

Комплексы металлов с полифункциональными лигандами на основе бисгидразонов дикарбонильных соединений

Л.Д.Попов, А.Н.Морозов, И.Н.Щербаков, Ю.П.Туполова, В.В.Луков, В.А.Коган

Южный Федеральный университет, Химический факультет
344090 Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7, факс(863)264–8817

Обобщены и систематизированы данные по комплексным соединениям металлов с бисгидразонами, полученными на основе различных классов дикарбонильных соединений. Рассмотрены строение и комплексообразующая способность бисгидразонов и проанализированы факторы, влияющие на строение металлокомплексов. Обсуждена взаимосвязь между строением и физико-химическими свойствами описанных соединений.
Библиография — 240 ссылок.

Оглавление

I. Введение	697
II. Бисгидразоны на основе α -, β - и γ -дикарбонильных соединений и их комплексы с металлами	698
III. Бисгидразоны на основе дикарбонильных производных гетероциклов и их комплексообразующая способность	700
IV. Комплексы металлов с бисгидразонами 2,6-диформил-4- <i>R</i> -фенолов, -тиофенолов и -анилинов	704
V. Металлокомплексы с бисгидразонами на основе дикарбонильных производных металлоценов	707
VI. Заключение	709

Л.Д.Попов. Кандидат химических наук, ведущий инженер кафедры физической и коллоидной химии химического факультета ЮФУ. Телефон: (863)297–5148, e-mail: ldporov@mail.ru

Область научных интересов: синтез и исследование органических и координационных соединений, фотохимия, медицинская химия.

А.Н.Морозов. Кандидат химических наук, старший преподаватель той же кафедры. Телефон: (863)297–5148, e-mail: mrzv_61@mail.ru

Область научных интересов: синтез и исследования металло-органических и координационных соединений, химия металло-ценов и их комплексов.

И.Н.Щербаков. Старший преподаватель той же кафедры. Телефон: (863)297–5148, e-mail: shcherbakov@chimfak.rsu.ru

Область научных интересов: прикладная квантовая химия.

Ю.П.Туполова. Кандидат химических наук, старший преподаватель той же кафедры. Телефон: (863)297–5148, e-mail: tup_u@mail.ru

Область научных интересов: синтез и исследование лигандных систем и координационных соединений переходных металлов.

В.В.Луков. Доктор химических наук, профессор той же кафедры. Телефон: (863)297–5148, e-mail: vlukov@mail.ru

Область научных интересов: координационная химия, магнето-химия би- и полиядерных соединений.

В.А.Коган. Доктор химических наук, профессор, заведующий той же кафедрой. Телефон: (863)297–5148, e-mail: kogva@mail.ru
Область научных интересов: магнетохимия и спектроскопия координационных соединений переходных металлов, взаимосвязь строения и физико-химических свойств координационных соединений, нанохимия.

I. Введение

Гидразоны — продукты конденсации производных гидразина и карбонильных соединений, содержащие ациклическую группировку $>C=N-N<$. Гидразоны и их производные давно привлекают внимание исследователей благодаря их высокой комплексообразующей способности. В зависимости от различных факторов (природы гидразона и металла, условий протекания реакции, соотношения компонентов и др.) гидразоны образуют с металлами или моно-, или полиядерные координационные соединения. Эти комплексы находят широкое применение в различных областях науки и техники: в гомогенном катализе; в бионеорганической химии (как модели металлоферментов и активаторов кислорода); в магнетохимии (для исследования обменных взаимодействий и создания новых магнитоактивных материалов); в медицинской химии и агрохимии; в материаловедении (для получения материалов с заранее заданными свойствами).

Начало исследований комплексообразующей способности гидразонов было связано с их широким использованием в аналитической химии в качестве эффективных экстрагентов, хромогенных агентов, селективных сенсоров, а также в электрохимии при исследовании процессов коррозии, для формирования различных металлических покрытий. В последнее время комплексы металлов с гидразонами нашли применение в супрамолекулярной химии, что связано с образованием ими в кристаллическом состоянии супрамолекулярных архитектур. Это открывает возможности для целенаправленного дизайна структур с прогнозируемыми свойствами.

В теоретическом плане гидразоны и их металлокомплексы представляют интерес для изучения различных тауто-

Дата поступления 11 февраля 2009 г.

мерных (изомерных) форм и их взаимных превращений; для установления корреляций «структура–свойство»; для установления механизмов реакций комплексообразования, а также для изучения различных аспектов реакционной способности металлокомплексов.

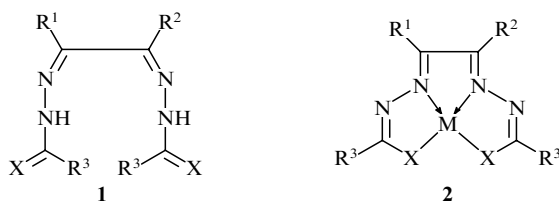
К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по полифункциональным основаниям Шиффа и моногидразонам, а также комплексам на их основе, который обобщен в ряде обзоров и монографий (см., например,^{1–7}), вместе с тем обзорные статьи по комплексным соединениям на основе бисгидразонов в мировой литературе отсутствуют. Некоторые сведения об этих соединениях содержатся в монографиях^{6,7} и обзорах^{4,5,8–12}, однако они носят разрозненный характер.

В настоящем обзоре впервые проведено обобщение литературных данных по координационным соединениям бисгидразонов, бис(семикарбазонов) и бис(тиосемикарбазонов) дикарбонильных соединений, опубликованных главным образом за последние двадцать лет. Основное внимание уделено производным, содержащим в качестве заместителей функциональные группировки, которые способны участвовать в комплексообразовании, поскольку такие структуры представляют наибольший интерес как возможные лиганды. В него не вошли металлокомплексы с так называемыми «обратными» бисгидразонами. Такие гидразоны являются продуктами конденсации монокарбонильных и дигидразино-вых производных — дигидразидов дикарбоновых кислот или карбо(тиокарбо)гидразида. По этому классу соединений также накоплен большой материал, обобщение которого может стать темой отдельного обзора.

Мы не ставили перед собой задачу детально осветить все без исключения аспекты координационной химии бисгидразонов, а попытались отразить общее состояние исследований в этой области координационной химии. В настоящем обзоре комплексы металлов с бисгидразонами рассматриваются в порядке усложнения их строения.

II. Бисгидразоны на основе α -, β - и γ -дикарбонильных соединений и их комплексы с металлами

Бисгидразоны **1** — продукты конденсации симметричных или несимметричных производных α -дикетонных (глиоксаля, диацетила, дибензоила) и гидразидов, взятых в соотношении 1:2, — являются наиболее простыми комплексообразующими полифункциональными системами, содержащими бисгидразоновые группировки.



X = O, S, NR; R¹, R² = H, Me, Ph, Het; R³ = Ar, Alk;
M = Ni, Cu, Co, Zn, Cd, Pt и др.

Бисгидразоны типа **1** обычно имеют цепочечное строение, но иногда, как в случае бис(тиобензоилгидразона) диацетила — циклическое.^{6,7}

При взаимодействии с ионами металлов бисгидразоны **1** образуют мооядерные комплексы **2**, содержащие три сочлененных пятичленных металлацикла. В этих комплексах бисгидразоны **1** обычно выступают в качестве тетраденатных хелатирующих систем. В табл. 1 приведены комплексы

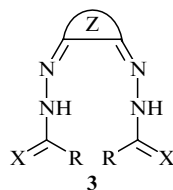
металлов **2**, строение которых было изучено с помощью метода РСА и других физико-химических методов (ИК-спектроскопии, ЯМР, ЭПР). В некоторых случаях возможно образование димерных металлохелатов за счет дополнительной координации атомом металла атомов серы тиосемикарбазидных фрагментов^{15–17,24,37} или за счет образования водородных связей между мооядерными комплексами с формированием супрамолекулярных структур.¹⁵

Из анализа литературных данных следует, что металлохелаты **2** имеют сходное строение: лиганды в комплексах находятся в енольной дважды депротонированной форме. Металлациклы в подавляющем большинстве комплексов **2** имеют плоское строение с незначительными отклонениями. Например, комплекс Ni(II) с бис(*n*-метоксibenзоилгидразоном) диацетила имеет мооядерное строение¹⁴ с *цис*-расположением донорных атомов азота и кислорода. Координационный узел MN₂O₂ представляет собой почти плоский квадрат. О плоском строении координационного узла свидетельствуют диамагнетизм комплекса и полоса d–d-перехода в области 580 нм в УФ-спектрах. Длины связей M–O и M–N равны 1.894 и 1.795 Å соответственно и близки к длинам этих связей в аналогичных металлокомплексах.

В отличие от рассмотренного комплекса Ni(II), комплексы Cu(II) типа **2** парамагнитны;^{11,27} величины магнитных моментов лежат в области «нормальных» значений (1.75–1.9 μ_B) и практически не изменяются при снижении температуры вплоть до 77.4 К, что говорит о мооядерном строении комплексов меди. Спектры ЭПР комплексов меди **2** с X = O при 110 К типичны для комплексов с аксиальной симметрией ($g_{\parallel} \approx 2.11$, $g_{\perp} \approx 2.02$, $A_{\parallel} \approx 185–193$ Гс) и состоят из четырех линий различной интенсивности и ширины. В растворах наблюдается дополнительная сверхтонкая структура (ДСТС) из пяти линий, что свидетельствует о координации двух азометиновых атомов азота металлом, а величина *g*-фактора — об их *цис*-расположении относительно друг друга. При замене атома кислорода на серу *g*-фактор уменьшается, а константы СТС и ДСТС увеличиваются, что обусловлено, вероятно, увеличением степени ковалентности связи S–Cu по сравнению со связью O–Cu. В работе¹⁵ изучено влияние заместителей R¹ и R² на структуру и свойства комплексов меди(II) с бис(тиосемикарбазоном). Показано, что введение заместителей приводит к увеличению длины связи C–C, что способствует вхождению металла в полость лиганда и упрочнению связей Cu–S.

Комплексы Zn(II) и Cd(II), как правило, имеют октаэдрическое строение хелатного узла за счет дополнительной координации атомом металла молекул растворителя или ацидолигандов,^{34,38,39} а для комплексов редкоземельных элементов характерно увеличение координационного числа вплоть до одиннадцати.⁴⁴ Комплексы, содержащие ацидолиганды, являются неэлектролитами, что указывает на внутрисферный характер связывания этих лигандов с металлом.

Циклические 1,2-дикетоны (бензохинон, аценафтенхинон, фенантренхинон) при взаимодействии с гидразидом также образуют бисгидразоны по обоим карбонильным группам (соединения **3**).



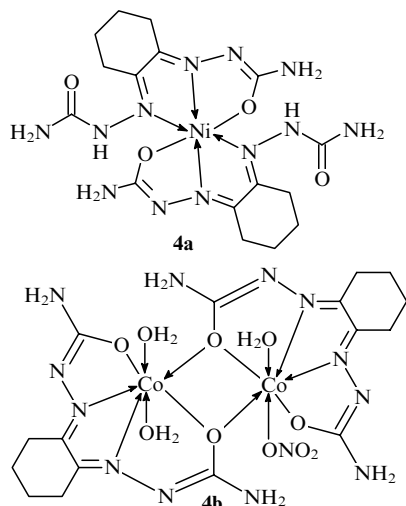
Z = Ar, Naph, Antryl.

Таблица 1. Комплексы металлов 2 с бисгидразоновыми лигандами типа 1, для которых определена структура.

M(II)	X	R ¹	R ²	R ³	Ссылки	M(II)	X	R ¹	R ²	R ³	Ссылки			
Ni	O	Me	Me	Ph	13	Cu	S	Ph	Ph		31			
	O	Me	Me	C ₆ H ₄ OMe- <i>p</i>	14		S	Et	Et		32			
	S	Me	Me	NHMe	15			S	Et	Et		32		
	S	Me	Me	Ph	16				S	2-Py	2-Py		33	
	S	Me	Me	Bn	17					S	2-Py	2-Py		33
	S	Me	Me	NPhMe	18			S			2-Py	2-Py	NEt ₂	33
	S	H	Ph	NEt ₂	19, 20				Zn		S	H	CHMe(OEt)	NH ₂
	S	Me	H	NEt ₂	21					S	Me	Me	SMe	35, 36
	S	Me	H	NHMe	21			S		H	H	SMe	37	
	S	Me	Me	Bn	22			S		H	Ph		38	
	S	2-Py	2-Py		23	Cd	S	H	Ph		38			
	S	2-Py	2-Py		23, 24		Cu	S	Ph	Ph	NH ₂	39		
	S	2-Py	2-Py	NEt ₂	23			Pd	S	H	Ph	NEt ₂	19	
	S	2-Py	2-Py	NPr ₂	23				Co ^a	O	Me	Me	C ₆ H ₄ OMe- <i>p</i>	40
NH	Ph	Ph	SEt	25	Pt	S				H	Ph		38	
Cu	S	H	H	NH ₂		15			S	2-Py	2-Py	NPr ₂	41	
	S	H	H	NHMe		15		UO ₂		S	Me	Me	Ph	42
	S	Me	H	NH ₂		15				S	H	CHMe(OEt)	NH ₂	43
	S	Me	Me	NHMe	15, 26	Nd ^a				O	Ph	Ph	NH ₂	44
	S	Me	Me	NMe ₂	15				S	Me	Me	CHMe(OEt)	NH ₂	43
	S	Me	Et	NH ₂	15	S		2-Py		2-Py	NPr ₂	41		
	S	Et	Et	NH ₂	15		S	2-Py		2-Py	NPr ₂	41		
	S	Ph	Ph	NH ₂	27, 28			S		2-Py	2-Py	NPr ₂	41	
	S	H	CHMe(OEt)	NH ₂	29, 30					S	2-Py	2-Py	NPr ₂	41
	S	H	Ph	NEt ₂	19	S					2-Py	2-Py	NPr ₂	41
S	Me	Ph		31	S		2-Py		2-Py		NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31			S	2-Py	2-Py		NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31				S	2-Py	2-Py	NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31		S			2-Py	2-Py	NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31	S				2-Py	2-Py	NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31			S		2-Py	2-Py	NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31				S	2-Py	2-Py	NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31		S			2-Py	2-Py	NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31	S				2-Py	2-Py	NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31			S		2-Py	2-Py	NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31				S	2-Py	2-Py	NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31		S			2-Py	2-Py	NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31	S				2-Py	2-Py	NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31			S		2-Py	2-Py	NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31				S	2-Py	2-Py	NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31		S			2-Py	2-Py	NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31	S				2-Py	2-Py	NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31			S		2-Py	2-Py	NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31				S	2-Py	2-Py	NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31		S			2-Py	2-Py	NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31	S				2-Py	2-Py	NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31			S		2-Py	2-Py	NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31				S	2-Py	2-Py	NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31		S			2-Py	2-Py	NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31	S				2-Py	2-Py	NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31			S		2-Py	2-Py	NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31				S	2-Py	2-Py	NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31		S			2-Py	2-Py	NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31	S				2-Py	2-Py	NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31			S		2-Py	2-Py	NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31				S	2-Py	2-Py	NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31		S			2-Py	2-Py	NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31	S				2-Py	2-Py	NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31			S		2-Py	2-Py	NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31				S	2-Py	2-Py	NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31		S			2-Py	2-Py	NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31	S				2-Py	2-Py	NPr ₂	41		
S	Me	Ph		31			S		2-Py	2-Py	NPr ₂	41		
S	Me	Ph												

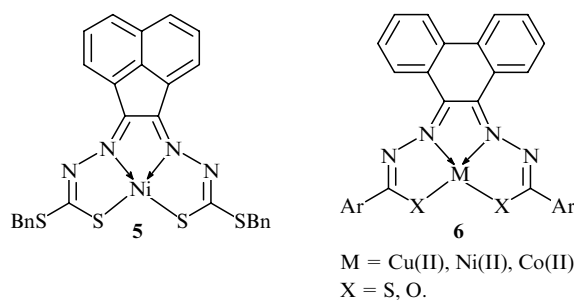
^a M(III).

