

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 12

ДЕКАБРЬ — 1977 г.

ТОМ XLVI

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 546.6 : 546.65

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

*B. T. Панюшкин, Ю. А. Афанасьев,
A. D. Гарновский, O. A. Osipov*

Систематизированы данные (преимущественно 1965—1975 годов) по координационной химии редкоземельных элементов (р. з. э.): рассмотрены синтетические, физико-химические и структурные аспекты комплексных соединений лантаноидов, главным образом с органическими *O*- и *N*-содержащими лигандами. Особое внимание удалено применению физических и физико-химических методов исследования в химии комплексных соединений р. з. э.

Библиография — 484 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2105
II. Особенности комплексообразования	2106
III. Синтез координационных соединений	2109
IV. Термодинамика комплексных соединений	2112
V. Исследование молекулярной структуры комплексов	2117
VI. Спектроскопическое изучение	2121

I. ВВЕДЕНИЕ

С момента появления монографии¹, в координационной химии редкоземельных элементов (р. з. э.) накопился обширный материал, публикация которого связана не только с теоретическими исследованиями, но главным образом с существенным расширением сферы практического применения р. з. э. и их комплексных соединений. Именно в последние 10—12 лет разработаны надежные пути выделения всех р. з. э. в индивидуально чистом состоянии^{2, 3}, что расширило возможности их практического применения в технике в тех случаях, когда чистота р. з. э. является основным условием (лазерные и полупроводниковые материалы, стекла различных родов, керамика и т. д.)². Координационные соединения р. з. э. вообще и внутрикомплексные, в частности, используются в качестве жидкостных сред в лазерах (металл-хелаты европия и тербия)^{4, 5}. Успешно применяются комплексы р. з. э. в качестве химико-терапевтических препаратов, в том числе и противораковых средств⁶, хотя лантаноиды (*Ln*) и не относятся к «металлам жизни»⁷. Примене-

ние соединений р. з. э. как парамагнитных сдвигающих реагентов (ПСР) способствовало развитию спектроскопии ЯМР⁸⁻¹¹. Координационные соединения р. з. э. используются также в мессбауэровской спектроскопии¹²⁻¹³.

Даже краткий перечень успехов в использовании комплексов р. з. э. в различных областях науки и техники показывает необходимость осветить достижения координационной химии лантаноидов за последние 10 лет. Вместе с тем, уже опубликованные обзоры по ПСР, например⁸⁻¹¹, очень ограниченно касаются этой области, тесно связанной с комплексами р. з. э. Мы практически не обсуждаем проблем комплексообразования и экстракции р. з. э. и аналитической химии лантаноидов, которые, несмотря на безусловную актуальность, слишком широки для настоящего обзора, посвященного успехам в синтезе, изучении физико-химических свойств и строения комплексов лантаноидов, достигнутым в последнее десятилетие (1965—1975 гг.).

II. ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Если в 50-х годах считалось, что для лантаноидов способность к комплексообразованию является нехарактерной, то накопленные в течение последних двух десятилетий данные позволили создать целый раздел в координационной химии — химию комплексных соединений редкоземельных элементов¹⁴⁻¹⁷.

Некоторые особенности координационной химии р. з. э. рассмотрены ранее Яцимирским¹, Мюллером², Спицыным и Мартыненко¹⁷, Форсбергом¹⁸. К настоящему времени большинство экспериментальных данных о расщеплении уровней энергии $4f$ -электронов ионов р. з. э. при комплексообразовании интерпретированы в терминах параметров полуэмпирической теории кристаллического поля (ТКП). Отличительные особенности состояний f -электронов в комплексах р. з. э. связаны прежде всего с тем, что они в значительной мере экранированы от поля лигантов внешними s -, p - и d -электронами, и поэтому меньше подвержены его возмущающему воздействию. В этих случаях спин-орбитальное взаимодействие значительно больше, чем для d -электронов. Поэтому для f -электронов реализуется особый вариант слабого кристаллического поля, когда оно меньше как межэлектронного, так и спин-орбитального взаимодействия¹⁸.

Для определения термов иона р. з. э. в кристаллическом поле необходимо исходить из его состояний с учетом межэлектронного и спин-орбитального взаимодействий, которые для каждого терма с данными орбитальными L и спиновыми S квантовыми числами характеризуются еще квантовыми числами J оператора полного момента количества движения. Распределение электронного облака в соединениях с полным моментом J и расщепление уровней последних под влиянием электростатического воздействия поля лигантов должно быть рассчитано методами теории возмущений или определено качественно методами теории групп¹⁸. Количественные расчеты расщеплений термов f -электронов проводятся аналогично случаю d -электронов¹⁹. Однако попытки вычисления параметров ТКП для соединений р. з. э. с известной структурой²⁰ показали невозможность получить удовлетворительное согласие между неэмпирическими значениями параметров ТКП и экспериментальными данными.

В 60-е годы была предпринята попытка более реалистично описать характер химической связи между ионами р. з. э. и лигандами на основе метода молекулярных орбиталей (МО), который позволяет учесть степень ковалентности рассматриваемых связей. Следует отметить, что точ-

ность выполненных к настоящему времени расчетов невелика. Тем не менее считают^{18, 21} установленным фактом, что значительная (если не подавляющая) часть расщепления уровней энергии 4f-оболочки обусловлена влиянием перекрывания 4f-орбиталей р. з. э. и орбиталей лигантов. Интеграл перекрывания между 4f-орбиталью иона р. з. э. и валентной *pr*, *ns*-орбиталью лиганда на порядок меньше, чем интеграл перекрывания между внешними незаполненными орбиталями²¹. Поэтому можно ожидать, что влияние перекрывания волновых функций иона р. з. э. и лигандов на структуру 4f-оболочки будет невелико.

