstr.*, **125**, 14673 (1996)
378. Пат. 19505568 Германия; *Chem. Abstr.*, **125**, 225967 (1996)
379. Пат. 9954270 Всемирный; *Chem. Abstr.*, **131**, 312223 (1999)
380. Пат. 9518765 Всемирный; *Chem. Abstr.*, **123**, 203869 (1995)
381. Пат. 11279164 Япония; *Chem. Abstr.*, **131**, 259581 (1999)
382. Пат. 2000302769 Япония; *Chem. Abstr.*, **133**, 321887 (2000)
383. Пат. 0680492 Япония; *Chem. Abstr.*, **121**, 234057 (1994)
384. Пат. 11256165 Япония; *Chem. Abstr.*, **131**, 245238 (1999)
385. Пат. 2002137875 США; *Chem. Abstr.*, **137**, 249893 (2002)
386. Пат. 1422261 Европа; *Chem. Abstr.*, **140**, 424428 (2004)
387. Пат. 161858 Япония; *Chem. Abstr.*, **141**, 8422 (2004)
388. Пат. 4138182 Германия; *Chem. Abstr.*, **117**, 235139 (1992)
389. Пат. 5346927 США; *Chem. Abstr.*, **121**, 302702 (1994)
390. Пат. 0572178 Европа; *Chem. Abstr.*, **120**, 149034 (1994)
391. E.S.Brandt. *Appl. Spectrosc.*, **47**, 85 (1993)
392. O.V.Mikhailov. *J. Imaging Sci. Technol.*, **38**, 234 (1994)
393. T.A.Smith, J.G.De Witt, B.Hedman, K.Hodgson. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3836 (1994)
394. B.Sägmüller, P.Freunscht, S.Schneider. *J. Mol. Struct.*, **482–483**, 231 (1999)
395. X.-H.Liu, Y.Li, D.-Y.Huang. *Guangxue Xue Yu Guang Huaxue*, **19**, 274 (2001); *Chem. Abstr.*, **136**, 222313 (2002)
396. Пат. 5543281 США; *Chem. Abstr.*, **125**, 234290 (1996)