В работах^{45,46} изучены структуры комплексов никеля и кобальта с такими лигандами. Найдено, что бис(семикарбазон) циклогексан-1,2-диола может выступать по отношению к атому металла как три- или как тетрадентатный лиганд; при этом образуются либо моно- (**4a**), либо биядерные (**4b**) комплексы.⁴⁶

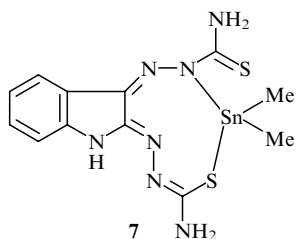


Бис[циклогексан-1,2-бис(2-пиридилгидразонато)]дникель(II)⁴⁵ имеет необычную димерную структуру, в которой каждый атом никеля связан с тремя атомами азота одного лиганда и с атомом азота пиридинного заместителя другого лиганда.

Строение никелевого комплекса **5** изучено в работе⁴⁷ методом РСА. Рентгеноструктурные данные по хелатам типа **6** отсутствуют, что обусловлено крайне низкой растворимостью этих комплексов в органических растворителях, поэтому строение комплексов меди(II), никеля(II) и кобальта(II) типа **6** было изучено косвенными методами (ИК-, УФ-, ЭПР-спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения, магнетохимии).⁴⁸

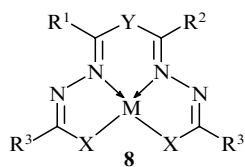


При взаимодействии несимметричного α -дикетона — изатина — и тиосемикарбазида был получен соответствующий бисгидразон, реакция которого с $\text{SnMe}_2(\text{S}_2\text{PPh}_2)_2$ привела к комплексу **7**. Строение последнего изучено в работе ⁴⁹.



Такое необычное строение комплекса **7**, вероятно, обусловлено неравноценностью гидразидных группировок, связанных с индольным фрагментом.

Начало исследований комплексов бисгидразонов на основе β - и γ -дикетонов относится к 1980-м годам.⁵⁰ В табл. 2 перечислены металлохелаты **8** с бисгидразоновыми лигандами на основе β - и γ -дикетонов, для которых установлена молекулярная структура.



Помимо моноядерных координационных соединений типа **8** были синтезированы и изучены двух- и трехъядерные металлоорганические соединения ($M = \text{Al(III)}$, In(III) и VO(IV)) с бис(тиосемикарбазоновыми)^{59, 60} и бис(бензоилгидразоновыми)⁶¹ лигандами на основе β -дикетонов (например, ацетилацетона). В качестве примера можно привести спитый макроциклический биядерный комплекс ванадила (**9a**)⁶¹ и трехъядерный комплекс алюминия (**9b**).⁵⁹

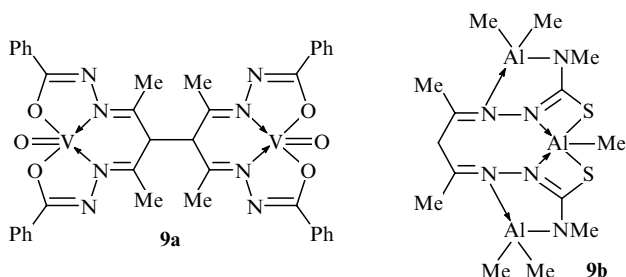


Таблица 2. Комплексы металлов **8** с бисгидразоновыми лигандами на основе β - и γ -дикетонов.

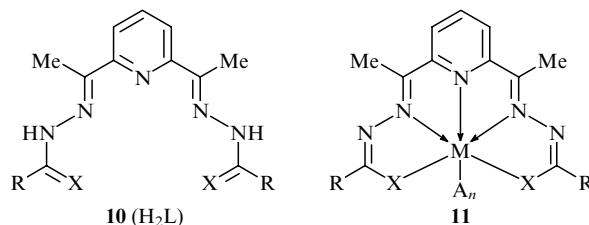
M	X	R ¹	R ²	R ³	Y	Ссылки
Ni ^{II}	O	Me	Me	Ph	CH ₂	51
	S	Me	Me	Me	CH ₂	52
	S	Me	Me	Me	C(O)	52
	S	Me	Me	C ₆ H ₄ OH- <i>o</i>	C(O)	53
	S	Me	Me	NHPh	(CH ₂) ₂	54
	S	Me	Me	NHMe	(CH ₂) ₂	55
	S	H	H	NHMe		55
Co ^{III}	NH	Me	Me	SMe	CH ₂	56
	NH	Me	Me	SMe	C(O)	57
Fe ^{III}	S	Me	Me	SEt	CH ₂	58

В отличие от комплексов металлов с бисгидразонами на основе α -дикарбонильных соединений, имеющих плоское строение координационного узла, комплексы металлов с бисгидразонами на основе β - и γ -дикарбонильных соединений имеют искаженно-тетраэдрическое строение, что связано с большей гибкостью одного из металлациклов за счет появления дополнительных метиленовых фрагментов.

III. Бисгидразоны на основе дикарбонильных производных гетероциклов и их комплексообразующая способность

Введение гетероциклического фрагмента (пиридина, фурана, тиофена и др.) в молекулу бисгидразона позволяет увеличить дентатность образующихся лигандных систем за счет увеличения числа донорных центров, что расширяет возможности использования таких лигандов в качестве эффективных комплексообразователей. Наиболее изучены бисгидразоны 2,6-диацетилпиридина (соединения **10**).

При взаимодействии с солями металлов бисгидразоны **10**, как правило, образуют моноядерные симметричные комплексы состава $[\text{M}(\text{H}_2\text{L})\text{A}_n]$ со структурой **11**.



X = O, S, NH; R = Alk, Ar, Het;

A — молекулы растворителя или ацидолиганды.

Комплексы металлов этого типа многочисленны. Структурные данные по строению таких комплексов частично рассмотрены в монографии ⁶. Появившиеся после выхода в свет этой монографии данные представлены в табл. 3.

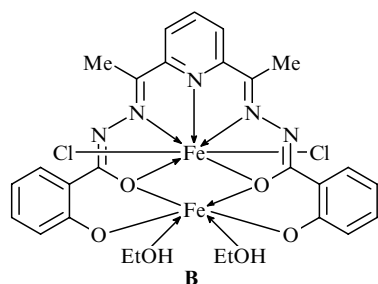
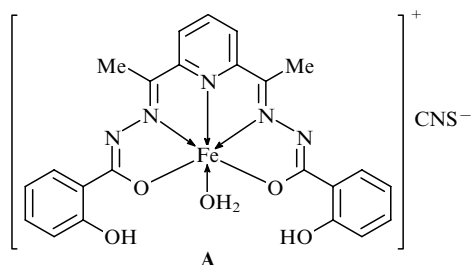
Анализ литературных данных позволяет сделать заключение о том, что подавляющее большинство координационных соединений металлов с бисгидразонами 2,6-диацетилпиридина имеют искаженную пентагонально-бипирамидальную структуру с координационным числом центрального атома металла, равным семи. В координации с металлом участвуют пиридиновый атом азота, азометиновые атомы азота и атомы X (X = O, S, NH) гидразоновых фрагментов. Все эти атомы образуют экваториальное окружение металла, а в аксиальных положениях могут находиться молекулы растворителя (воды, спиртов) или ацидолиганды.

В зависимости от условий синтеза (стехиометрии, природы металла и растворителя, pH среды) бисгидразоны 2,6-диацетилпиридина могут присутствовать в комплексе как в непротонированной (H_2L), так и в монодепротонированной (HL) и дважды депротонированной (L) формах. Так, галогениды металлов при значениях $\text{pH} \leq 7$ образуют с бисгидразонами **10** комплексы состава $[\text{M}(\text{H}_2\text{L})\text{Y}_2] \cdot n \text{H}_2\text{O}$, а ацетаты металлов в щелочной среде — внутрикомплексные соединения состава $[\text{ML}_2] \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Кроме того, изменяя условия проведения реакции комплексообразования, можно перейти от моноядерных комплексов к двухъядерным.^{68, 81, 88, 112} Так, при взаимодействии хлорида железа(III) с бис(салицилоилгидразоном) 2,6-диацетилпиридина (H_4daps) в этаноле образуется комплекс $[\text{Fe}(\text{H}_4\text{daps})\text{Cl}_2] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, обработка кото-

Таблица 3. Комплексы металлов с макроциклическими лигандами 10.

M	X	R	Состав комплекса	Ссыл- ки	M	X	R	Состав комплекса	Ссыл- ки
Ni ^{II}	O	NH ₂	[Ni(HL) ₂] · 5 H ₂ O	62	Mn ^{II}	O	Ph	[Mn(H ₂ L)Cl(H ₂ O)]Cl	98
	O	NH ₂	[Ni(H ₂ L)(H ₂ O) ₂](NO ₃) ₂ · H ₂ O	63		O	C ₆ H ₄ OH- <i>o</i>	[MnLPy ₂] · CH ₂ Cl ₂	68
	O	Me	[Ni(H ₂ L)(H ₂ O) ₂](NO ₃) ₂	64		O	C ₆ H ₄ OH- <i>o</i>	[MnL(EtOH)(H ₂ O)]	99
	O	n-C ₇ H ₁₅	[Ni(H ₂ L)(H ₂ O) ₂]Cl ₂	65		O	C ₆ H ₄ NH ₂ - <i>o</i>	[Mn(H ₂ L)Cl(MeOH)]Cl · H ₂ O	100
	O	CO ₂ H	[Ni(H ₂ L) ₂](ClO ₄) ₂	66		O	2-Py	[MnL] · 9 H ₂ O	101
	O	C ₆ H ₄ OH- <i>o</i>	[Ni(H ₂ L)(H ₂ O) ₂](NO ₃) ₂ · H ₂ O	67		S	NH ₂	[Mn(H ₂ L)(H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂	102
	O	C ₆ H ₄ OH- <i>o</i>	[Ni ₂ L ₂ Py ₂] · CH ₂ Cl ₂	68		S	SMe	[MnL]	103
	O	CH(OH)Ph	[Ni(H ₂ L)L] · 13 H ₂ O	69	Cd ^{II}	O		[CdLCl]Cl	104
	S	NMe ₂	[NiL ₂]	70		O	C ₆ H ₄ OH- <i>o</i>	[Cd(H ₂ L)Cl ₂] · CHCl ₃ · MeOH	105
	S		[NiL]	71		O	C ₆ H ₄ OH- <i>o</i>	[CdL(H ₂ O) ₂]	106
	S	SMe	[NiL(NCS)]	72	Hg ^{II}	O		[HgLCl]Cl	104
	S	SBn	[NiL ₂] · 2 H ₂ O	73		O	NH ₂	[Fe(H ₂ L)Cl(H ₂ O)]Cl · 2 H ₂ O	107
	NH	SMe	[Ni(HL)I]	74	Fe ^{II}	O		[Fe(H ₂ L)Cl]Cl	108
Cu ^{II}	O	NH ₂	[Cu(H ₂ L)Cl(H ₂ O)]Cl · 2 H ₂ O	75		O		[Fe(H ₂ L)Cl]Cl	108
	O	NH ₂	[Cu(H ₂ L)(H ₂ O) ₂](NO ₃) ₂ · H ₂ O	63	Fe ^{III}	O	NH ₂	[Fe(H ₂ L)Cl ₂]Cl	109
	O	Me	[Cu(H ₂ L)(H ₂ O) ₂](NO ₃) ₂ · H ₂ O	76		O	CO ₂ H	[FeL(H ₂ O) ₂] ₂ O · 3 H ₂ O	110
	O	2-Py	[Cu ₂ LBr] · 2 H ₂ O	77		O	C(O)NH ₂	[FeL(H ₂ O) ₂](ClO ₄) · H ₂ O	111
	O	C(O)NH ₂	[CuL(H ₂ O)] · H ₂ O	78		O	C ₆ H ₄ OH- <i>o</i>	[Fe ₂ LCl ₂ (EtOH) ₂]	112
	O	C(O)NH ₂	[Cu(HL)(H ₂ O)]ClO ₄	79		S	NH ₂	[Fe(H ₂ L)(NCS) ₂] · 2 H ₂ O	113
	O	CH ₂ C(O)OMe	[Cu(H ₂ L)Cl ₂] · H ₂ O	80		NH	SMe	[FeL(N ₃) ₂]	114
	O	C ₆ H ₄ OH- <i>o</i>	[Cu ₂ L ₂ (H ₂ O)] · CNMe	81	Cr ^{III}	O	NH ₂	[Cr(HL)(H ₂ O) ₂](NO ₃) ₃ · 2 H ₂ O	115
	O		[CuL] ₂	82	Bi ^{III}	O		[BiL(OH)] · DMSO · H ₂ O	116
	NH	NH ₂	[H ₅ L]{CuCl ₄ }Cl · H ₂ O	83		O		[Bi(HL)Cl ₂] · DMSO · H ₂ O, [BiLCl] · DMSO	117
Zn ^{II}	O	NH ₂	[Zn(H ₂ L)(H ₂ O) ₂](MeCOO) ₂ · 5.5 H ₂ O	84	La ^{III}	O	Ph	[La(H ₂ L)(NO ₃) ₃]	118
	O		[Zn(H ₂ L)Cl(H ₂ O)]Cl · 4 H ₂ O	85		O		[La(HL)Cl ₂ (H ₂ O) ₃]Cl	119
	S	NH ₂	[Zn ₂ (H ₂ L) ₂]	86	Y ^{III}	O	Me	[Y(H ₂ L)(H ₂ O) ₄](NO ₃) ₃	120
	S	NH ₂	[Zn ₂ L ₂] · MeOH · H ₂ O	87		O	NH ₂	[Pr(H ₂ L)(H ₂ O) ₂]Cl ₃	121
	S	NMe ₂	[Zn ₂ L ₂] · CNMe	88	Sc ^{III}	O	NH ₂	[Sc(H ₂ L)(H ₂ O) ₂]OH(NO ₃) ₂	122
	S	SBn	[Zn ₂ L ₂]	89	Sn ^{IV}	O		[Et ₂ SnL]	123
	S		[ZnL] ₂	90		S	NH ₂	[Me(Ph)Sn(HL)]Cl · 1.25 MeOH	124
Co ^{II}	O	NH ₂	[Co(H ₂ L)(H ₂ O) ₂](MeCOO) ₂ · 6 H ₂ O	62		S	NH ₂	[Et(Ph)Sn(H ₂ L)]Cl ₂ · MeOH · H ₂ O	124
	O	NH ₂	[Co(H ₂ L)(H ₂ O) ₂](NO ₃) ₂ · H ₂ O	62		S		[Bu ₂ ⁿ SnL]	90
	O	C(O)NH ₂	[CoL(H ₂ O) ₂] · 4 H ₂ O	91	V ^{IV}	S	NH ₂	[{VL(MeOH)} ₂ O](ClO ₄) ₂	125
	O	C(O)NH ₂	[Co(H ₂ L)(H ₂ O)(MeOH)](ClO ₄) ₂	92		O	Ph	[UO ₂ L(DMSO)]	126
	O	2-Py	[Co(H ₂ L)(H ₂ O) ₂] · 4 H ₂ O	93	U ^{IV}	O	NHPh	[UO ₂ L] · [UO ₂ L(DMSO)] · DMSO · H ₂ O	126
	O	Ph	[Co(H ₂ L)(NO ₃)(H ₂ O)]NO ₃	94	Re ^{III}	O	Ph	[Re(H ₂ L)Cl(PPh ₃)]	127
	O	C ₆ H ₄ OH- <i>o</i>	[CoLPy ₂]	68					
	O	C ₆ H ₄ OH- <i>o</i>	[Co(H ₂ L)(H ₂ O) ₂](NO ₃) ₂	95					
Mn ^{II}	O	NH ₂	[Mn(H ₂ L)Cl ₂]	96					
	O	NH ₂	[Mn(H ₂ L)(NCS) ₂]	97					
	O	Me	[Mn(H ₂ L)(H ₂ O) ₂](NO ₃) ₂	64					