В работах^{20–24} сравнивалось влияние внешнего электростатического поля и перекрывания 4f-орбиталей с орбиталями лигантов на расщепление уровней энергии 4f-оболочки. Показано, что f-электроны, экранируемые d-электронами в комплексах р. з. э., образуют слабые ковалентные связи с лигандами. Ковалентная связь ионов р. з. э. с лигандами образуется, главным образом, за счет смешивания заполненных орбиталяй лигантов с частично заполненными 4f-орбиталями и свободными 6s-, 6p-, 5d-орбиталями ионов р. з. э. Свободные 6s-, 6p- и 5d-орбитали расположены вне заполненных 5s²- и 5p⁶-оболочек; парные интегралы перекрывания рассматриваемых орбиталяй с орбиталями лигантов равны ~0,1. Расчеты по методу МО в приближении Вольфсберга — Гельмгольца (МВГ), например, для аниона тетраацетата европия²⁵, позволяют судить о свойствах валентной оболочки р. з. э. В²⁵ выполнен расчет двух комплексных ионов [EuO₈][–] и [EuO₈]^{5–}; оказалось, что избыточный заряд сосредоточивается в основном на атомах кислорода, не изменяя существенно заселенности орбиталяй атома европия. Метод МО обычно несколько завышает ковалентный вклад в химическую связь, «выравнивая» заряды на атомах; все же можно считать доказанным, что заряд валентной оболочки вполне может оказывать заметное влияние на расщепление уровней энергии 4f-оболочки²⁶.

При рассмотрении влияния перекрывания 4f-орбиталяй и орбиталяй валентной оболочки лигантов на расщепление уровней 4f-оболочки в рамках метода ЛКАО МО считают полезным²¹ различать два эффекта: ковалентного смешивания частично заполненной f-орбитали иона р. з. э. (f_α) с полностью заполненной групповой орбиталью лиганда (Φ_α), и изменения энергии молекулярной орбитали комплекса (Ψ_α) из-за перекрывания орбиталяй f_α и Φ_α . Расчет²⁶ энергии антисвязывающей орбитали с учетом этих обоих эффектов дает значения, согласующиеся с наблюдаемым экспериментальным расщеплением.

В приближении МВГ можно также оценить относительное расположение уровней энергии 4f-орбиталяй в зависимости от структуры координационного полизэдра. В соответствии с теорией²⁶, примесь ковалентной связи к ионной должна благоприятствовать образованию координационных полизэдров с вершинами, расположенными в направлении максимумов гибридной sp^3d^n -орбитали. Этому требованию удовлетворяет прежде всего девятикоординационный полизэр с симметрией D_{3h} . Из полизэдров с координационным числом (к. ч.) 8 наиболее предпочтительным должны быть додекаэдр с симметрией D_{2d} , в котором σ-связи образуются за счет гибридных орбиталяй sp^3d^4 , и квадратная антипризма (симметрия D_{4d}), где происходит гибридизация валентных орбиталяй sp^3d^4 или p^3d^5 . Возможен также девятикоординационный полизэр с симметрией C_{4v} ²⁷.

Расчеты²⁸ свидетельствуют о том, что иногда доля участия f-орбиталяй в координационных связях очень высока (от 34,8 до 46,2%), причем разница между вкладами f- и d-орбиталяй в построении полизэдров уменьшается с возрастанием номера элемента в ряду р. з. э. В работе²⁹

обсуждается связь между существованием трех областей кристаллохимической нестабильности в ряду р. з. э. и экстремальных участков на кривых энергии $4f$ -орбиталей. Первая область наиболее часто приходится на Pr, Nd, Sm, вторая — на Gd, третья — на Dy, Ho, Er. Изменение структур в первой области кристаллохимической нестабильности объясняется резким уменьшением энергий и эффективных радиусов $4f$ -орбиталей, полученных в расчетах³⁰ по методу Томаса — Ферми. Допускается²⁹ также возможность участия в связях f -орбиталей и более тяжелых р. з. э.

Можно считать установленным, что для ионов р. з. э. симметрия координационной сферы иногда существенно отклоняется от предсказанной для чисто электростатической модели. При этом важную роль играют особенности геометрии лиганда и смешанность координационной сферы: например, если кроме органического лиганда одновременно координируются молекулы растворителя или другой какой-либо неорганический или органический лиганд.

Изучение относительных геометрий комплексов р. з. э. оказалось также удобным при использовании метода МО в приближении углового перекрывания³¹. В основе метода лежит утверждение, что дестабилизация центрального атома вследствие образования ковалентных связей пропорциональна квадрату угловой части интеграла перекрывания, которая сильно зависит от геометрии комплекса. Так как в комплексах р. з. э. связывающие орбитали локализуются в основном на лигандах, а разрыхляющие — на центральном атоме (ц. а.), эффекты антисвязывания приобретают главное значение при образовании ковалентных связей в комплексах р. з. э. Таким образом появляется возможность оценить влияние эффектов антисвязывания на симметрию комплекса. Для ионов р. з. э. с электронной конфигурацией f^0 , f^7 и f^{14} эффекты антисвязывания не влияют на симметрию комплекса, которая зависит только от электростатического взаимодействия металла — лиганда.

При преимущественно ионной связи между ц. а. и лигандами предпочтительны более высокие к. ч., допускаемые относительными размерами центрального атома и лигандов (в зависимости от размера лигандов для соединений р. з. э. возможны к. ч. 8—12, а иногда^{14—16} и выше); а при данном к. ч. предпочтительным является полиэдр с треугольными гранями, так как он ближе всего апроксимирует сферу. Итак, если для р. з. э. с конфигурацией f^0 , f^7 , f^{14} симметрия комплекса зависит только от ион-дипольного электростатического взаимодействия, то для остальных р. з. э. комплексы, например, состава LnL_6 , где L — лиганд, образуются сравнительно редко и построены по типу октаэдра, а не тригональной призмы (в последнем случае имеет место наименьший эффект антисвязывания³¹). Подробное обсуждение³² показывает, что для комплексов р. з. э. с различными к. ч. эффекты антисвязывания могут определять тонкую структуру их координационного полиэдра.