397. Пат. 08054724 Япония; *Chem. Abstr.*, **125**, 99936 (1996)
398. Пат. 2001075214 Япония; *Chem. Abstr.*, **134**, 259138 (2001)
399. Пат. 1113316 Европа; *Chem. Abstr.*, **135**, 84229 (2001)
400. X.R.Ye, X.Q.Xin, J.J.Zhu, Z.L.Xue. *Appl. Surf. Sci.*, **135**, 307 (1998)
401. S.Chen, S.Ji, X.Ren. *Ganguang Kexue Ya Kuang Huaxue*, **11**, 209 (1993); *Chem. Abstr.*, **121**, 46366 (1994)
402. E.Szöcs, I.Bakó, T.Kosztolányi, I. Bertóti, E. Kálmán. *Electrochim. Acta*, **49**, 1371 (2004)
403. X.R.Ye, X.Q.Xin, F.B.Xin. *J. Appl. Electrochem.*, **27**, 659 (1997)
404. E.Szöcs, G.Vastag, A.Shaban, G.Konczos, E.Kálmán. *J. Appl. Electrochem.*, **29**, 1339 (1999)
405. J.Telegdi, A.Shaban, E.Kálmán. *Electrochim. Acta*, **45**, 3639 (2000)
406. G.Brunoro, A.Frignani, A.Colledan, C.Chiavari. *Corros. Sci.*, **45**, 2219 (2003)
407. E.Szöcs, G.Vastag, A.Shabana, E.Kálmán. *Corros. Sci.*, **47**, 893 (2005)
408. H.Essoufi, S.Kertit, B.Hammouti, M.Benkaddour. *Bull. Electrochem.*, **16**, 205 (2000)
409. S.Kertit, B.Hammouti. *Appl. Surf. Sci.*, **93**, 59 (1996)
410. N.Rajendran, S.Rajeswari. *Anti-Corros. Methods Mater.*, **42**, 13 (1995)
411. K.S.Kumar, R.S.Danadurai. *Bull. Electrochem.*, **13**, 99 (1997)
412. S.Kertit, K.Bekkouch, B.Hammouti. *Rev. Metall./Cah. Inf. Tech.*, **95**, 251 (1998); *Chem. Abstr.*, **128**, 310992 (1998)
413. F.Bensajjay, S.Alehyen, M.El Achouri, S.Kertit. *Anti-Corros. Methods Mater.*, **50**, 402 (2003)
414. G.Chen, Z.Yang, C.Zheng. *Fudan Xuebao, Ziran Kexueban*, **35**, 295 (1996); *Chem. Abstr.*, **126**, 147046 (1997)
415. S.Kertit, B.Hammouti, M.Benkaddour. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, **95**, 2070 (1998)
416. F.Chaouket, S.Kertit, B.Hammouti, K.Elacemi. *Bull. Electrochem.*, **17**, 311 (2001)
417. Пат. 4873139 США; *Chem. Abstr.*, **112**, 103540 (1990)
418. L.-K.Cai, D.-S.Zhang, H.-F.Zhu, H.Zhao. *Huadong Ligong Daxue Xuebao*, **28**, 263 (2002); *Chem. Abstr.*, **137**, 314258 (2002)
419. J.L.Fang, N.J.Wu. *Plat. Surf. Finish.*, **77**, 54 (1990)
420. H.Keping, L.Qin, Y.Xiangrong, F.Jingli. *Surf. Coat. Technol.*, **99**, 326 (1998)
421. И.В.Царенко, А.В.Макаревич, В.С.Поплавский, В.А.Островский. *Защита металлов*, **31**, 356 (1995)
422. F.Zucchi, G.Trabanelli, M.Fonsati. *Corros. Sci.*, **38**, 2019 (1996)
423. I.V.Tsarenko, A.V.Makarevich, D.A.Orekhov. *Bioprocess Eng.*, **19**, 469 (1998)
424. Пат. 200247583 Япония; *Chem. Abstr.*, **136**, 171139 (2002)
425. Пат. 1179973 Европа; *Chem. Abstr.*, **136**, 176747 (2002)
426. Пат. 10066028 Германия; *Chem. Abstr.*, **136**, 266657 (2002)
427. Пат. 2002141666 Япония; *Chem. Abstr.*, **136**, 378405 (2002)
428. Пат. 2002136985 США; *Chem. Abstr.*, **137**, 255398 (2002)
429. Пат. 200253984 Япония; *Chem. Abstr.*, **136**, 171146 (2002)
430. Пат. 1253813 Европа; *Chem. Abstr.*, **137**, 331886 (2002)
431. T.Uchihara, T.Kamiya, S.Maedomari, M.Ganeko, S.Kinjo, Y.Tamaki, A.Kinjo. *J. Photochem. Photobiol. A*, **130**, 63 (2000)
432. X.R.Ye, X.Q.Xin, H.N.Zhou. *Plat. Surf. Finish.*, **83**, 142 (1996)
433. S.Kapoor. *Langmuir*, **14**, 1021 (1998)
434. F.He, M.-L.Tong, X.-L.Yu, X.-M.Chen. *Inorg. Chem.*, **44**, 559 (2005)
435. C.Ge, H.Liang, F.Pan, J.Lihua. *Huaxue Fence*, **38**, 418 (2002); *Chem. Abstr.*, **138**, 313484 (2003)
436. H.Liang, C.Ge, F.Pan. *Yeyen Fenxi*, **21**, 28 (2001); *Chem. Abstr.*, **136**, 30921 (2002)