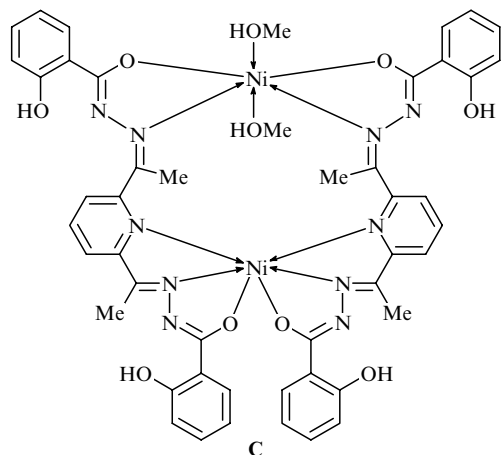
рого этанольным раствором тиоцианата натрия приводит к моноядерному комплексу железа $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{daps})(\text{OH}_2)]\text{NCS}$ (**A**). При действии избытка FeCl_2 , растворенного в абсолютном этаноле, на монариевую соль H_4daps , полученную действием на раствор H_4daps в хлороформе раствором уксусного ангидрида в смеси хлороформ–ацетонитрил (1 : 1) в присутствии твердого ацетата натрия, образуется биядерный комплекс **B**.¹¹²



В комплексе **A** лиганд H_4daps является пентадентатным и находится в дважды депротонированной форме, а в комплексе **B** — гептадентатным и тетрадепротонированным. В комплексе **B** оба атома железа формально имеют степень окисления 3+, но различаются координационным окружением.

Комплекс **B** был изучен также с помощью спектроскопии Мёссбауэра.¹¹² Мёссбауэровский спектр этого комплекса представляет собой симметричный хорошо разрешенный дублет. Полученные значения химического сдвига свидетельствуют о высокоспиновом состоянии обоих атомов Fe^{3+} ($\delta = 0.459$ и 0.494), однако высокие значения квадрупольного расщепления ($\Delta E_Q = 1.063$ и 2.076) противоречат этому заключению. Тем не менее авторы считают, что атомы железа в этом комплексе находятся в высокоспиновом состоянии.

При взаимодействии бис(салицилоилгидразона) 2,6-диацетилпиридина с ионом двухвалентного никеля в метаноле также образуется двухядерный комплекс **C**, но если в ком-

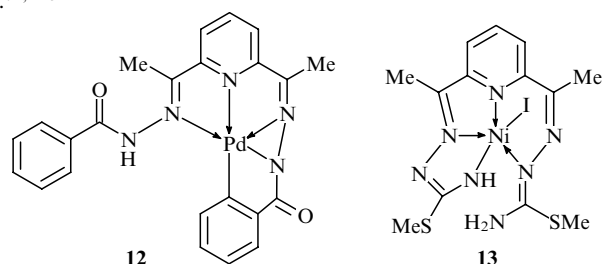


плексе $\text{Fe}(\text{III})$ этот лиганд находится в тетрадепротонированной форме, то в комплексе $\text{Ni}(\text{II})$ — в дважды депротонированной. В комплексе **C** два атома $\text{Ni}(\text{II})$ координируют два лиганда $\text{H}_2\text{daps}^{2-}$. При такой координации происходит «излом» лиганда, что приводит, по-видимому, к нарушению сопряжения гидразоновой части молекулы с π -системой пиридинового фрагмента. Оба атома Ni в комплексе **C** имеют октаэдрическую координацию.

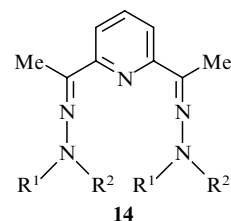
Тот же лиганд с $\text{Mn}(\text{II})$ дает моноядерный комплекс, строение которого в целом аналогично строению комплекса **A**. Геометрия координационного узла атома Mn представляет собой искаженную пентагональную бипирамиду.⁹⁹

Магнетохимические измерения комплексов $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Mn}(\text{II})$ свидетельствуют о высокоспиновом характере атомов металла ($\mu_{\text{eff}}(\text{Ni}^{\text{II}}) = 2.9 \mu_{\text{B}}$, $\mu_{\text{eff}}(\text{Mn}^{\text{II}}) = 5.7 \mu_{\text{B}}$).

Известно несколько примеров комплексов металлов с бисгидразонами 2,6-диацетилпиридина несимметричного строения. К ним относятся, например, комплексы **12** и **13**.^{74, 128}



К лигандам типа **10** генетически примыкают лиганды типа **14**, в которых гидразиновые фрагменты представляют собой ароматические, алифатические или гетероциклические гидразины. В табл. 4 перечислены комплексы, полученные на основе бисгидразонов **14**, строение которых было установлено методом PCA.

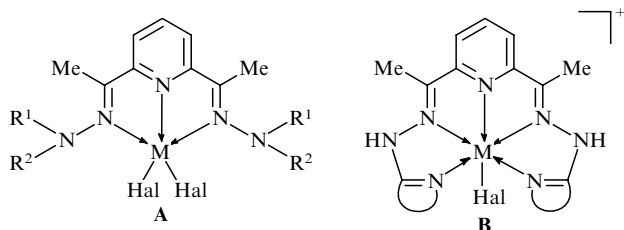


$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{Alk}, \text{Ar}, \text{Het}$.

Таблица 4. Комплексы на основе бисгидразонов **14**.

М	R ¹	R ²	Состав комплекса	Ссылки
$\text{Cu}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Cd}^{\text{II}}$	H		$[\text{M}(\text{H}_2\text{L})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	129
VO^{II}	H		$[\text{VO}(\text{H}_2\text{L})\text{SO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	129
Fe^{II}	Me	Me	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L})\text{Cl}_2]$	130
	Ph	Ph	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L})\text{Cl}_2] \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$	130
	Ph	Me	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L})\text{Cl}_2] \cdot \text{MeCN}$	130
Co^{II}	Ph	Ph	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})\text{Cl}_2] \cdot 1.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$	130
Hg^{II}	Me	2-Py	$[\text{Hg}(\text{H}_2\text{L})\text{Cl}]_2 \cdot \text{Hg}_2\text{Cl}_6$	131
Mn^{II}	Ph	Me	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L})\text{Cl}_2] \cdot \text{MeCN}$	132
Ag^{II}	H		$[\text{Ag}_2(\text{H}_2\text{L})_2]\text{PF}_6$	133

При взаимодействии бисгидразонов **14** с $R^1, R^2 = \text{Alk}, \text{Ar}$ с солями металлов(II) образуются металлокомплексы **A** с двумя пятичленными хелатными циклами, в то время как при использовании бисгидразонов с $R^1, R^2 = \text{Het}$ формируются комплексы с четырьмя пятичленными металациклами за счет участия в координации гетероатомов гетероциклических фрагментов (соединения **B**).^{129, 131, 133}

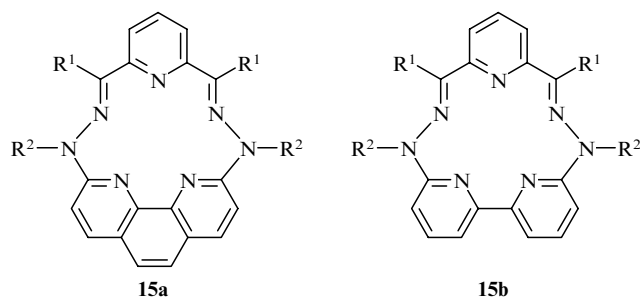


Так, в работе¹²⁹ были исследованы комплексы переходных металлов на основе бис(бензотиазолилгидразона) 2,6-диацетилпиридина. На основе данных ИК-, УФ-, ЭПР-, ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, магнетохимии и кондуктометрии было установлено, что комплексы являются электролитами 1:1 и имеют мооядерное строение с октаэдрической геометрией координационного узла. Величины эффективных магнитных моментов парамагнитных металлохелатов близки к чисто спиновым значениям. Спектры ЭПР внутримолекулярного соединения Cu(II) имеют разрешенную тонкую структуру ($g_{\parallel} = 2.19$, $g_{\perp} = 2.16$). Бóльшее значение $g_{\parallel}$ по сравнению с $g_{\perp}$ указывает на расположение неспаренного электрона на орбитали $d_{x^2-y^2}$. Параметры спектра ЭПР для комплекса VO(II) ($g_{\parallel} = 1.95$, $g_{\perp} = 2.04$, $g_0 = 2.01$, $A_0 = -52.61$ Гс) свидетельствуют о слабом искажении октаэдрического окружения металла. Электронные спектры комплексов Ni(II), Co(II) и Mn(II) в сочетании с данными магнетохимических измерений указывают на высокоспиновое состояние иона металла и октаэдрическое строение хелатного узла.

К бисгидразоновым лигандам замкнутого типа относятся макроциклические пентадентатные лиганды на основе 2,6-диформилпиридина или 2,6-диацетилпиридина и фенантролина (лиганд **15a**) или бипиридила (лиганд **15b**). Такие лиганды имеют объемную полость, способную хелатировать металлы (табл. 5).

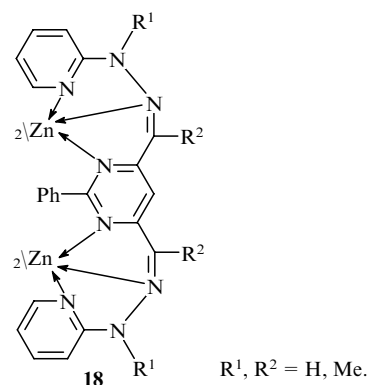
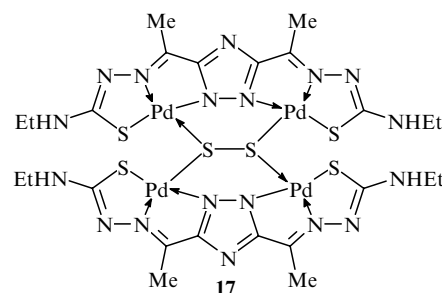
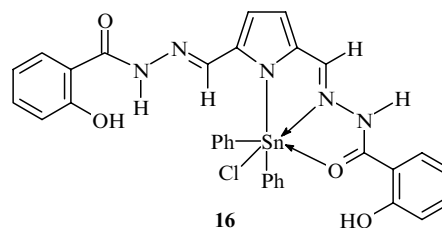
Таблица 5. Комплексы металлов с макроциклическими лигандами **15a** и **15b** (L).

Лиганд	M	R^1	R^2	Состав комплекса	Ссылки
15a	Mn ^{II}	Me	Me	[MnLCl]BF ₄	134
	Mn ^{II}	Me	(CH ₂) ₂ OH	[MnLCl]Cl	135
	Ni ^{II}	Me	Me	[NiL(H ₂ O) ₂](BF ₄) ₂	136
	Co ^{II}	Me	Me	[CoL(H ₂ O) ₂](BF ₄) ₂	137
	Co ^{II}	Me	Me	[CoL(MeOH) ₂](BF ₄) ₂	138
	Co ^{II}	H	Me	[CoL(H ₂ O) ₂](SiF ₆) ₂ · 6 H ₂ O	139
15b	Cr ^{II}	H	(CH ₂) ₂ OH	[CrL(H ₂ O) ₂]Cl ₃ · 2 H ₂ O	140
	Zn ^{II}	Me	H	[ZnL(H ₂ O) ₂](NO ₃) ₂	141
	Fe ^{III}	Me	(CH ₂) ₂ OH	[FeLCl ₂]Cl	142
	Fe ^{II}	Me	Me	[FeL(H ₂ O) ₂](BF ₄) ₂	143
	Ag ^I	H	(CH ₂) ₂ OH	[AgL]NO ₃	144



Комплексы на основе макроциклов **15** имеют мооядерное строение. В координации с металлом участвуют пять атомов азота: два атома азота фенантролинового (или бипиридинного) фрагмента, атом азота пиридинового фрагмента и по одному атому азота двух гидразиновых фрагментов. Атомы металла в таких комплексах имеют либо пентагонально-бипирамидальное окружение за счет участия в координации двух молекул растворителя,^{136–139, 143} либо пентагонально-пирамидальное с участием в координации одной молекулы ацидוליганда.^{134, 135} В первом случае хелатный узел MN₅ имеет плоское строение, во втором — неплюское.