Доказательством частично ковалентного характера связи в комплексах р. з. э. являются также экспериментальные данные физических измерений: изучение спектров люминесценции, спектров поглощения в различных областях длин волн³¹, спектров ЯГР^{12, 22}, фиксируемые рентгеноструктурным анализом отклонения симметрии комплексов от предсказаний электростатической модели¹⁸. Частично ковалентный характер химической связи в координационных соединениях требуют их отнесения к лабильным, а не к инертным комплексам. Лабильность комплексов р. з. э., способность ионов р. з. э. образовывать комплексы с переменными и высокими значениями к. ч. создает затруднения в исследовании координационных соединений р. з. э. как в твердом состоянии, так и в растворе.

В заключение необходимо указать на еще одну интересную особенность координационной химии р. з. э. Хотя наиболее характерной степенью окисления для р. з. э. является $3+$, некоторые ионы р. з. э.—Eu(III), Yb(III), Sm(III) — имеют склонность к восстановлению до двухвалентного состояния³³, причем ион Eu(III) обладает наибольшим сродством к электрону и наиболее легко восстанавливается до Eu(II). Не случайно удалось³⁴ препаративно выделить комплексы Eu(II) с N,N-бис(1-ацетонилетилен) этилендиамином.

Все выше изложенное иллюстрирует сложность и многообразие проблемы исследования координационных соединений р. з. э. и показывает необходимость использования многих методов для синтеза и физико-химического изучения комплексов р. з. э.

III. СИНТЕЗ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Выделение индивидуальных комплексов р. з. э. требует тщательного подбора растворителей, варьирования мольного соотношения реагентов и величин рН среды. В воде, одном из самых распространенных^{4, 16, 17} растворителей для синтеза координационных соединений р. з. э., образуются комплексы преимущественно со слабоосновными хелатообразующими органическими лигандами. Этот вывод подтверждается многочисленными примерами: в водных растворах синтезированы металл-хелаты лантаноидов с комплексонами^{1, 14, 35–38}, β -дикетонами^{39, 40}, пиразолонами и их производными⁴¹, N-оксидом 8-оксихинолина⁴², а также комплексы некоторых монодентатных лигандов (мочевины⁴³, тиомочевины⁴⁴, гуанидиновых гидрокарбонатов⁴⁵) и др.^{1, 14, 46, 47}. Как правило, кроме органического лиганда одновременно координируются молекулы растворителя (воды), однако из водной среды могут быть выделены комплексные соединения, не содержащие молекул растворителя^{48, 49}.

Аналогичные результаты могут быть достигнуты в водоорганических средах, так как порядок доморных свойств растворителей по отношению к р. з. э.—«жестким кислотам»⁴⁸ свидетельствует о значительной устойчивости кристаллогидратов лантаноидов^{50, 51}. Вместе с тем из водоорганических сред, приготовленных на основе кислородсодержащих растворителей с более высокой донорной активностью, чем вода (например, диметилсульфоксид—DMSO или диметилформамид—DMFA), могут быть выделены безводные комплексы р. з. э. или комплексные соединения со смешанным лигандным окружением⁴⁹. Существенное влияние на состав координационной сферы в этом случае оказывают порядковый номер р. з. э., природа органического растворителя и соотношение компонентов водоорганической смеси, использованной в качестве среды при синтезе комплексов. Одной из самых подходящих для синтеза комплексных соединений р. з. э. является водно-этанольная среда в которой получены комплексы лантаноидов с комплексонами^{1, 6, 17}, O,N,P-содержащими лигандами^{1, 14–17, 52–55}, в том числе тетраметилсульфоксидом⁵², салицилальгидразидом⁵⁶, N-салицилиденантраниловой кислотой⁵⁴, гексафторацетилацетоном и 4-метилпиридином⁵⁵, хлорпроизводными *o*-оксиацетофенона⁵⁸ и др.^{1, 16, 17, 49}. В той же смеси растворителей в щелочной среде из нитрата голмия и дипивалоилметана синтезированы кристаллические бис-⁵⁷ и трис-^{58, 59} дипивалоилметанаты голмия, существование которых в растворе предполагалось и ранее⁶⁰.

Нередко для получения безводных комплексов р. з. э. применяют абсолютный бензол, обладающий слабой сольватирующей способностью. Однако низкая растворимость в бензоле солей р. з. э. заставляет прово-

дить синтез с применением алкоголятов лантаноидов. Именно в этом растворителе были синтезированы труднодоступные металл-хелаты р. з. э. с *o*-оксиазометинами^{61–64}. Комплексы лантаноидов с основаниями Шиффа могут быть получены из хлоридов р. з. э. в метаноле^{65–67}.

Весьма удобным является метод получения комплексов р. з. э. в отсутствие растворителей. Таким способом получают сравнительно малоустойчивые комплексы ряда лантаноидов с монодентатными кислород-^{1, 68–71} и азот-¹⁶ содержащими лигандами, например, с органическими кислотами^{68–70} и жирными гетероциклическими аминами^{1, 16}. Вместе с тем этот метод, кажущийся нам весьма перспективным для получения несольватированных комплексов лантаноидов, пока не нашел должного распространения в координационной химии р. з. э.

При изменении мольного отношения реагентов (солей р. з. э. и лигандов) можно получать комплексные соединения различного состава с к. ч. от 6 до 12 (см. табл. 1)^{79–219}. Показано²²⁰, как при разном отношении реагентов (1 : 4, 1 : 5, 1 : 7) для одного и того же лиганда — антипирина — в метаноле могут быть получены комплексы $\text{Y}(\text{Ant})_n(\text{NCS})_3$, где $n=4–6$, а при отношении 1 : 3 — $\text{Y}(\text{Ant})_3(\text{NCS}) \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$. Состав комплексов солей р. з. э. с гидразином также существенно зависит от соотношения реагентов²²¹.

Существенное значение в синтезе комплексных соединений р. з. э. имеет контроль pH среды, в которой осуществляется получение комплексов. Особенно необходим учет этой величины при проведении синтеза в водной среде: лиганды должны быть слабоосновными соединениями, не способными осаждать гидроокись или гидроксосоль р. з. э.^{222–226}. Именно поэтому не удается выделить из водных растворов и водоорганических растворов комплексы р. з. э. с аминами, имеющими высокое значение pK_a^{16} .