437. O.Hernández, A.I.Jiménez, F.Jiménez, J.J.Arias, J.Havel. *Talanta*, **41**, 775 (1994)
438. J.C.Moreira, A.G.Fogg. *Port. Electrochim. Acta*, **7**, 673 (1989); *Chem. Abstr.*, **113**, 183881 (1990)
439. М.М.Дегтярик, П.Н.Гапоник, В.А.Островский. В кн. *Новые технологии рециклинга вторичных ресурсов. (Материалы Международной научно-технической конференции)*. Минск, 2001. С. 36
440. P.M.van Berkel, W.L.Driessen, J.Reedijk, D.C.Sherington, A.Zitsmanis. *React. Funct. Polym.*, **27**, 15 (1995)
441. С.В.Бельтюкова, Т.Б.Кравченко, Г.М.Баламцарашвили, А.С.Роска. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **33** (7), 25 (1990)
442. Пат. 2406 Беларусь; *Официальный бюлл.*, (3), (1998)
443. А.В.Игрунова, Н.В.Сиротинкин, М.В.Успенская. *Журн. прикл. химии*, **74**, 793 (2001)
444. А.В.Игрунова, Н.В.Сиротинкин, М.В.Успенская. *Журн. прикл. химии*, **74**, 1170 (2001)
445. М.М.Кабакова, М.В.Успенская, Н.В.Сиротинкин, Е.В.Санатин. *Журн. прикл. химии*, **76**, 1210 (2003)
446. В.Н.Кижняев, Т.Л.Петрова, А.И.Смирнов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **43**, 883 (2001)
447. P.Johansson, H.Nilsson, P.Jacobsson, M.Armand. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 895 (2004)
448. B.Marsan, M.Malservisi. *Electrochim. Acta*, **37**, 1645 (1992)
449. J.Shi, M.Malservisi, B.Marsan. *Electrochim. Acta*, **40**, 2425 (1995)
450. J.-M.Philias, B.Marsan. *Electrochim. Acta*, **44**, 2915 (1999)
451. I.Renard, H.Li, B.Marsan. *Electrochim. Acta*, **48**, 831 (2003)
452. A.Sano, M.Ishihara. *Heterocycles*, **48**, 775 (1998)
453. J.R.Anaconda, P.Alvarez. *Transit. Met. Chem.*, **27**, 856 (2002)
454. Z.H.Chohan, C.T.Supuran, A.Scozzafava. *J. Enzyme Inhibit. Med. Chem.*, **19**, 79 (2004); *Chem. Abstr.*, **141**, 292103 (2004)
455. A.H.Osman, A.A.M.Aly, N.Abo El-Maali, G.A.A.Al-Hazmi. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32**, 1289 (2002)
456. A.H.Osman, N.Abo El-Maali, A.A.M.Aly, G.A.A.Al-Hazmi. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32**, 763 (2002)
457. A.A.M.Aly, A.H.Osman, N.Abo El-Maali, G.A.A.Al-Hazmi. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **75**, 159 (2004)
458. A.A.Bekhit, O.A.El-Sayed, T.A.K.Al-Allaf, H.Y.Aboul-Enein, M.Kunhi, S.M.Pulicat, K.Al-Hussain, F.Al-Khodairy, J.Arif. *Eur. J. Med. Chem.*, **39**, 499 (2004)
459. В.Н.Кижняев, Л.И.Верещагин. *Успехи химии*, **72**, 159 (2003)
460. Пат. 19923317 Германия; *Chem. Abstr.*, **133**, 350351 (2000)
461. S.Aime, G.Cravatto, S.G.Crich, G.B.Giovenzana, M.Ferrari, G.Palmisano, M.Sisti. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 783 (2002)
462. X.-S.Wang, Y.-Z.Tang, X.-F.Huang, Z.-R.Qu, C.-M.Che, P.W.H.Chan, R.-G.Xiong. *Inorg. Chem.*, **44**, 5278 (2005)
463. S.-J.Yeh, M.-F.Wei, C.-T.Chen, Y.-H.Song, Y.Chi, M.-H.Ho, S.-F.Hsu, C.H.Chen. *Adv. Mater.*, **17**, 285 (2005)
464. Пат. 2003064726 Всемирный; *Chem. Abstr.*, **139**, 139987 (2003)

METAL DERIVATIVES OF TETRAZOLES

P.N.Gaponik, S.V.Voitekhovich, O.A.Ivashkevich

*Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University
14, Ul. Leningradskaya, 220050 Minsk, Belarus, Fax +37(517)226-4696*

Published data on the synthesis, structure, properties and applications of tetrazole metal derivatives are generalised and described systematically. Compounds based on the anionic and neutral tetrazole forms, C- and N-mono- and C,N-disubstituted tetrazoles are considered.

Bibliography — 464 references.

Received 6th September 2005