Помимо бисгидразонов на основе 2,6-диацетилпиридина известны бисгидразоны других азотистых гетероциклов, в частности пиррола,¹⁴⁵ 1,2,4-триазола^{146, 147} и пиримидина.¹⁴⁸ Эти лиганды были использованы в синтезе координационных соединений **16–18**, строение которых однозначно установлено методом PCA.

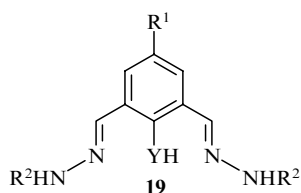


$R^1, R^2 = \text{H}, \text{Me}.$

Тетраядерный комплекс $(ZnL)_4$ (**18**) был получен путем самосборки. Каждый атом металла имеет октаэдрическую координацию за счет образования связей с пиримидиновыми, пиридиновыми и азометиновыми атомами азота двух перпендикулярно расположенных молекул лиганда.¹⁴⁸

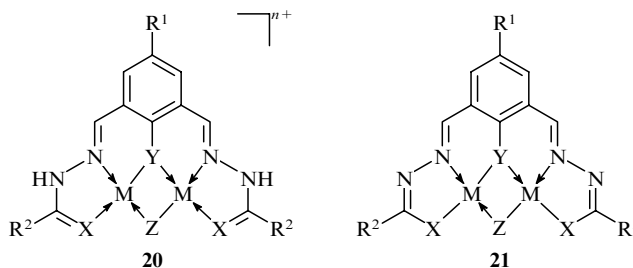
IV. Комплексы металлов с бисгидразонами 2,6-диформил-4-R-фенолов, -тиофенолов и -анилинов

Введение в молекулу салицилового альдегида (2-меркапто- или 2-аминобензальдегида) дополнительной формильной группы в *орто*-положение к YN -группе ($Y = O, S, NH$) создает условия для получения на его основе бисгидразонов типа **19**, которые благодаря своему строению являются «разделенными» (compartment) лигандами.



$Y = O, S, NH$; $R^1 = \text{Alk, Hal}$; $R^2 = \text{Het, C(X)R}^3$ ($X = O, S, NH$; $R^3 = \text{Ar, NH}_2$).

Лигандная система **19** принципиально отличается от рассмотренных выше систем тем, что YN -группа разделяет внутреннюю полость бисгидразона на две симметричные части, что обуславливает образование преимущественно биядерных координационных соединений. Образованию биядерных комплексов способствует также геометрия лигандной системы. В комплексах с металлами лиганд **19** с $R^2 = C(X)R^3$ может находиться или в кето- (соединения **20**), или в енольной (соединения **21**) форме. Наличие в лигандах **19** трех подвижных протонов и нескольких донорных центров позволяет получать на их основе комплексы различного состава и строения.



Комплексообразующие свойства лигандных систем **19** изучены достаточно подробно. Первые комплексы меди(II) и никеля (II) на основе бис(тиосемикарбазона) 4-метил-2,6-диформилфенола с различными мостиковыми лигандами (Z) были получены и исследованы еще в 1972 г. Хоскинсом с соотр.¹⁴⁹ В табл. 6 перечислены комплексы типа **20** и **21**, строение которых было установлено методом РСА, а в табл. 7 — комплексы, строение которых установлено с привлечением различных косвенных физико-химических методов.

В биядерных комплексах **20** и **21** металл координирован с атомом кислорода (серы) фенольного (тиофенольного) фрагмента, двумя азометиновыми атомами азота и атомами кислорода (серы) групп $C=O$ ($C=S$) гидразидного фрагмента, причем эти группы могут координироваться как в енольной, так и в кето-форме, что зависит от условий синтеза комплексов и природы металла. Классическим подтверждением этого является работа¹⁷², в которой изучались комплексообразующие свойства бис(ароилгидразонов) 2,6-диформил-4-хлорфенола в отношении двухвалентных меди, никеля, цинка и кобальта. В частности, было показано, что в зависимости от pH среды можно выделить координационные соединения никеля(II), содержащие молекулы бисгидразонов **19** разной степени депротонирования (моно, би или три).

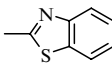
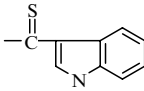
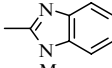
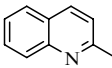
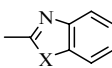
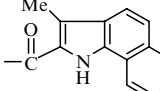
Интерес к биядерным металлокомплексам различных классов и, в частности, к комплексам металлов с бисгидразонами 2,6-диформил-4-R-фенолов обусловлен в первую очередь возможностью их использования для создания новых магнитоактивных материалов, применяемых в различных

Таблица 6. Комплексы металлов **20**, **21** с бисгидразонами 2,6-диформил-4-R-фенолов и -тиофенолов, изученные методом РСА.

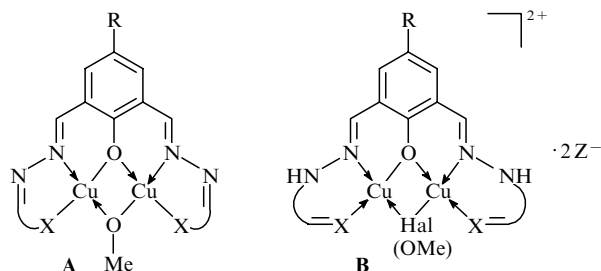
M	X	Y	Z	R ¹	R ²	Состав комплекса	Ссылки
Ni ^{II}	S	O	EtO	Me	NH ₂	[Ni ₂ L(μ-OEt)] · 2 DMF	149
Pd ^{II}	O	S	primid ^a	Me	cyclo-C ₆ H ₁₁	[Pd ₂ L(μ-primid)]	150
	O	S	MeCOO	Me	cyclo-C ₆ H ₁₁	[Pd ₂ L(μ-OAc)] · 2 CHCl ₃	151
	O	S	I	Me	cyclo-C ₆ H ₁₁	[Pd ₂ L(μ-I)]	152
	O	S	Маленимид	Me	cyclo-C ₆ H ₁₁	[Pd ₂ L(μ-C ₄ H ₂ NO ₂)]	153
	O	S	—	Me	cyclo-C ₆ H ₁₁	[Pd ₃ L ₂]	154
Pd ^{II} (см. ^b)	O	S	—	Me	cyclo-C ₆ H ₁₁	[Pd ₃ L ₂]	154
Cu ^{II}	O	O	MeO	Me	Ph	[Cu ₂ L(μ-OMe)] · DMF	155
	O	S	pz ^c	Me	cyclo-C ₆ H ₁₁	[Cu ₂ L(μ-pz)]	156
	O	O	EtO	Bu ^t	cyclo-C ₆ H ₁₁	[Cu ₂ L(μ-OEt)(MeOH)](ClO ₄) ₂	157
	NH	O	EtO	Me	SMe	[Cu ₂ L(μ-OMe)]	158
	O	O	MeO	Me	n-C ₆ H ₁₃	[Cu ₂ L(μ-OMe)(MeOH) ₂]	159
	O	O	MeO	Bu ^t	Ph	[Cu ₂ (HL)(μ-OMe)(ClO ₄)]ClO ₄ · EtOH	160
	O	O	N ₃	Me	Ph	[Cu ₂ (HL)(μ-N ₃)(H ₂ O)(EtOH)(ClO ₄)]	161
Zn ^{II}	S	O	OH	Me	NH ₂	[Zn ₂ L(μ-OH)(Py) ₂] · Py	162
Ho ^{III}	O	O	—	Me	4-Py	[Ho ₂ L ₃ (H ₂ O)](NO ₃) ₂ (OH) · 3.5 H ₂ O	163
Li ^{III}	O	O	—	Me	4-Py	[Lu ₂ L ₃](OH) ₃	163

^a primid — 1-пропилимидазол, ^b комплекс Pd(II) имеет трехъядерное строение, ^c pz — пиразол.

Таблица 7. Биядерные комплексы металлов типа **20** и **21** ($X = Y = O$), строение которых установлено косвенными методами.

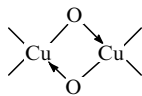
M	Z	R ¹	R ²	Состав комплекса	Ссылки
Fe ^{II} , Ni ^{II} , Cu ^{II}	Cl	Me	C(O)C ₆ H ₄ OH- <i>o</i>	[M ₂ L(μ-Cl)(H ₂ O) ₄] · <i>n</i> H ₂ O (<i>n</i> = 0, 1, 2)	164
VO ^{II}	CNO	Me	C(O)Py-4	[(VO) ₂ (H ₂ L)(μ-CNO)]SO ₄ · 3 H ₂ O	165
Mn ^{II}	Cl	Me	C(O)Py-4	[Mn ₂ (H ₂ L)(μ-Cl)Cl]Cl · 3 H ₂ O	166
Yb ^{III}	OH	Me	C(O)Py-4	[Yb ₂ L ₃](OH) ₃	167
Ln ^{III} (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm)	NO ₃	Me	C(O)Py-4	[Ln ₂ L ₃ (μ-NO ₃)]	168
Cu ^{II}	N ₃	Me	C(O)Py-4	[Cu ₂ L(μ-N ₃)] · H ₂ O	169
Cu ^{II} , Ni ^{II} , Pb ^{II} , Cd ^{II}	OEt	Bu ^t	C(S)NHC ₆ H ₁₃ - <i>n</i>	[M ₂ L(μ-OEt)]	170
Cu ^{II}	Cl, Br, NO ₃	Me	C(S)NH ₂ , C(Se)NH ₂	[Cu ₂ (H ₂ L)(μ-Z)]Z ₂ · <i>n</i> A (A = DMSO, H ₂ O)	171
Cu ^{II}	Cl, Br, NO ₃	Me	C(S)SMe, C(Se)SMe	[Cu ₂ (H ₂ L)(μ-Z)]Z ₂ · <i>n</i> A (A = DMSO, H ₂ O)	171
Co ^{II} , Ni ^{II} , Cu ^{II} , Zn ^{II}	Cl, OH	Me	C(O)C ₆ H ₄ R- <i>p</i>	[M ₂ (H ₂ L)(μ-Z)]	172
Co ^{II} , Ni ^{II} , Cu ^{II} , Zn ^{II}	Cl	Me		[M ₂ L(μ-Cl)Cl ₂] · H ₂ O	173
Ln ^{III} (Ln = La, Nd, Sn, Gd, Dy, Pr, Eu, Yb)	NO ₃	Me	C(O)C ₆ H ₄ R- <i>p</i>	[M ₂ L ₃ (NO ₃) ₂](NO ₃) · 3 H ₂ O	174
Cu ^{II} , Ni ^{II}	OMe, Cl, N ₃	Me	C(S)NH ₂	[M ₂ L(μ-Z)]	175
Zn ^{II}	MeCOO	Me		[Zn ₂ L(μ-MeCOO)]	176
Cu ^{II} , Ni ^{II} , Co ^{II}	Cl	Me	C(S)Ph	[M ₂ L(μ-Cl)]	177
Cu ^{II} , Ni ^{II}	Cl, Br	Me		[M ₂ (H ₂ L)(μ-Z)Z ₂]	178
Ni ^{II}	Cl	OAc	C(O)C ₆ H ₄ NO ₂ - <i>m</i>	[Ni ₂ (H ₂ L)(μ-Cl)Cl ₂]	179
Ni ^{II}	Cl	OAc	P(O)Ph ₂	[Ni ₂ (H ₂ L)(μ-Cl)Cl ₂]	179
Cu ^{II}	Cl, Br	Me	P(O)Ph ₂ , P(Se)Ph ₂	[Cu ₂ L(μ-Cl)Cl ₂]	180
Cu ^{II}	OMe	Me, OMe	C(O)Ph	[Cu ₂ (H ₂ L)(μ-OMe)](NO ₃) ₂	181
Cu ^{II}	Cl	Me	C(S)NHPh	[Cu ₂ (H ₂ L)(μ-Cl)]	182
Cu ^{II}	OMe, Cl	Me		[Cu ₂ L(μ-OMe)], [Cu ₂ (H ₂ L)(μ-Cl)Cl ₂]	183
Cu ^{II}	Cl, Br	Me, Hal	COOMe	[Cu ₂ LCl], [Cu ₂ (H ₂ L)(μ-Z)Z ₂]	184
Cu ^{II}	NO ₃ , ClO ₄	Me		[Cu ₂ (H ₂ L)(μ-OMe)]Z ₂	185
Cu ^{II} , Ni ^{II} , Zn ^{II} , Cd ^{II} , Hg ^{II} , Co ^{II} , Mn ^{II} , Fe ^{II} , VO ^{II}	Cl, OMe	Me		[M ₂ (H ₂ L)(μ-Z)Z ₂] · <i>n</i> H ₂ O (M ≠ Cu), [Cu ₂ L(μ-OMe)] · MeOH	186
Cu ^{II} , VO ^{II}	Cl, Br, OMe	Me		[M ₂ (H ₂ L)(μ-Z)Z ₂] · MeOH	187
VO ^{II}	OMe	Me	C(O)Ph	[(VO) ₂ L(OMe)]	188

областях техники. Анализ большого числа комплексов меди с бисгидразонами 2,6-диформил-4-R-фенолов позволил выделить два типа структур, различающихся по магнитным свойствам: на основе ацетата меди (комплексы **A**) и на основе галогенидов, нитрата или перхлората меди (комплексы **B**).



X = O, S; Z = Hal, NO₃, ClO₄.

Результаты рентгеноструктурного анализа^{155, 158, 159} показали, что соединения типа **A** характеризуются практически плоским строением обменного фрагмента

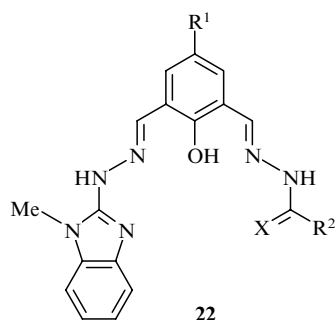


Такое строение координационного узла обуславливает эффективное перекрытие магнитных орбиталей ионов меди(II) и, как следствие, существенный антиферромагнетизм комплексов (параметр обменного взаимодействия $-2J = 300 - 1000 \text{ см}^{-1}$). В соединениях типа **B** планарность обменного фрагмента нарушается, что приводит к ослаблению антиферромагнетизма соединений ($-2J < 140 \text{ см}^{-1}$).

Хорошо известно, что магнитный обмен в биядерных комплексах меди(II) (ионы Cu^{2+} имеют единственную магнитную орбиталь) зависит от большого набора электронных и геометрических факторов,¹⁸² в частности от природы заместителя R в фенольном фрагменте, а также от природы гетероатома X. Проведенный в работах^{189, 190} сравнительный анализ обменных параметров серии комплексов типа **A** и **B** позволил выявить и интерпретировать закономерное усиление обменного взаимодействия при последовательном замещении атомов кислорода на атомы азота и серы в хелатном узле $\text{Cu}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{X}_2$: $\text{Cu}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}_2\text{N}_4 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$. Квантово-химические расчеты с использованием расширенного метода Хюккеля фрагментов $\text{Cu}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{X}_2$ показали симбатность в изменении величин $2J$ и Δ^2 (Δ — величина энергетического расщепления между граничными орбиталями ВЗМО и НСМО). Такая зависимость позволяет предположить, что электронный фактор, проявляющийся во взаимосвязанном изменении электроотрицательности атомов X и величины Δ^2 , оказывает определяющее влияние на изменение силы антиферромагнитного обменного взаимодействия.