Влияние величины pK_a на процесс комплексообразования р. з. э. с азотсодержащими лигандами было обнаружено в работе¹⁶⁹: LnCl_3 ($\text{Ln}=\text{Sm, Eu}$) с бензимидазолом ($pK_a=5,53$) образуют в водно-метанольной среде комплексы $\text{LnCl}_3 \cdot \text{L} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а с имидазолом ($pK_a=7,05$) гидроокись лантаноидов. Видимо, по той же причине удается сравнительно легко синтезировать в водусодержащих средах комплексы р. з. э. с низкоосновными²²⁷ и кислородсодержащими лигандами^{200–226}. Строгий контроль pH среды необходим не только для предупреждения возможности образования гидроокисей р. з. э., но и для направленного получения комплексов лантаноидов определенного типа. Металл-хелаты обычно получают в слабощелочных средах^{1, 35, 36, 42, 56, 71, 228, 229}, достигая необходимых величин pH добавлением аммиака или щелочи; молекулярные комплексы р. з. э. типа $\text{LnX}_3 \cdot m\text{L} \cdot p\text{Solv}$ (табл. 1) выделяются из близких к нейтральным растворам; в кислых средах наряду с аддуктами указанного выше типа образуются протонированные комплексные соединения лантаноидов^{230–233}.

Надежные пути синтеза и всестороннее изучение физико-химических свойств разнообразных солей лантаноидов^{234–237} позволили получить на основе O- и N-содержащих лигандов различные координационные соединения р. з. э. (табл. 1) и установить закономерности влияния ряда факторов на состав комплексов и координационное число р. з. э. Наибольшее к. ч. у комплексов р. з. э. с нейтральными лигандами достигается, когда анионом соли р. з. э. являются псевдогалогенидные группы^{108, 152, 202} или перхлорат²³⁸. Например, синтезированы $\text{Ln}(\text{phen})_4(\text{ClO}_4)_3$ и $\text{Ln}(\text{тергу})_3(\text{ClO}_4)_3$ с к. ч. соответственно 8 и 9^{72, 74}. *tris*-Комплексы с дипиридилом и фенантролином^{152, 202} получены в случае анионов NCS и SeCN: по данным ИК-спектров¹⁰⁸, к. ч. комплексов равно 9. Если же

ТАБЛИЦА 1

Состав координационных соединений р. з. э.⁷²⁻²¹⁹

Формула	L	X, n	Ссылки
LnL_nX_3	пиридин, 1,2-пропандиамин, 2,4,6-три- α -пиридилил-1,3,5-триазин, тиоксаноксид, тетраметиленсульфоксид	$\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3, \text{ClO}_4; n = 2-9$	72-78
$\text{LnL}_6\text{X}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	антипирин, о-фенантролин, N, N'-этиленкарбамид, тетраметилмочевина, 1,3- или 1,1-диметилкарбамид	$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{ClO}_4, \text{NO}_3, \text{NCS}; n = 0-3$	79-84
LnL_5X_3	мочевина, N, N-диалкиламид	$\text{X} = \text{I}, \text{NCS}$	85-88
$\text{LnL}_4\text{X}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	гидразин, 1,10-фенантролин, мочевина, алкилглиомочевина, диметилформамид, диметилацетоацетамид, N, N, N', N'-тетраметилмочевина	$\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3, \text{SO}_4, \text{ReO}_4, \text{NCS}, \text{ClO}_4, \text{C}_2\text{O}_4; n = 0-2$	89-104
LnL_3X_n	гидразин, пиридин, гликолят, ацетилацетонат, бензоат, пропионат, алкилиоfosфанат, дипивалилметанат, α -аминокислота, β -дикетон, основания Шиффа, цикlopентадиен	$\text{X} = \text{H}_2\text{O}, \text{EtOH}, \text{MeOH}; n = 0-4$	65-67 105-141
$\text{LnL}_3\text{X}_3 \cdot n\text{Solv}$	1,10-фенантролин, 2,2'-дипиридин, гидразин, уротропин, антипирин, α -аминокислота, α -фуроиноксим, алкилдигидропирилметан, трибутилфосфат, изоцианат	$\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{I}, \text{SO}_4, \text{C}_2\text{O}_4, \text{ClO}_4, \text{NO}_3, \text{SCN}, \text{SeCN}; \text{Solv} = \text{H}_2\text{O}, \text{EtOH}, \text{MeOH}, n = 0-5$	142-154
$\text{LnL}_2\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	дипивалилметанат, фталоцианин, дифталоцианин	$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; n = 0-2$	57-155
$\text{Ln}(\text{L})\text{X}_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$	4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенил, 4,4'-дипиридин-бензимидазол, α -аминокислота, малонат, бутират, тартрат, гидроксиэтилиминодикаетат	$\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3; m = 0-3, n = 1-6$	156-169
$\text{LnL} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	этилендиаминтетраакетат, мононитрилацетат, цитрат, алкилфосфнат, триметиллитат	$n = 0-8$	170-183
$\text{LnL}_3\text{L}'_n$	L- β -дикетон, хлорсалицилат, 2,3-оксидафтонат, 2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионат; L'-николин, пиридин, 1,10-фенантролин, хинолин, трифениларсиноксид	$n = 1, 2$	184-194
$\text{LnL}_3(\text{NO}_3)_2(\text{ClO}_4)_2$	2,2'-дипиридин	—	195
$\text{LnL}_2\text{X}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,10-фенантролин, 4,4'-дипиридин, 2,2'-дипиридин, тетрагидрофуран, тиокарбамид, триглицин	$\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3, \text{SCN}, \text{SeCN}, \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2; n = 0-6$	196-216
$\text{Ln}_2\text{L}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	малонат, николинат, хинолинат, диэтилмалонат, диоксималонат	$n = 1-8$	217-219

анионом является Cl^- или NO_3^- -группа, образуются *bis*-комплексы, а к. ч. > 6 достигается за счет связывания с молекулами растворителя⁸⁹. Анализ рентгеноструктурных данных по комплексам р. з. э. с изоэлектронными тетраэдрическими (ClO_4^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и SiO_4^{4-}) и треугольными (NO_3^- , CO_3^{2-} , BO_3^{3-}) анионами свидетельствует²³³ о понижении к. ч. лантаноида по мере возрастания формального заряда оксоаниона.

Причем к. ч. в ряду комплексов р. з. э. с EO_4^- -анионом уменьшается в указанном ряду от 9 до 6, а в случае EO_3^- — от 12 до 8.

Влияние природы лантаноида на к. ч. комплексов детально обсуждено Аслановым и Порай-Кошицем²³⁸. Давно известна^{1, 14, 16, 17} тенденция к понижению к. ч. в ряду р. з. э. от La к Lu. Авторы²³⁸ отмечают, что к. ч. р. з. э. в соединениях одного и того же ряда (сульфатах, фосфатах, гипофосфитах, силикатах) для более легких лантаноидов выше, чем тяжелых. Та же тенденция наблюдается для комплексов р. з. э. с нитрат-, карбонат-, карбоксилат- и ортоборанат-анионами и с амидами органических кислот. Дав объяснение рассмотренным тенденциям, Асланов и Порай-Кошиц справедливо подчеркнули, что координационное число р. з. э. и состав их комплексов существенно зависят от природы лиганда.

Хелатообразующие лиганды стабилизируют комплексы с постоянным к. ч. лантаноида независимо от атомного номера р. з. э. В этом случае к. ч. лантаноида определяется в первую очередь геометрическими характеристиками лигандной системы: звенностью и числом металлоциков, жесткостью их конфигурации и другими факторами, приводящими к устойчивости металлохелатов²³⁹. Среди перечисленных факторов особенную роль приобретает звенность металлоциков²³⁸: четырехчленные циклы способствуют образованию комплексов р. з. э. с к. ч. 8—12; пятичленные приводят к формированию комплексов с постоянным к. ч.: у легких р. з. э. — 9, тяжелых — 8; шестичленные образуют комплексы с к. ч. 8 (легкие р. з. э.) или 7 (тяжелые р. з. э.).

Постоянный состав комплексов для всего ряда р. з. э. может наблюдаться и в комплексных соединениях с объемными монодентатными лигандами (например, к. ч. 6 реализуется для комплексов р. з. э. с N,N,N',N'-тетраметилмочевиной)²³⁸. Большой литературный материал, обобщающий закономерность образования кристаллических комплексов р. з. э., приведен в монографиях^{240, 241}. В химии π-комплексов лантаноидов преобладают методы синтеза, характерные для получения π-комплексов переходных металлов^{242, 243}.

IV. ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

После опубликования монографии¹ появилось большое число работ, свидетельствующих о справедливости подхода Яцимирского и соавторов к интерпретации термодинамики комплексов лантаноидов с разнообразными лигандами, который позволяет учесть при оценке устойчивости комплексных соединений р. з. э. тонкое строение лигандной системы, влияние ряда факторов: изменения упорядоченной структуры воды вокруг комплексного иона, состава комплекса и других на процесс комплексообразования (т. е. на число и тип реакций)^{244—250}.

В последнее время важное значение приобретают калориметрические измерения энталпий ступенчатого комплексообразования, которые имеют ряд преимуществ по сравнению с обычными методами оценки констант образования²⁴⁴. Особый интерес представляет метод калориметрического титрования²⁴⁵, с помощью которого во многих случаях удается получать сведения о числе и типе одновременно протекающих в системе реакций, а также о концентрации различных участвующих в ней реагентов. Кроме того этот метод позволяет определять значения ΔH , ΔS и ΔG на основании только калориметрических данных. Так, например, для комплексов фторидов р. з. э.²⁴⁷ наблюдалась линейная корреляция между ΔH и ΔS , что позволяет рассматривать комплексы LnF^{2+} как соединения с преимущественно ионной связью. Положительные и довольно высокие значения энтропий образования (18—20 э. е.) позволяют^{246—248}

сделать вывод о том, что комплексы фторидов и сульфатов р. з. э. имеют внутрисферное строение.

В настоящее время известны все термодинамические характеристики реакций комплексообразования лантаноидов (кроме *Pm*) с различными органическими лигандами: пропионатом, изо-бутиратом²⁵¹, α -гидрооксиизобутиратом²⁵², ацетатом³⁹, лактатом²⁵², гликолятом²⁵¹, меркаントопропионатом²⁵³, дигликолятом³⁹, этилендиаминететраацетатом (ЭДТА), этилсульфатом^{253, 254}, нитрилотриацетатом (HTA)²⁵⁵, диэтилентриаминететраацетатом (ДТРА)^{256, 257}, триэтилентетраминатом¹⁶; триаминотрииленаминатом²⁵⁸, треонином и оксипролином²⁵⁹, тиогликолевой кислотой²⁶⁰ и др.

Рассмотрение указанных работ позволяет отметить некоторые общие закономерности изменения термодинамических функций реакций комплексообразования в ряду лантаноидов. Большие значения ΔH гликолятов р. з. э. по сравнению с ацетатами, пропионатами, изобутиратами, вероятно, могут быть объяснены образованием дополнительной связи с гидроксильной группой гликолятного аниона. Замена атома кислорода атомом серы понижает устойчивость комплекса, и величины ΔH и ΔS для изученных тиогликолятов La, Sm, Er очень близки к таковым для ацетатов р. з. э.²⁵². Термодинамические параметры лактатов и α -гидрооксиизобутиратов близки к параметрам гликолятов:

	ΔH , ккал/моль	
	La	Lu
Лактаты ²⁵²	-4,58	-2,19
α -Гидроксиизобутираты ²⁵²	-4,96	-4,11
Гликоляты ²⁵²	-0,85	-0,65
Гликоляты ²⁴	-0,63	-0,29 (Yb)

Предполагая, что комплексообразование для дигликолинатов происходит главным образом за счет разрушения гидратной оболочки гидратированного иона лантаноида, авторы²⁵³ показали, что резкое изменение энтропии и, следовательно, разрушение гидратной оболочки начинается примерно с середины ряда р. з. э.