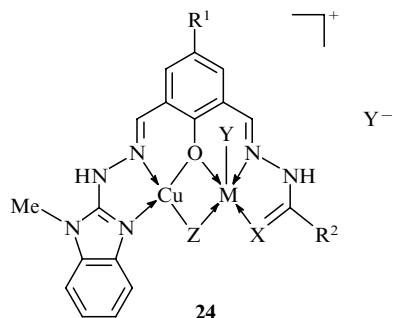
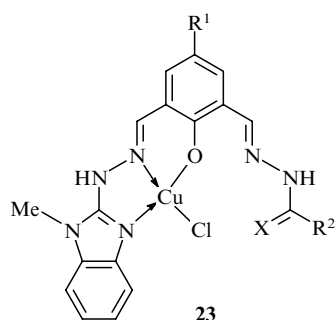
Спектры ЭПР биядерных комплексов меди(II) типа **20, 21**, зарегистрированные при комнатной температуре,^{160, 162, 186} имеют стандартный вид и характеризуются значениями g , лежащими в пределах от 2.140 до 2.230 для $g_{\parallel}$ и от 2.050 до 2.065 для $g_{\perp}$, причем во всех случаях $g_{\parallel} > g_{\perp} > g_e$ (2.0023), что позволяет сделать вывод о локализации неспаренного электрона на орбитали $d_{x^2-y^2}$. Это согласуется с квадратно-пирамидальным строением хелатного узла в указанных комплексах, что подтверждено также данными спектроскопии ЭПР. Спектры ЭПР представляют собой уширенный сигнал, что согласуется с наличием в комплексах **20, 21** мостиковых атомов, связывающих ионы меди. При низких температурах (140 K) форма спектра меняется.¹⁶⁰ Она соответствует комплексам с обменным взаимодействием антиферромагнитного типа. Такое обменное взаимодействие было обнаружено также с помощью магнетохимических методов.

Помимо симметричных бисгидразонов на основе 2,6-диформил-4-R-фенола типа **19** были синтезированы также несимметричные бисгидразоны типа **22**.



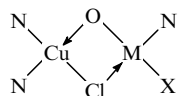
X = O, S; R¹ = Me, OMe, CO₂Et; R² = Me, Ar, NH₂.

С этими лигандами ионы металлов образуют моноядерные металлохелаты **23**, а также гомо- и гетеробиядерные комплексы **24**.^{191–195}



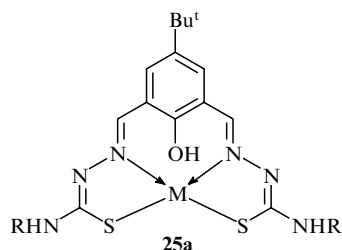
Z = Cl, OMe;
Y = Cl, NO₃;
M = Cu(II), Ni(II),
VO(II), Mn(II).

Строение комплексов **23** и **24** было установлено на основании элементного анализа, ИК-спектроскопии, кондуктометрии и низкотемпературной магнетохимии. Переход от симметричных бисгидразоновых комплексов типа **20, 21** к асимметричным комплексам **24** приводит к тому, что геометрический фактор, отражающий особенности строения хелатных узлов и комплекса в целом, начинает оказывать большее влияние на магнитные свойства, чем электронный. С данным выводом полностью согласуются результаты квантово-химических расчетов электронного строения обменного фрагмента

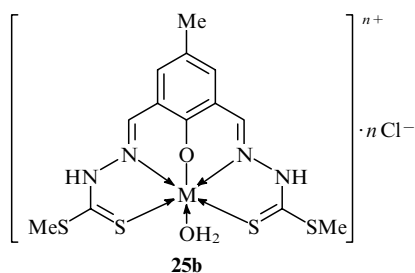


в гетеробиядерных комплексах типа **24**.¹⁹⁵

В заключение рассмотрим работы^{196–198}, авторы которых, на наш взгляд, необоснованно предложили моноядерное строение для комплексов **25a** и **25b**, основываясь лишь на данных элементного анализа, ИК-спектроскопии и термogrавиметрии.



M = Co(II), MoO₂(II); R = C₆H₁₃, Ar.

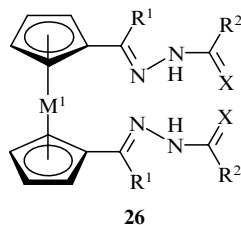


M = Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), $n = 1$; M = Cr(III), $n = 2$.

Мы полагаем, что эти комплексы должны быть биядерными. Поскольку структура моноядерных металлохелатов является стерически напряженной и энергетически невыгодной, то ее реализация вряд ли возможна. Более того, геометрические особенности лигандной системы **19**, как отмечалось выше, указывают на образование именно биядерных комплексов. Еще одним свидетельством биядерной структуры может служить то, что в литературе нет рентгеноструктурных данных по моноядерным комплексам на основе бисгидразонов 2,6-диформилфенола.

V. Металлокомплексы с бисгидразонами на основе дикарбонильных производных металлоценов

Комплексные соединения на основе моногидразонов, содержащих ферроценовый или другой металлоценовый фрагмент, изучены достаточно широко.^{199–207} Однако, на наш взгляд, больший интерес представляют комплексы на основе бисгидразонов и металлоценов (соединения **26**).



M¹ = Fe, Ru; X = O, S; R¹ = H, Me; R² = Alk, Ar, Het, NH₂.

Сам факт наличия в обоих циклопентадиенильных кольцах хелатоформных заместителей примечателен тем, что позволяет проследить зависимость структуры комплекса (и самого сэндвичевого фрагмента) от разных факторов, в том числе от протяженности хелатоформных (гидразоновых) группировок,

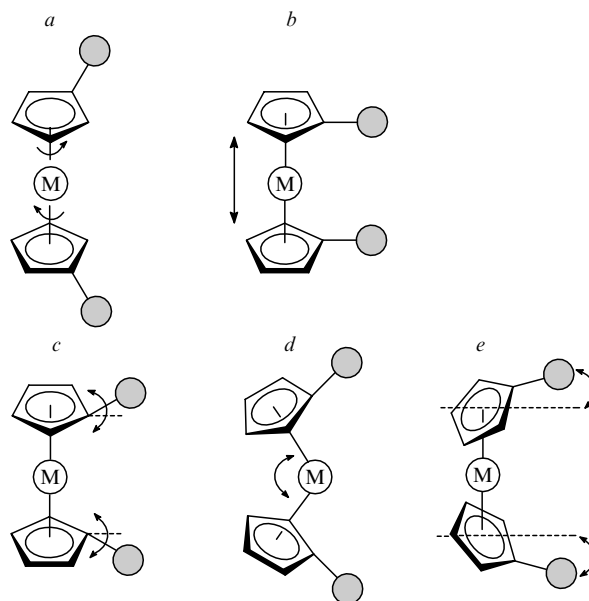


Рис. 1. Типы деформации металлоценов.

a — взаимный разворот циклопентадиенильных колец, *b* — увеличение расстояния М–С_{Ср} (раздвигание колец), *c* — выход заместителей из плоскости Ср-колец, *d* — нарушение параллельности Ср-колец за счет изменения угла С_{Ср}–М–С_{Ср}, *e* — то же, но с сохранением угла С_{Ср}–М–С_{Ср}, равным 180°.

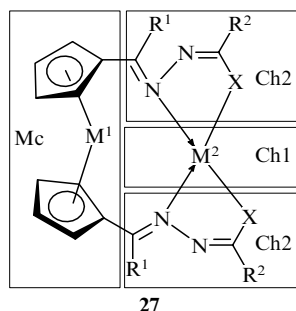
радиуса металла-комплексообразователя, типа халькогенидного атома и заместителей в гидразоновом фрагменте, а также от радиуса и природы металла, входящего в металлоценовую часть молекулы. При этом наибольший интерес представляет структура сэндвичевого фрагмента, который, являясь геометрически лабильным, подвержен деформациям различных типов (рис. 1). Общая деформация сэндвичевого фрагмента складывается из суммы деформаций $a + b + c + d + e$.

Для лигандов **26** характерны два типа равновесных состояний. Первое из них связано с хорошо известной таутомерией гидразонов на основе гидразидов кислот,²⁰⁸ способных существовать в растворе в ен-иминной и кето-иминной формах. Второй тип равновесного состояния носит конформационный характер и связан с малым значением энергии вращения циклопентадиенильных колец относительно оси пятого порядка.

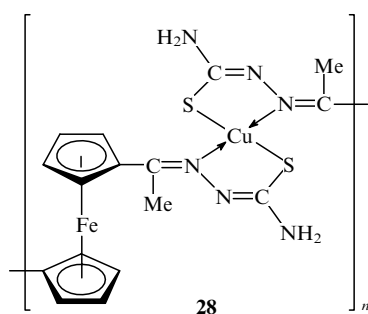
При координации лиганда **26** металлом-комплексообразователем могут образоваться как мономерные, так и полимерные структуры; происходящие при этом конформационные изменения металлоценового фрагмента принципиально различаются. Так, для образования полимерной структуры необходимо отсутствие деформаций сэндвичевого фрагмента типа *b–e*. Металлоценовый фрагмент при этом может иметь промежуточную конформацию между призматической и антипризматической, причем угол разворота циклопентадиенильных заместителей будет зависеть от условий образования кристаллической решетки.

Как следует из анализа геометрических факторов, мономерная структура комплекса **27** является стерически напряженной. Частично компенсировать стерические напряжения можно за счет их равномерного распределения по трем составным частям молекулы: металлоценовому фрагменту (Mc), хелатному узлу (Ch1) и хелатным циклам (Ch2). Фак-

торами, определяющими степень искажения каждого из этих фрагментов, являются радиусы металлов M^1 и M^2 , а также тип халькогенидного атома X.



Первым комплексом на основе бисгидразонов, содержащих ферроценовый фрагмент, строение которого было изучено методами ИК- и УФ-спектроскопии, являлся, по-видимому, комплекс меди с бис(тиосемикарбазоном) 1,1'-диацетилферроцена.²⁰⁹ В ИК-спектре комплекса в отличие от спектра свободного лиганда отсутствуют полосы поглощения валентных колебаний NH- и тиокарбонильной групп, а полоса поглощения при 1606 см^{-1} , отвечающая полосе поглощения C=N-группы, смещается в длинноволновую область на 8 см^{-1} . Несмотря на столь незначительное смещение указанной полосы, авторы сделали заключение о координации азометинового атома азота гидразоновой группировки атомом меди и приписали комплексу строение **28**.

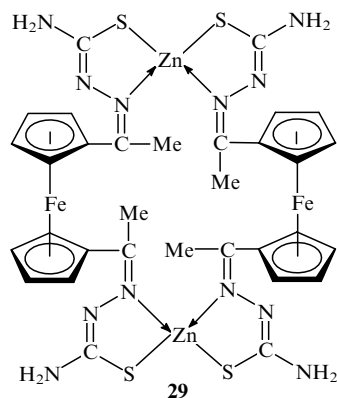


Выводы о таком строении комплекса были сделаны только на основании элементного анализа и данных ИК- и УФ-спектроскопии. На наш взгляд, этих данных недостаточно, для того чтобы приписать комплексу меди с бис(тиосемикарбазоном) 1,1'-диацетилферроцена полимерную структуру **28**, поскольку молекулярный вес комплекса не измерялся.

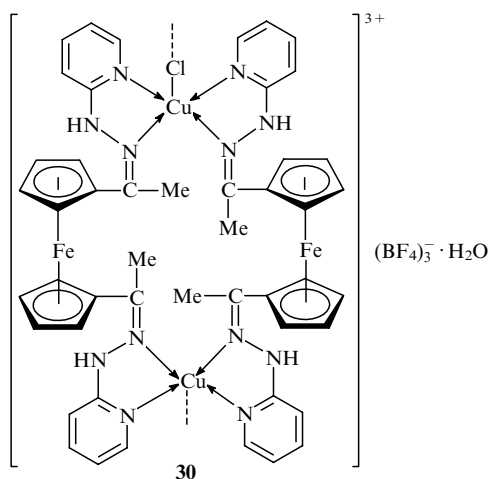
Детальное исследование комплексообразующих свойств лиганда **26** ($X = S$, $R^2 = NH_2$) в отношении ионов цинка(II) было проведено в работе²¹⁰. С помощью рентгеноструктурного анализа установлено, что ферроценовый фрагмент в лиганде имеет конфигурацию, близкую к призматической (незамещенный ферроцен имеет антипризматическую конфигурацию), причем тиосемикарбазидные заместители находятся в *цис*-положении друг к другу (угол между ними составляет -10.8°) и практически лежат в плоскости цикlopентадиенильных колец ферроценового фрагмента, вероятно, вследствие сопряжения с ними. Длины связей сера — углерод составляют $1.69\text{ \AA}$ в свободном лиганде и $1.78\text{ \AA}$ в комплексе, что свидетельствует о существовании

лиганда в кристаллическом состоянии в тионной форме, а в комплексе — в тиольной.

Данные PCA показали, что комплекс имеет димерное строение **29**. При таком строении структурные напряжения в комплексе минимальны, в частности, цикlopентадиенильные кольца ферроценовых фрагментов в нем практически параллельны. Напряжение снимается за счет искажения хелатных узлов Ch1.

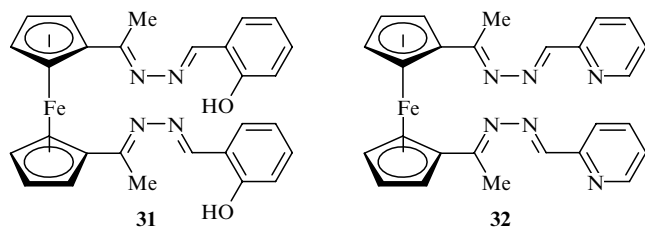


Близкую структуру имеет комплекс меди(II) **30**, строение которого установлено методом PCA.²¹¹



В масс-спектре комплекса **30** проявляется пик с соотношением m/z 1066.5, соответствующий катиону $[Cu_2(LH)_2Cl]^+$. Методом ЭПР установлено, что координационный полиэдр атома меди — промежуточный между тетрагональной пирамидой и тригональной бипирамидой. Ввиду образования димерной структуры ферроценовые фрагменты практически не подвергаются деформации. Расстояние Cu—Cu составляет $8.4\text{ \AA}$. В кристаллическом состоянии комплекс имеет полимерную структуру за счет координации атома хлора, входящего во внутреннюю координационную сферу комплекса, атомом меди другого фрагмента. Структурной единицей такого полимера является циклическая бисферроценовая структура **30**, в которой могут реализоваться состояния со смешанной валентностью. Вольтамперометрические измерения показали наличие пиков с потенциалами полуволны ($E_{1/2}$) 0.75 и 0.58 В , соответствующих двум процессам одноэлектронного окисления ферроценовых фрагментов молекулы. Обнаружены также пики с $E_{1/2} = 0.29$ и 0.14 В , отвечающие окислению Cu^I/Cu^{II} .