Измерена²⁵⁴ теплота реакции $Ln^{3+} + L^{3-} \rightarrow LnL$, где HTA = H_3L для всех лантаноидов, кроме La. Для LaHTA теплота образования приведена в работе²⁵⁵. В ряду La, Gd, Lu наблюдается, как и для более простых органических лигандов, максимум (или минимум) абсолютной величины теплоты образования для Gd. Значение ΔS в цериевой группе постоянно, а в иттриевой — увеличивается.

Значение ΔH комплексов лантаноидов с ЭДТА увеличивается от La к Nd, уменьшается к Tb, а затем снова растет, т. е. общий ход такой же, как для других комплексов^{256, 257}. Однако имеется существенное различие: зависимость теплоты образования, а также ΔS , от атомного номера для LnЭДТА имеет минимум для Gd (так же, как для комплексов LnСДТА²⁵⁸). Это вероятнее всего связано с различным строением комплексов в подгруппах церия и иттрия. С этим предположением согласуются данные по изменению энтропии в ряду указанных комплексов²⁵⁹. Максимальное изменение энтропии наблюдается в комплексах LnСДТА (до 80—105 э. е.)²⁵⁸. Отклонение ΔH комплексов в ряду La, Gd, Lu от монотонной зависимости указывает на то, что для LnЭДТА наблюдается стабилизация в цериевой группе и дестабилизация — в иттриевой.

Имеющиеся данные^{249, 250, 258} показывают, что изменения термодинамических функций с порядковым номером лантаноидов имеют немонотонный вид для всех комплексов. Наблюдаются определенная симбат-

ность изменений обеих термодинамических функций (ΔH и ΔS) комплексов лантаноидов с одним и тем же лигандом, однако ΔH и ΔS с лигандами различных строений и дентатностью могут изменяться в ряду аналогично. Следовательно, характер изменения термодинамических функций определяется изменением свойств центральных атомов, а не лигандов. Немонотонный *S*-образный вид кривой зависимости энталпии от порядкового номера лантаноида свидетельствует против мнения о преимущественно электростатическом взаимодействии ионов лантаноидов с лигандами. По данным^{244–246}, характер изменения термодинамических функций в ряду лантаноидов может определяться изменением структуры комплекса, в частности, изменением к. ч. и, вероятно, изменением доли участия f -орбиталей в образовании координационной связи²⁶⁰.

При комплексообразовании в водной среде ионов р. з. э. с α -амино-кислотой — валином²⁶¹ величина константы устойчивости (K_1) в интервале температур от 15 до 55°С изменяется от La к Lu с образованием излома у Gd. При этом зависимость $\lg K_1$ от атомного номера р. з. э. имеет вид выпуклой кривой с максимумом в группе церия, что объясняют частичным образованием ковалентной связи с учетом энергии экстрапостабилизации, а также изменением к. ч. в ряду р. з. э. Для комплексов р. з. э. с глицином и гистидином^{262, 263} предполагается внутрисферная координация металла и лиганда с разрушением гидратной оболочки металла. Однако исследования в работах^{262, 263} проведены при высоких ионных силах (2 и 3,0 моль/л NaClO_4 соответственно). Можно предположить поэтому, что с увеличением суммарной концентрации среды (NaClO_4 + лиганд) в большей степени разрушается гидратная оболочка иона металла с вытеснением молекул растворителя из внутренней сферы этого иона. При ионной силе 0,1 (KCl) гидратная оболочка ионов металлов не разрушается у элементов церевой группы и несколько затрагивается у элементов группы иттрия, поэтому наблюдается быстрое возрастание ΔS с ростом атомного номера р. з. э.

Закономерное возрастание устойчивости от La к Lu обнаружено для комплексов р. з. э. с β -фенил- α -аланином, тирозином и триптофаном²⁶⁴, N,N-бис-карбоксиметил-2-аминоалкановыми кислотами²⁶⁵, 5,5-диметил-1,3-циклогексаном²⁶⁶, метил-3-меркаптопропионатом²⁶⁷, этилен-N,N'-ди-глутаровой кислотой²⁶⁸. Найденное закономерное возрастание устойчивости от La к Lu может быть объяснено тем, что в ряду La—Lu уменьшается ионный радиус и соответственно увеличивается сродство элемента к электрону, что в свою очередь усиливает координацию р. з. э. к атому азота (группы — NH_2 аминокислоты).

Известно, что устойчивость комплекса обратно пропорциональна константе диссоциации лиганда (K_d). Эта закономерность справедлива и для комплексов р. з. э. Константы устойчивости ацетатов р. з. э. выше, чем монохлорацетатов, тогда как K_d уксусных кислот увеличиваются по мере увеличения числа атомов хлора²⁶⁹. Та же закономерность прослеживается на примере салицилатов, антранилатов, ацетилацетонатов и 8-оксихинолятов^{210, 270–286}, а также разнообразных комплексонатов р. з. э. Для комплексов с некоторыми карбоновыми кислотами (например, для малонатов, сукцинатов и фумаратов р. з. э.^{286–293}) обнаружена линейная зависимость $\lg K_1$ от pK_1 лигандов (для монокарбоксилатов) и pK_2 (дикарбоксилатов). Рассмотренная закономерность может быть нарушена: так, комплексы р. з. э. с динитросалициловой кислотой (ДНС) прочнее хлорацетатов (ХА) р. з. э., хотя $K_d(\text{ДНС}) > K_d(\text{ХА})$. Авторы²⁶⁹ объясняют эту аномалию образованием хелатных циклов в комплексах лантаноидов с ДНС. Замена карбоксильных групп (нитрилоториацетаты р. з. э.) на менее кислую спиртовую (гидроксизтилиминоацетаты р. з. э.) приво-

дит не к увеличению, а к уменьшению констант устойчивости комплексов р. з. э., что связывают²⁹⁴ с изменением звеньев металлоцикла.

Звенья и стерическая нежесткость хелатного цикла являются важными факторами, влияющими на устойчивость координационных соединений р. з. э. Устойчивость комплексов этилендиамин-N,N'-диянтарной и этилендиамин-N,N'-дималоновой кислот выше, чем этилендиглутаратов, так как два первых комплексона образуют с р. з. э. соответственно устойчивые пяти- и шестичленные металлоциклы, а в этилен-N,N'-диглутатах реализуются сравнительно малоустойчивые семичленные хелатные циклы²⁶⁸. Комpleксы Eu(III) с циклогександиаминотетрауксусной кислотой (СДТА)²⁹⁵⁻²⁹⁸ образуются при большем избытке лиганда, чем, например, аналогичные комплексы с этилендиаминтетраацетатом, что связывают с жесткостью структуры СДТА, затрудняющей вхождение второго лиганда во внутреннюю сферу металла. Последнее приводит к тому, что $\lg K_2 \sim \text{const}$ в ряду Gd—Lu для комплексов (1 : 1) с салицильгидроксамовой кислотой²⁴⁷, 8-оксихинолином и некоторыми его 5,7-дизамещенными²⁴⁸, в то время как в изменении $\lg K_1$ наблюдается обычная закономерность: увеличение от La к Sm и от Gd к Lu, причем $\lg K_1$ для Gd ниже, чем для Sm.

Для комплексов с 5-сульфосалициловой кислотой (ССК) состава Ln(Y)(ССК)₂, где Y=ЭДТА—ОН, ЭДТА, ЦДТА (*транс*-1,2-диаминоциклогександиамин-N,N,N',N'-тетраацетат), и комплексов Ln(Y)(ССК)₂, где Y=ИМДА (иминодиацетат), НТА в спиртовых растворах (pH 10,7–11,0) значения K показывают усиление хелат-эффекта в ряду ЭДТА—ЦДТА—ОН (комплексы 1 : 1 : 1) и НТА—ГИМДА (гидроксиэтилиминодиацетат) — ИМДА (комплексы 1 : 1 : 2)²⁹⁹.

Интересно сопоставить значения энталпии (ΔH_1) для хелатов р. з. э. (1 : 1) с ЭДТА с изменениями энталпии (ΔH_2) хелатов р. з. э. (1 : 1 : 1) со смешанными лигандами — ЭДТА — ТПФ (триполифосфат) или АТФ (аденозинтриофосфат)³⁰⁰. Изменения ΔH_2 для тяжелых лантаноидов Gd—Tm по сравнению с соответствующими комплексами р. з. э.— ЭДТА (1 : 1) более экзотермичны; напротив, для легких р. з. э. за исключением La(II), ΔH_2 менее экзотермичны, чем ΔH_1 , что может быть объяснено образованием сверхкоординационных связей при взаимодействии тяжелых р. з. э. с ЭДТА (комплексы 1 : 1), АТФ или ТПФ. Образование комплексов со смешанными лигандами в случае более легких лантаноидов также должно сопровождаться более экзотермичным значением ΔH_2 ; однако энергия, выделяемая при отрыве сильно связанной координационной воды и лигандных групп, в этом случае уменьшает значение ΔH_2 . Энтропии хелатов (1 : 1 : 1) (ΔS_2^0) относительно невелики и более отрицательны, чем энтропия ΔS_1^0 для хелатов р. з. э.— ЭДТА (1 : 1) очевидно, из-за отталкивающего взаимодействия отрицательно заряженных хелатов р. з. э.— ЭДТА с четырех- или пятизарядными анионами АТФ или ТПФ при образовании смешанных комплексов. Для последних энтропия увеличивается от La к Pr, затем уменьшается до Tb, снова увеличивается до Er и понижается к Tm, что также относят за счет различий в степени гидратации ионов р. з. э. в указанном ряду. Как и следовало ожидать, энтропия образования комплексов со смешанными лигандами р. з. э.— ЭДТА—АТФ или ТПФ в газовой фазе становится значительно более положительной, чем в растворителе.

Для характеристики влияния на устойчивость комплексов р. з. э. природы донорного центра в молекуле лиганда имеется относительно мало сведений. Однако известно¹³, что по тенденции к комплексообразованию с лантаноидами — «жесткими кислотами» донорные атомы можно расположить в ряд O>N>S. Такой порядок подтверждается трудностью

получения комплексов р. з. э. с азотсодержащими лигандами¹⁶ по сравнению с кислородными донорами^{1, 17, 39} и практическим отсутствием сообщений о комплексных соединениях лантаноидов с лигандными системами, в которых донорными атомами являются «мягкие» сера, теллур, фосфор и мышьяк. Указанное обстоятельство не позволяет оценить относительную «жесткость» ионов лантаноидов с точки зрения концепции ЖМКО⁴⁸. Для решения этого вопроса, как и проблемы конкурентной координации³⁰¹, необходимы сведения об устойчивости комплексов р. з. э. в рядах лигандов с изменяющимися донорными центрами: O>S>Se и N>P>As, а также количественная оценка льюисовской кислотности солей р. з. э.³⁰².

Определение констант ступенчатого комплексообразования р. з. э. в смешанных водноорганических растворах и неводных средах привлекает все большее внимание исследователей: известны результаты изучения устойчивости ацетатных комплексов р. з. э. в водно-этанольных растворах, в диоксане и в водно-диоксановых растворах^{281–283}, с салициловой и антраксиловой кислотами в метаноле^{270, 280}, ацетилацетоном в метанольных и диоксановых растворах^{281, 284}, 8-оксихинолином в 50%-ном *n*-пропиленовом спирте²⁷⁴. Эти данные позволяют судить о ходе изменения констант диссоциации как при варьировании ионной силы раствора, так и состава смешанного растворителя.