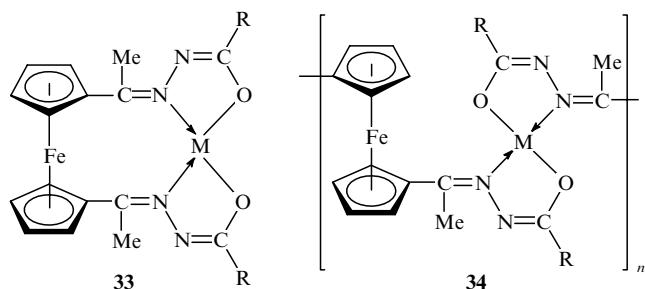
В работе²¹² изучена комплексообразующая способность лигандов на основе 1,1'-диацетилферроцена, гидразина и салицилового альдегида (лиганд **31**) или 2-формилпиридина (лиганд **32**). Введение дополнительного координирующего центра (ОН или N) в гидразоновый фрагмент лиганда делает возможным перемещение центра координации в периферийную часть молекулы.



При комплексообразовании солей металлов с такими лигандами удаление центра координации от металлоценового фрагмента и общее увеличение звенности атомной цепи, соединяющей металлы M^1 и M^2 , должно привести к снижению общей структурной жесткости молекулы и ослаблению стерических напряжений. В этом случае можно ожидать образования мономерного комплекса. Действительно, по данным РСА ферроценовые фрагменты в таких лигандах не претерпевают при координации с металлом клиновидного излома: расположение цикlopentadiенильных колец близко к параллельному, а расстояния $Fe-C_{Cp}$ имеют обычные значения. Тем не менее, комплекс, полученный при взаимодействии бисгидразона **31** с ацетатом меди(II), имеет димерное строение.

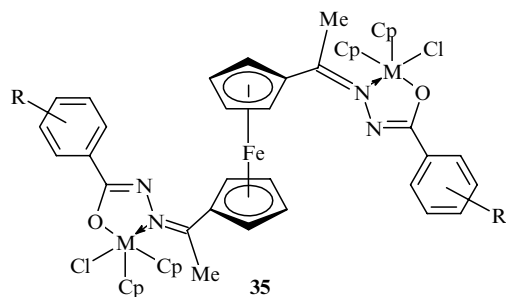
Известны и другие комплексы металлов с бис(тиосемикарбазами) **26** ($X = S$, $R^2 = NH_2$).^{213–215} В этих комплексах лиганд находится в дважды депротонированной енольной форме.

Синтезирован ряд комплексов металлов с лигандами на основе диацетилферроцена и гидразидов ароматических или гетероциклических кислот.^{216–223} К сожалению, рентгеноструктурные данные для таких комплексов отсутствуют, что связано с их низкой растворимостью и невозможностью получения монокристаллов (низкая растворимость комплексов зачастую обусловлена их полимерным строением). Предполагается, что эти комплексы имеют либо мономерное (комплекс **33**), либо полимерное строение (комплекс **34**).

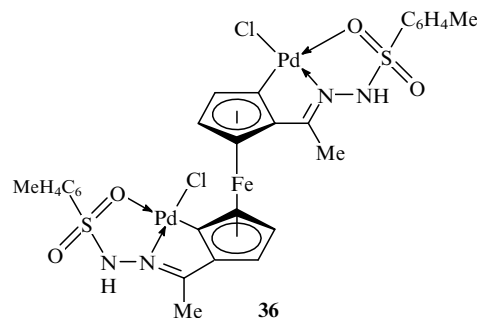


$R = Ar$, Het; $M = Cu(II)$, $Ni(II)$, $Co(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$, $Hg(II)$, $Mn(II)$, $Cr(II)$.

Получены также мономерные триметаллические полухелатные комплексы **35** и **36**.^{220, 224}



$R = H$, Cl , NO_2 , Me ; $M = Ti(IV)$, $Zr(IV)$.



Строение этих комплексов было установлено с помощью методов спектроскопии ЯМР ^{13}C и 1H , УФ- и ИК-спектроскопии, кондуктометрии.

VI. Заключение

Материал, представленный в настоящем обзоре, иллюстрирует многообразие координационных соединений металлов с различными полифункциональными бисгидразонами.

Данный класс соединений представляет большой интерес как в теоретическом, так и в практическом аспекте. Однако, если теоретические исследования этого класса соединений проработаны довольно основательно (проблемы таутомерии, взаимосвязи строения и физико-химических свойств и т.д.), то вопросы практического использования, вплоть до внедрения в промышленное производство и технику, пока находятся в стадии решения. В целом, для практического использования комплексов бисгидразонов имеется ряд препятствий.

Несмотря на огромное число синтезированных комплексов бисгидразонов, их свойства остаются до конца не исследованными, что делает актуальной задачу продолжения интенсивного изучения таких объектов. Как сами бисгидразоны, так и их комплексы обладают биологической активностью.^{11, 225} Сообщается, в частности, о противоопухолевой,^{226–230} антимикробной,^{123, 184} антибактериальной,^{174, 231} фунгицидной¹⁷⁹ и других видах активности комплексов на основе бисгидразонов. Однако для применения металлокомплексов бисгидразонов в качестве лекарственных препаратов необходимо, чтобы они были растворимы в воде или маслах. Для придания металлокомплексам бисгидразонов растворимости требуется их направленная модификация (например, введение карбоксильных и сульфогрупп для повышения растворимости в воде или введение липофильных фрагментов для повышения растворимости в маслах или жирах).

Имеются также данные о хромогенных,^{232, 233} каталитических,^{37, 234, 235} жидкокристаллических²³⁶ и флуоресцентных^{237, 238} свойствах комплексов бисгидразонов. Комплексы металлов с бисгидразонами используются как компоненты нанобиочипов,²³⁹ а также как агенты для позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ).²⁴⁰ При использовании бисгидразоновых комплексов в качестве катализаторов, присадок к маслам и топливам важное значение приобретают доступность и относительная дешевизна таких веществ.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (ГК № 02.740.11.0255), а также гранта Российского фонда фундаментальных исследований (08-03-91316-ИНД_а).

Литература

1. P.A.Vigato, S.Tamburini. *Coord. Chem. Rev.*, **252**, 1871 (2008)
2. P.A.Vigato, S.Tamburini. *Coord. Chem. Rev.*, **248**, 1717 (2004)
3. W.Radecka-Paryzek, V.Patroniak, J.Lisowski. *Coord. Chem. Rev.*, **249**, 2156 (2005)
4. A.A.Soliman, W.Linert. *Monatsh. Chem.*, **138**, 175 (2007)
5. J.S.Casas, M.S.García-Tasende, J.Sordo. *Coord. Chem. Rev.*, **209**, 197 (2000)
6. М.Т.Тошев, В.Г.Юсупов, Х.Б.Дустов, Н.А.Парпиев. *Кристаллохимия комплексов металлов с гидразидами и гидразонами*. Фан, Ташкент, 1994
7. В.А.Коган, В.В.Зеленцов, Г.М.Ларин, В.В.Луков. *Комплексы переходных металлов с гидразонами*. Наука, Москва, 1990
8. K.Andjelković, M.Šumar, I.Ivanović-Burmazović. *J. Therm. Anal. Cal.*, **66**, 759 (2001)
9. R.L.Dutta, M.M.Hossain. *J. Sci. Ind. Res.*, **44**, 635 (1985)
10. S.B.Padhyé, G.B.Kauffman. *Coord. Chem. Rev.*, **63**, 127 (1985)
11. D.X.West, A.E.Liberta, S.B.Padhye, R.C.Chikate, P.B.Sonawane, A.S.Kumbhar, G.Yerande. *Coord. Chem. Rev.*, **123**, 49 (1993)
12. I.Haiduc, C.Silvestru. *Coord. Chem. Rev.*, **99**, 253 (1990)
13. В.Г.Юсупов, М.Т.Тошев, Г.Г.Александров, Н.А.Парпиев, М.Н.Каримов, Х.Б.Дустов, О.У.Шаропов. *Коорд. химия*, **14**, 985 (1988)
14. A.Bacchi, M.Carcelli, O.Francescangeli, F.Neve, P.Pelagatti, C.Pelizzi. *Inorg. Chem. Commun.*, **2**, 255 (1999)
15. P.J.Blower, T.S.Castle, A.R.Cowley, J.R.Dilworth, P.S.Donnely, E.Labisbal, F.E.Sowrey, S.J.Teate, M.J.Went. *Dalton Trans.*, 4416 (2003)
16. A.Bacchi, M.Carcelli, P.Pelagatti, C.Pelizzi, G.Pelizzi, C.Salati, P.Sgarabotto. *Inorg. Chim. Acta*, **295**, 171 (1999)
17. F.Hansen, S.Larsen. *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **31**, 825 (1977)
18. D.X.West, J.S.Ives, G.A.Bain, A.E.Liberta, J.Valdés-Martínez, K.H.Ebert, S.Hermández-Ortega. *Polyhedron*, **16**, 1895 (1997)
19. A.Castiñeiras, E.Bermejo, D.X.West, A.K.El-Sawaf, J.K.Swearingen. *Polyhedron*, **17**, 2751 (1998)
20. E.Bermejo, A.Castiñeiras, L.J.Ackerman, M.D.Owens, D.X.West. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **627**, 1966 (2001)
21. L.J.Ackerman, P.E.Fanwick, M.A.Green, E.John, W.E.Running, J.K.Swearingen, J.W.Webb, D.X.West. *Polyhedron*, **18**, 2759 (1999)
22. В.Г.Юсупов. Дис. д-ра хим. наук. Институт химии АН УзССР, Ташкент, 1990
23. M.Gil, E.Bermejo, A.Castiñeiras, H.Bernaldo, D.X.West. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626**, 2353 (2000)
24. A.Castiñeiras, M.Gil, E.Bermejo, D.X.West. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **55**, 863 (2000)
25. N.V.Gerbeleu, A.A.Dobrov, Y.A.Simonov, J.Lipkowski, T.I.Malinowski. *Pol. J. Chem.*, **68**, 1621 (1994)
26. A.R.Cowley, J.R.Dilworth, P.S.Donnely, E.Labisbal, A.Sousa. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5270 (2002)
27. В.Г.Юсупов, М.М.Каримов, Г.М.Ларин, В.В.Минин, Б.Б.Умаров, Н.А.Парпиев, В.В.Алексеев. *Коорд. химия*, **16**, 1350 (1990)
28. X.Yao, H.Wang, R.Wang, L.Huang, G.Wang. *Chem. J. Chin. Univ.*, **9**, 487 (1988)
29. M.R.Taylor, E.J.Gabe, J.P.Glusker, J.A.Minkin, A.L.Patterson. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1845 (1966)
30. M.R.Taylor, J.P.Glusker, E.J.Gabe, J.A.Minkin. *Bioinorg. Chem.*, **3**, 189 (1974)
31. J.P.Jasinski, H.E.Exel, A.Castiñeiras, E.Bermejo, H.Bernaldo, D.X.West. *J. Chem. Cryst.*, **33**, 11 (2003)
32. J.P.Jasinski, J.R.Bianchini, J.Cueva, F.A.El-Saied, A.A.El-Asmy, D.X.West. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **629**, 202 (2003)
33. E.Bermejo, A.Castiñeiras, M.Gil, E.Labisbal, A.Sousa, H.Bernaldo, D.X.West. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **627**, 827 (2001)
34. P.E.Bourne, M.R.Taylor. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **36**, 2143 (1980)
35. G.Davies, A.El-Toukhy, K.D.Onan, M.Veidis. *Inorg. Chim. Acta*, **84**, 41 (1984)
36. K.D.Onan, A.El-Toukhy, M.Tawfik. *ACA Abstr. Papers (Winter)*, **14**, 60 (1986)
37. C.Hennig, K.-H.Hallmeier, G.Zahn, F.Tschwatschal, H.Hennig. *Inorg. Chem.*, **38**, 38 (1999)
38. A.Castiñeiras, E.Bermejo, D.X.West, L.J.Ackerman, J.Valdés-Martínez, S.Hermández-Ortega. *Polyhedron*, **18**, 1463 (1999)
39. E.López-Torres, M.A.Mendiola, J.Rodríguez-Procopio, M.T.Sevilla, E.Colacio, J.M.Moreno, I.Sobrados. *Inorg. Chim. Acta*, **323**, 130 (2001)
40. R.Herak, B.Prelesnik, V.M.Leovac, S.Yu.Chundak. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **47**, 1408 (1991)
41. A.Castiñeiras, M.Gil, E.Bermejo, D.X.West. *Polyhedron*, **20**, 449 (2001)
42. М.Т.Тошев, В.Г.Юсупов, М.М.Каримов, Х.Б.Дустов, Н.А.Парпиев, Г.Г.Александров, К.Н.Зеленин, Р.Н.Шелоков. *Коорд. химия*, **18**, 202 (1992)
43. E.J.Gabe, M.R.Taylor, J.P.Glusker, J.A.Minkin, A.L.Patterson. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **25**, 1620 (1969)
44. X.-L.Lin, L.Huang, C.-H.Huang, G.-X.Xu. *Chin. J. Struct. Chem.*, **16**, 133 (1997)
45. N.A.Bailey, E.D.McKenzie, J.M.Worthington. *Inorg. Chim. Acta*, **43**, 145 (1980)
46. L.A.Battaglia, P.G.Berzolla, A.B.Corradi, C.Pelizzi, G.Pelosi, C.Solinas. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3089 (1992)
47. J.-H.Zhou, Y.-X.Wang, X.-T.Chen, Y.-L.Song, L.-H.Weng, X.-Z.You. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **18**, 533 (2002)
48. Э.А.Аббасов. Дис. канд. хим. наук. РГУ, Ростов-на-Дону, 1990
49. J.S.Casas, A.Castiñeiras, M.C.Rodríguez-Arguelles, A.Sánchez, J.Sordo, A.Vázquez-López, E.M.Vázquez-López. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4056 (2000)
50. W.U.Malic, P.N.Dua. *Indian J. Chem., Ser. A*, **21**, 1083 (1982)
51. H.Yin, S.-X.Liu. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **18**, 269 (2002)
52. V.B.Arion, P.D.Beer, M.G.B.Drew, P.Hopkins. *Polyhedron*, **18**, 451 (1999)
53. V.Arion, K.Wieghardt, T.Weyhermueller, E.Bill, V.Leovac, A.Rufinska. *Inorg. Chem.*, **36**, 661 (1997)
54. A.K.Nandi, S.Chaudhuri, S.K.Mazumdar, S.Ghosh. *Inorg. Chim. Acta*, **92**, 235 (1984)
55. J.Gabel, V.Hasemann, H.Henriksen, E.Larsen, S.Larsen. *Inorg. Chem.*, **18**, 1088 (1979)
56. A.Mukhopadhyay, S.Pal. *Polyhedron*, **23**, 1997 (2004)
57. N.A.Bailey, S.E.Hull, C.J.Jones, J.A.McCleverty. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 124 (1970)
58. N.V.Gerbeleu, Y.A.Simonov, V.B.Arion, B.M.Leovac, K.I.Turta, K.M.Indrichan, D.I.Gradinaru, V.E.Zavodnik, T.I.Malinovskii. *Inorg. Chem.*, **31**, 3264 (1992)

59. C.Paek, S.O.Kang, J.Ko, P.J.Carrol. *Organometallics*, **16**, 1503 (1997)
60. C.Paek, S.O.Kang, J.Ko, P.J.Carrol. *Organometallics*, **16**, 4755 (1997)
61. K.Kopka, R.Mattes. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **50**, 1281 (1995)
62. M.Carcelli, S.Ianelli, P.Pelagatti, G.Pelizzi. *Inorg. Chim. Acta*, **292**, 121 (1999)
63. D.W.Wester, G.J.Palenik. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7565 (1974)
64. S.Ianelli, C.Pelizzi, G.Pelizzi, P.Tarasconi. *J. Chem. Cryst.*, **26**, 195 (1996)
65. M.Carcelli, S.Ianelli, L.Mavilla, C.Pelizzi, G.Pelizzi. *Inorg. Chim. Acta*, **245**, 43 (1996)
66. G.Pelizzi, A.Bacchi, I.Narovic-Burmazovic, M.Gruden, K.Andjelkovic. *Inorg. Chem. Commun.*, **4**, 311 (2001)
67. C.Pelizzi, G.Pelizzi, S.Porretta, F.Vitali. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **42**, 1131 (1986)
68. M.R.Bermejo, M.Fondo, A.M.Gonzalez, O.L.Hoyos, A.Sousa, C.A.McAulliffe, W.Hussain, R.Pritchard, V.M.Novotorsev. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2211 (1999)
69. A.Bonardi, S.Ianelli, C.Pelizzi, C.Solinas. *Inorg. Chim. Acta*, **232**, 211 (1995)
70. C.A.Brown, W.Kaminsky, K.A.Claborn, K.I.Goldberg, D.X.West. *J. Braz. Chem. Soc.*, **13**, 10 (2002)
71. N.C.Kasuga, K.Sekino, C.Koumo, N.Shimada, M.Ishikawa, K.Nomiya. *J. Inorg. Biochem.*, **84**, 55 (2001)
72. W.Choong, N.C.Stephenson, M.A.Ali, M.A.Malik, D.J.Philips. *Aust. J. Chem.*, **32**, 1199 (1979)
73. M.A.Ali, A.H.Mirza, R.J.Batcher, M.T.H.Tarafder, M.A.Ali. *Inorg. Chim. Acta*, **320**, 1 (2001)
74. V.M.Leovac, G.A.Bogdanovic, V.I.Cesljevic, V.D.Divjakovic. *Acta. Crystallogr., Sect. C*, **56**, 936 (2000)
75. G.J.Palenik, A.E.Kozioł, M.Gawron, R.C.Palenik, D.W.Wester. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **44**, 85 (1988)
76. O.Diouf, M.Grye, A.S.Sali, F.Tamboura, A.H.Barry, T.Jouini. *Z. Kristallogr.*, **216**, 421 (2001)
77. A.Bonardi, S.Ianelli, C.Pelizzi, G.Pelizzi, C.Solinas. *Inorg. Chim. Acta*, **187**, 167 (1991)
78. K.Andjelković, I.Ivanović, S.R.Niketić, B.V.Prelesnik, V.M.Leovac. *Polyhedron*, **16**, 422 (1997)
79. I.Ivanović-Burmazović, A.Bacchi, G.Pelizzi, V.M.Leovac. *Polyhedron*, **18**, 119 (1999)
80. K.Andjelković, R.Tellgren, S.R.Niketić, D.Sladić, D.Poleti. *J. Chem. Cryst.*, **29**, 575 (1999)
81. M.R.Bermejo, R.Pedrido, A.M.González-Noya, M.J.Romero, M.Vazquez, L.Sorace. *New J. Chem.*, **27**, 1753 (2003)
82. M.Carcelli, P.Mazza, C.Pelizzi, F.Zani. *J. Inorg. Biochem.*, **57**, 43 (1995)
83. J.Valdés-Martínez, J.H.Alstrum-Acevedo, R.A.Toscano, S.Hernández-Ortega, G.Espinosa-Pérez, D.X.West, B.Helfrich. *Polyhedron*, **21**, 409 (2002)
84. N.C.Kasuga, K.Sekino, M.Ishikawa, A.Honda, M.Yokoyama, S.Nakano, N.Shimada, C.Koumo, K.Nomiya. *J. Inorg. Biochem.*, **96**, 298 (2003)
85. G.F.de Sousa, V.M.Deflon, E.Niquet. *Transition Met. Chem.*, **28**, 74 (2003)
86. M.C.Rodríguez-Argüelles, M.B.Ferrari, G.G.Fava, C.Pelizzi, P.Tarasconi, R.Albertini, P.P.Dall'Aglio, P.Lunghi, S.Pinelli. *J. Inorg. Biochem.*, **58**, 157 (1995)
87. A.Bino, N.Cohen. *Inorg. Chim. Acta*, **210**, 11 (1993)
88. E.Labisa, A.Castiñeras, C.A.Brown, D.X.West. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **56**, 229 (2001)
89. M.A.Ali, A.H.Mirza, C.W.Voo, A.L.Tan, P.V.Bemhardt. *Polyhedron*, **22**, 3433 (2003)
90. G.F.de Sousa, D.X.West, C.A.Brown, J.K.Swearingen, J.Valdés-Martínez, R.A.Toscano, S.Hernández-Ortega, M.Höhrner, A.J.Bortoluzzi. *Polyhedron*, **19**, 841 (2000)
91. I.Ivanović, K.Andjelković, V.Beljanski, B.V.Prelesnik, V.M.Leovac, M.Momirovic. *J. Coord. Chem.*, **42**, 335 (1997)
92. K.Andjelković, I.Ivanović, B.V.Prelesnik, V.M.Leovac, D.Poleti. *Polyhedron*, **15**, 4361 (1996)
93. C.Pelizzi, G.Pelizzi, F.Vitali. *Transition Met. Chem.*, **11**, 401 (1986)
94. K.A.Abboud, R.C.Palenik, G.J.Palenik. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **52**, 2994 (1996)
95. S.W.Gaines, G.J.Palenik, R.C.Palenik. *Cryst. Struct. Commun.*, **10**, 673 (1981)
96. P.Kaur, W.T.Robinson, K.Singh. *J. Coord. Chem.*, **55**, 281 (2002)
97. M.V.Capparelli, P.De Meester, D.M.L.Goodgame, S.J.Gunn, A.C.Skapski. *Inorg. Chim. Acta*, **97**, L37 (1985)
98. C.Lorenzini, C.Pelizzi, G.Pelizzi, G.Predieri. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 721 (1983)
99. M.R.Bermejo, A.Sousa, M.Fondo, A.M.González, O.L.Hoyos, R.Pedrido, M.A.Maestro, J.Mahía. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626**, 506 (2000)
100. C.Pelizzi, G.Pelizzi, G.Predieri, F.Vitali. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2387 (1985)
101. C.Pelizzi, G.Pelizzi, G.Predieri, S.Resola. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1349 (1982)
102. A.H.Othman, K.-L.Lee, H.-K.Fun, B.-C.Yip. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **52**, 602 (1996)
103. V.M.Leovac, Z.E.Iveges, I.V.Cesljevic, V.Divjakovic, U.Klement. *J. Serb. Chem. Soc.*, **62**, 837 (1997)
104. B.Singh, A.K.Srivastav. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **24**, 1523 (1994)
105. C.Pelizzi, G.Pelizzi, F.Vitali. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 177 (1987)
106. M.Fondo, A.Sousa, M.R.Bermejo, A.García-Deibe, A.Sousa-Pedrares, O.L.Hoyos, M.Helliwell. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 703 (2002)
107. G.J.Palenik, D.W.Wester. *Inorg. Chem.*, **17**, 864 (1978)
108. B.Singh, P.Sahai, T.B.Singh. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **29**, 553 (1999)
109. G.J.Palenik, D.W.Wester, U.Rychlewska, R.C.Palenik. *Inorg. Chem.*, **15**, 1814 (1976)
110. A.Bacchi, I.Ivanović-Burmazović, G.Pelizzi, K.Andjelković. *Inorg. Chim. Acta*, **313**, 109 (2001)
111. K.Andjelković, A.Bacchi, G.Pelizzi, D.Jeremić, I.Ivanović-Burmazović. *J. Coord. Chem.*, **55**, 1385 (2002)
112. A.Bonardi, C.Merlo, C.Pelizzi, G.Pelizzi, P.Tarasconi, F.Cavatorta. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1063 (1991)
113. G.Dessy, V.Fares. *Cryst. Struct. Commun.*, **10**, 1025 (1981)
114. V.M.Leovac, V.Divjakovic, V.I.Cesljevic, R.Farlic. *J. Serb. Chem. Soc.*, **68**, 425 (2003)
115. A.Bino, R.Frim, M.van Genderen. *Inorg. Chim. Acta*, **127**, 95 (1987)
116. L.P.Battaglia, A.B.Corradi, C.Pelizzi, G.Pelosi, P.Tarasconi. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3857 (1990)
117. L.P.Battaglia, A.B.Corradi, G.Pelosi, P.Tarasconi, C.Pelizzi. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 671 (1989)
118. J.E.Thomas, R.C.Palenik, G.J.Palenik. *Inorg. Chim. Acta*, **37**, 459 (1979)
119. B.Singh, T.B.Singh. *Indian. J. Chem. A*, **38**, 355 (1999)
120. S.P.Summers, K.A.Abboud, W.S.Brey, B.Bechtel, R.C.Palenik, G.J.Palenik. *Polyhedron*, **15**, 3101 (1996)
121. S.Goel, O.P.Pandey, S.K.Sengupta. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **20**, 693 (1990)
122. P.M.McRitchie, R.C.Palenik, G.J.Palenik. *Inorg. Chem.*, **20**, 27 (1976)
123. C.Carini, G.Pelizzi, P.Tarasconi, C.Pelizzi, K.C.Molloy, P.C.Watfield. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 289 (1989)
124. J.S.Casas, E.E.Castellano, J.Ellena, M.S.García-Tánsende, A.Sanchez, J.Sordo, M.J.Vidarte. *Inorg. Chim. Acta*, **357**, 2324 (2004)
125. M.S.Shongwe, H.N.R.Al-Kharousi, H.Adams, M.J.Morris, E.Bill. *Inorg. Chem.*, **45**, 1103 (2006)

126. C.C.Gatto, E.S.Lang, A.Jagst, U.Abram. *Inorg. Chim. Acta*, **357**, 4405 (2004)
127. A.S.M.Al-Shihri, J.R.Dilworth, S.D.Howe, J.Silver, R.M.Thompson, J.Davies, D.C.Povey. *Polyhedron*, **12**, 2297 (1993)
128. G.J.Palenik, T.J.Giordano. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1175 (1987)
129. K.B.Gudasi, S.A.Patil, R.S.Vadavi, R.V.Shenoy, M.S.Patil. *Transition Met. Chem.*, **30**, 726 (2005)
130. G.J.P.Britovsek, V.C.Gibson, B.S.Kimberley, S.Mastroianni, C.Redshaw, G.A.Solan, A.J.P.White, D.J.Williams. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1639 (2001)
131. G.Chessa, G.Marangoni, B.Pitteri, V.Bertolasi, V.Ferretti, G.Gilli. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 915 (1990)
132. V.C.Gibson, S.McTavish, C.Redshaw, G.A.Sollan, A.J.P.White, D.J.Williams. *Dalton Trans.*, 221 (2003)
133. E.C.Constable, J.M.Holmes, P.R.Raithby. *Polyhedron*, **10**, 127 (1991)
134. J.Lewis, T.D.O'Donoghue, P.R.Raithby. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1383 (1980)
135. C.W.G.Ansell, J.Lewis, P.R.Raithby, T.D.O'Donoghue. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 177 (1983)
136. C.W.G.Ansell, J.Lewis, P.R.Raithby, J.N.Ramsden, M.Schröder. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 546 (1982)
137. L.R.Hanton, P.R.Raithby. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **36**, 1489 (1980)
138. C.W.G.Ansell, J.Lewis, M.C.Liptrot, P.R.Raithby, M.Schröder. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1593 (1982)
139. C.W.G.Ansell, J.Lewis, P.R.Raithby, J.N.Ramsden. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2127 (1982)
140. L.-Y.Chung, E.C.Constable, M.S.Khan, J.Lewis, P.R.Raithby, M.D.Vargas. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1425 (1984)
141. Z.P.Haque, D.C.Liles, M.McPartlin, P.A.Tasker. *Inorg. Chim. Acta*, **23**, L21 (1977)
142. R.E.Marsh, M.Kapon, S.Hu, F.H.Herbststein. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **58**, 62 (2002)
143. M.M.Bishop, J.Lewis, T.D.O'Donoghue, P.R.Raithby, J.N.Ramsden. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1390 (1980)
144. E.C.Constable, M.S.Khan, M.C.Liptrot, J.Lewis, P.R.Raithby. *Inorg. Chim. Acta*, **179**, 239 (1991)
145. A.Bacchi, A.Bonardi, M.Carcelli, P.Mazza, P.Pelagatti, C.Pelizzi, G.Pelizzi, C.Solinas, F.Zani. *J. Inorg. Biochem.*, **69**, 101 (1998)
146. A.I.Matesanz, J.M.Pérez, P.Navarro, J.M.Moreno, E.Colacio, P.Souza. *J. Inorg. Biochem.*, **76**, 29 (1999)
147. A.I.Matesanz, C.Pastor, P.Souza. *Inorg. Chem. Commun.*, **10**, 97 (2007)
148. M.Barboiu, M.Ruben, G.Blasen, N.Kyritsakas, E.Chacko, M.Dutta, O.Radekovich, K.Lenton, D.J.R.Brook, J.-M.Lehn. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 784 (2006)
149. B.F.Hoskins, R.Robson, H.Schaap. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **8**, 21 (1972)
150. B.F.Hoskins, I.A.S.McDonald. *Aust. J. Chem.*, **37**, 1395 (1984)
151. B.F.Hoskins, I.A.S.McDonald. *Aust. J. Chem.*, **37**, 725 (1984)
152. T.E.Crossley, B.F.Hoskins, I.A.S.McDonald, R.Robson. *Inorg. Chim. Acta*, **111**, 99 (1986)
153. B.F.Hoskins, C.J.McKenzie, I.A.S.McDonald, R.Robson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2227 (1996)
154. B.F.Hoskins, I.A.S.McDonald. *Aust. J. Chem.*, **42**, 1057 (1989)
155. M.Sakamoto, S.Itose, T.Ishimori, N.Matsumoto, H.Okawa, S.Kiga. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2083 (1989)
156. P.L.Iliopoulos, K.S.Murray, R.Robson, J.Wilson, G.A.Williams. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1585 (1987)
157. S.Yan, P.Cheng, D.Liao, Z.Jiang, G.Wang, H.Wang, X.Yao. *Polyhedron*, **11**, 879 (1992)
158. Ф.К.Жовмир, Ю.А.Симонов, В.В.Зеленцов, Н.В.Гэрбэлэу, М.Д.Ревенко, А.К.Строеску, А.Н.Соболев. *Журн. неорг. химии*, **33**, 2180 (1988)
159. А.С.Анцышкина, М.А.Порай-Кошиц, Г.Г.Садиков, В.В.Луков, В.А.Коган, С.И.Левченко. *Журн. неорг. химии*, **39**, 905 (1994)
160. C.Peng, D.Liao, S.Yon, J.Cui, Z.Jiang, G.Wang, X.Yao, H.Wang. *Helv. Chim. Acta*, **80**, 213 (1997)
161. C.Peng, D.Liao, S.Yan, J.Cui, Z.Jiang, G.Wang, X.Yao, H.Wang. *Inorg. Chim. Acta*, **248**, 135 (1996)
162. C.-Q.Ma, X.-N.Wang, W.-X.Zhang, Z.-G.Yu, D.-H.Jiang, S.-L.Dong. *Acta Chim. Sinica*, **54**, 562 (1996)
163. X.-H.Bu, M.Du, L.Zhang, X.-B.Song, R.-H.Zhang, T.Clifford. *Inorg. Chim. Acta*, **308**, 143 (2000)
164. M.Rajesh, K.Sudhir, S.Jyoti, H.Ram, S.D.Kuldip. *Indian J. Chem. A*, **39**, 421 (2000)
165. J.-T.Chen, D.-Z.Liao, R.-H.Zhang, Z.-L.Xiong, G.-M.Yang. *Polyhedron*, **13**, 1701 (1994)
166. M.-D.Gui, R.-H.Zhang, H.Yan, H.-M.Wang, X.-B.Chen, S.-J.Zhu. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **28**, 1381 (1998)
167. X.-H.Bu, S.-L.Lu, W.Chem, R.-H.Zhang. *J. Rare Earths Chin. Rare Earths*, **19**, 86 (2001)
168. X.-H.Bu, Y.-X.Gao, W.Chem, H.Liu, R.-H.Zhang. *J. Rare Earths Chin. Rare Earths*, **19**, 70 (2001)
169. J.-T.Chen, D.-Z.Liao, R.-H.Zhang, H.Chen, J.-Y.Lu. *Chem. J. Chin. Univ.*, **13**, 284 (1992)
170. Q.-H.Luo, S.Yang, M.-C.Shen, Z.Zhang. *Acta Chim. Sinica*, **48**, 355 (1990)
171. Н.В.Гэрбэлэу, М.Д.Ревенко, Ф.К.Жовмир, Б.Я.Куявская. *Журн. неорг. химии*, **31**, 2017 (1986)
172. G.Paolucci, P.A.Vigato, G.Rossetto, U.Casellato, M.Vidali. *Inorg. Chim. Acta*, **65**, L71 (1982)
173. S.M.Annigeri, A.D.Naik, U.B.Gangadharmath, V.K.Revankar, V.B.Mahale. *Transition Met. Chem.*, **27**, 316 (2002)
174. N.A.Vidyanand, V.B.Mahale. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **30**, 1193 (2000)
175. D.McFadyen, R.Robson, H.Schaap. *Inorg. Chem.*, **11**, 1777 (1972)
176. A.D.Naik, V.K.Revankar. *Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci.*, **113**, 285 (2001)
177. A.D.Naik, S.M.Annigeri, U.B.Gangadharmath, V.K.Revankar, V.B.Mahale. *Transition Met. Chem.*, **27**, 333 (2002)
178. А.П.Епифанцев, В.А.Коган, В.В.Луков, В.А.Локшин. *Журн. неорг. химии*, **37**, 2215 (1992)
179. В.А.Коган, Л.Д.Попов, В.В.Луков, А.Г.Стариков. *Журн. неорг. химии*, **39**, 1676 (1994)
180. С.И.Левченков, В.А.Коган, В.В.Луков, Л.Д.Попов, И.Н.Щербаков. *Журн. неорг. химии*, **38**, 1687 (1993)
181. В.В.Луков, С.И.Левченков, И.Н.Щербаков, С.В.Посохова, В.А.Коган. *Коорд. химия*, **27**, 148 (2001)
182. A.D.Naik, V.K.Revankar. *Indian J. Chem. A*, **43**, 1447 (2004)
183. В.В.Луков, И.Э.Геворкян, Е.В.Донцова, В.А.Коган, Л.Д.Попов, В.В.Дыков. *Коорд. химия*, **31**, 157 (2005)
184. В.В.Луков, С.И.Левченков, В.А.Коган. *Коорд. химия*, **25**, 51 (1999)
185. О.В.Маевский, Ю.П.Туполова, В.А.Коган, В.В.Луков, Л.Д.Попов. *Коорд. химия*, **32**, 704 (2006)
186. Y.Jadegoud, O.B.Ijare, B.S.Somashekar, G.A.N.Gowda, V.H.M.Mruthyunjayaswamy. *J. Coord. Chem.*, **61**, 508 (2008)
187. L.D.Popov, I.N.Shcherbakov, S.I.Levchenkov, Y.P.Tupolova, V.A.Kogan, V.V.Lukov. *J. Coord. Chem.*, **61**, 392 (2008)
188. M.Sakamoto, S.Itose, T.Ishimori, N.Matsumoto, H.Okawa, S.Kida. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1830 (1990)
189. В.А.Коган, В.В.Луков. *Коорд. химия*, **24**, 189 (1998)
190. В.А.Коган, В.В.Луков. *Коорд. химия*, **30**, 219 (2004)
191. С.И.Левченков, В.В.Луков, И.Н.Щербаков, В.А.Коган. *Коорд. химия*, **25**, 915 (1999)
192. С.И.Левченков, В.В.Луков, В.А.Коган. *Коорд. химия*, **22**, 153 (1996)

193. В.В.Луков, С.И.Левченков, В.А.Коган. *Коорд. химия*, **24**, 678 (1998)
194. В.В.Луков, С.И.Левченков, В.А.Коган. *Журн. неорг. химии*, **41**, 1332 (1996)
195. В.В.Луков, С.И.Левченков, С.В.Посохова, И.Н.Щербakov, В.А.Коган. *Коорд. химия*, **28**, 234 (2002)
196. S.Yan, P.Cheng, D.Liao, L.Bal, Z.Jiang, G.Wang. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **23**, 501 (1993)
197. U.N.Shetti, V.K.Revankar, V.B.Mahale. *Proc. Ind. Acad. Sci. Chem. Sci.*, **109**, 7 (1997)
198. A.S.Al-Shihri. *Spectrochim. Acta A, Mol. Spectrosc.*, **60**, 1189 (2004)
199. G.-S.Huang, Q.-B.Song, Y.-X.Ma. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **31**, 297 (2001)
200. P.Barbazán, R.Carballo, U.Abram, G.Pereiras-Gabián, E.M.Vázquez-López. *Polyhedron*, **25**, 3343 (2006)
201. W.-Y.Liu, Y.-X.Ma, Y.-F.Yuan, J.-T.Wang. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **31**, 917 (2001)
202. S.K.Srivastava, B.K.Srivastava, N.Gupta, O.P.Panday, S.K.Sengupta. *Indian J. Chem., A*, **36**, 771 (1997)
203. Y.-F.Yuan, L.-Y.Zhang, A.-G.Hu, J.-T.Wang, W.-Y.Liu, T.-Z.Ding. *Polyhedron*, **18**, 1247 (1999)
204. Y.Ma, G.Zhao. *Polyhedron*, **7**, 1101 (1988)
205. В.А.Коган, А.Н.Морозов, В.В.Луков. *Журн. неорг. химии*, **33**, 655 (1988)
206. Z.-L.Lu, W.Xiao, B.-S.Kang, Ch.-Y.Su, J.Liu. *J. Mol. Struct.*, **523**, 133 (2000)
207. J.E.J.C.Graúdo, N.L.Speziali, A.Abras, M.Hörner, C.A.L.Filgueiras. *Polyhedron*, **18**, 2483 (1999)
208. Н.А.Парпиев, В.Г.Юсупов, С.И.Якимович, Х.Т.Шарипов. *Ацилгидразоны и их комплексы с переходными металлами*. Фан, Ташкент, 1988
209. Y.Omote, R.Kobayashi, N.Sugiyama. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 2896 (1973)
210. C.-J.Fang, C.-Y.Duan, C.He, Q.-J.Meng. *Chem. Commun.*, 1187 (2000)
211. C.-J.Fang, C.-Y.Duan, D.Guo, C.He, Q.Y.Meng, Z.-M.Wang, C.-H.Yan. *Chem. Commun.*, 2540 (2001)
212. C.-J.Fang, C.-Y.Duan, H.Mo, C.He, Q.-J.Meng, Y.-J.Liu, Y.-H.Mei, Z.-M.Wang. *Organometallics*, **20**, 2525 (2001)
213. Zhao Gang, Cao Yuan, Wang Zhongming. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **26**, 617 (1996)
214. B.J.A.Jeragh, A.El-Dissouky. *J. Coord. Chem.*, **58**, 1029 (2005)
215. M.-X.Li, B.-G.Zhang, C.-Y.Duan, J.Xu, Q.-J.Meng. *Inorg. Chem.*, **44**, 5459 (2005)
216. В.А.Коган, А.Н.Морозов, С.Н.Любченко. *Коорд. химия*, **22**, 337 (1996)
217. А.Н.Морозов, В.А.Коган, В.В.Луков, В.Ю.Хельмер, А.С.Мирмилштейн, А.Г.Стариков, Ф.М.Овсянников. *Журн. неорг. химии*, **41**, 1671 (1996)
218. H.-Y.Zhang, D.-L.Chen, P.-K.Chen, D.-J.Che, C.-X.Cheng. *Polyhedron*, **11**, 2313 (1992)
219. J.K.Pandey, O.P.Pandey, S.K.Sengupta. *Indian J. Chem., A*, **43**, 1906 (2004)
220. A.Mala, A.K.Srivastava, O.P.Pandey, S.K.Sengupta. *Transition Met. Chem.*, **25**, 613 (2000)
221. F.Li, H.Zhang, L.Chen, Q.Wu, H.Xue, H.Zhang. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **26**, 339 (1996)
222. H.-Y.Zhang, D.-L.Chen, P.-K.Chen, D.-J.Che, S.-B.Wang. *Acta Chim. Sinica*, **50**, 995 (1992)
223. G.Zhao, F.Li, J.Xie, Y.Ma. *Polyhedron*, **7**, 393 (1988)
224. А.Н.Морозов, В.А.Коган, Л.Д.Попов. *Журн. неорг. химии*, **44**, 252 (1999)
225. К.Н.Зеленин, Л.А.Хорсеева, В.В.Алексеев. *Хим.-фарм. журн.*, **27**, 30 (1992)
226. B.Booth, T.Donnelly, A.Lettner. *Biochem. Pharm.*, **20**, 3109 (1971)
227. C.H.Chau-Stier, D.Minkel, D.H.Petering. *Bioinorg. Chem.*, **6**, 203 (1976)
228. Э.Р.Диланян, Т.Р.Овсепян, Ф.Г.Арсенян, Г.М.Степанян, Б.Т.Гарибджанян, Г.М.Пароникян, Л.Г.Акопян. *Хим.-фарм. журн.*, **23**, 602 (1989)
229. Е.А.Миронов, Э.Р.Диланян, И.В.Москалева, М.Е.Вольпин. *Коорд. химия*, **13**, 1593 (1987)
230. I.A.Matesanz, P.Souza. *J. Inorg. Biochem.*, **101**, 1354 (2007)
231. S.B.Tanaskovic, G.Gordana. *J. Serb. Chem. Soc.*, **69**, 187 (2004)
232. J.Lewis, K.P.Wainwright. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 739 (1977)
233. M.Katyal, Y.Dutt. *Talanta*, **22**, 151 (1975)
234. M.Takashi, S.Yoshiaki, M.Masami, F.Tsutomi. *Synlett*, **6**, 882 (2003)
235. P.Battistini, M.Carcelli, E.Dalcanale, C.Pelizzi, G.Pelizzi, L.Righini. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **309**, 167 (1998)
236. B.Rieger, L.S.Baugh, S.Kacker, S.Striegler. *Late Transition Metal Polymerization Catalysis*. Wiley, Weinheim, 2003
237. T.Takeshi, U.Shiro, N.Susumu, S.Isao. *Proc. Int. Soc. Optic. Eng.*, **2371**, 154 (1995)
238. T.Takeshi, N.Susumu, S.Isao. *Photochem. Photobiol.*, **59**, 366 (1994)
239. P.Tielmann, A.Marchal, J.M.Lehn. *Tetrahedron Lett.*, **46**, 6349 (2005)
240. K.Matsumoto, Y.Fujibayashi, K.Arano, A.Wada, A.Yokoyama. *Nucl. Med. Biol.*, **19**, 33 (1992)

METAL COMPLEXES WITH POLYFUNCTIONAL LIGANDS BASED OF BIS-HYDRAZONES OF DICARBONYL COMPOUNDS

L.D.Popov, A.N.Morozov, I.N.Shcherbakov, Yu.P.Tupolova, V.V.Lukov, V.A.Kogan

Department of Chemistry, Southern Federal University

7, Ul. Zorge, 344090 Rostov-on-Don, Russian Federation, Fax +7(863)264-8817

Data on metal complexes with bis-hydrazones obtained from various classes of dicarbonyl compounds are generalized and described systematically. The structure and the complexing ability of bis-hydrazones are considered and the factors influencing the structure of metal complexes are analyzed. The relationship between the structure and physicochemical properties of the considered compounds is discussed.

Bibliography — 240 references.

Received 11th February 2009