Расчет на ЭВМ ступенчатых констант устойчивости показал²⁷⁶, что с увеличением атомного номера р. з. э. устойчивость их комплексов монотонно возрастает. Однако между значениями полной константы устойчивости и ступенчатыми константами устойчивости нет простой связи: у сольватокомплексов р. з. э. эффект комплексообразования разделяется на вклады внутри- и внешнесферного взаимодействия^{270–274}. Вклад внутрисферного комплексообразования зависит от состава смешанного растворителя²⁷¹, а суммарный эффект комплексообразования — также от природы аниона соли р. з. э. Имеются достаточно хорошо разработанные методики, позволяющие рассчитывать константы устойчивости при ступенчатом комплексообразовании кислых (протонированных) комплексов лантаноидов^{295–297, 303–314}.

При эквимолярном соотношении неодима и этилендиимииндиуксусной кислоты (ЭДДА) в области pH 5,19–6,01 существуют акво-ион, протонированный и нормальный комплекс 1:1, а при пятикратном избытке лиганда — комплекс 1:2³⁰⁴. Для сопоставления с данными измерений pH-потенциометрическим методом³¹⁵, полученные величины констант устойчивости NdL⁺ и NdL²⁻ были пересчитаны на ионную силу 0,1. Значения $\lg K^{\text{NdL}^+} = 6,8 \pm 0,15$ и $\lg K^{\text{NdL}^2-} = 4,97 \pm 0,08$, найденные в³¹⁴, меньше приведенных в³¹⁵ (8,06 и 5,63 соответственно) возможно, за счет того, что при расчете не учитывалось образование протонированного комплекса. Последнее подтверждается также сопоставлением данных^{316, 317}. Расчитанные константы устойчивости протонированных комплексов с гексаметилендиаминтетрауксусной и иминодиуксусной кислотами были сопоставлены с величинами констант устойчивости, средними арифметическими из трех кривых титрования (доверительные интервалы $\lg K$ не превышали 0,1)³⁰³. Сходство в устойчивости комплексов р. з. э. с приведенными выше кислотами указывает на одинаковую дентатность лигандов; сопоставление данных³⁰³ и^{318, 319} затруднительно из-за отсутствия величин ионной силы раствора, а также иных значений pH и соотношений [Ln]:[L].

Значения $\lg K$ возрастают, а значения $\lg K_{\text{п}}$ (констант протонизации) закономерно убывают в ряду р. з. э. от La к Lu. Оба эффекта связывают^{320, 321} с изменениями в этом ряду эффективного ионного потенциала.

Наблюдается также обычная для комплексных соединений р. з. э. задержка роста устойчивости по ряду у Gd, хотя излом выражен слабо.

Некоторые общие закономерности комплексообразования лантаноидов интерпретированы^{322, 323} с точки зрения так называемого тетрад-эффекта.

В заключение необходимо указать на попытки использования современных методов радиоспектроскопии (метод ЯМР) и квантовой химии для определения констант устойчивости комплексов р. з. э. Система

ТАБЛИЦА 2

Измеренные и вычисленные значения $\lg K_1^{325}$

р. з. э.	Дипептид, измер.	Диглицин, выч.	Трипептид		α-Проглицин, измер.
			измер.	выч.	
Nd(III)	2,32	2,36	1,95	2,16	2,75
Er(III)	2,57	2,46	2,50	2,26	3,10
Gd(III)	2,39	2,50	2,10	2,30	3,00
Ho(III)	2,46	2,63	2,20	2,43	3,25
Yb(III)	2,80	2,70	2,40	2,50	3,50

р. з. э.—ЭДТА—Cit (цитрат) изучена методом ПМР³²⁴. По сдвигу сигнала этиленовых протонов ЭДТА при образовании смешанного комплексного соединения Lu(ЭДТА)Cit в области pH 4—7 определена величина $\lg K=1,2 \pm 0,1$, которая на два порядка меньше константы устойчивости аналогичного комплекса неодима и на порядок меньше константы устойчивости комплекса Lu(ЭДТА)ИМДА ($\lg K=2,5 \pm 0,4$).

Сопоставление значений, измеренных потенциометрическим методом при ионной силе 0,1 (KCl), температуре $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ и соотношении $[\text{Ln}]:[\text{L}]=1:2$ и $1:4$, и величин, рассчитанных³²⁵ исходя из квантовохимических данных распределения заряда на атомах лигандов и поляризуемости между ионом лантаноида и атомами лиганда^{326, 327}, обнаруживает удовлетворительную корреляцию (табл. 2).

V. ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ

1. Рентгенофазовый анализ

Многие комплексы р. з. э. имеют различные типы кристаллических решеток, причем переход от одного типа к другому наблюдается в различных местах ряда лантаноидов: на неодиме и гадолинии³²⁸, иттербии и тербии³²⁹ и т. д. По сравнению с комплексами *d*-элементов ионы р. з. э. с тем же лигандом образуют менее совершенный координационный полимер: весьма характерная для комплексов *d*-элементов октаэдрическая конфигурация в случае р. з. э., как правило, не может быть реализована (особенно с полидентатными лигандами¹⁷), так как большой размер иона р. з. э. делает структуру внутренней координационной сферы весьма напряженной. Установлено, что на формирование кристаллической структуры влияет время хранения образцов. Некоторые координационные соединения р. з. э. рентгеноаморфны, например, протонированные, средние и полиядерные формы, а также продукты обезвоживания многих комплексов р. з. э.^{166, 218, 329}. Гидроксиэтилиминодиациетаты р. з. э. подгруппы иттрия³²⁹ рентгеноаморфны, за исключением комплекса европия, который подобно другим¹⁶³ соединениям подгруппы церия, обладает кристаллической структурой.

Сравнение дифрактограмм показывает, что р. з. э. образуют изоструктурные группы, число которых зависит от природы лиганда. Так, рент-

генографический анализ тиокарбамидных комплексов р. з. э.¹⁶⁸ $\text{Ln}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot \text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}(n=2); \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu} = \text{Yb}(n=1); \text{Sm}, \text{Lu}(n=0,5)$ свидетельствует, что полученные комплексы делятся на два изоструктурных ряда: $\text{La} = \text{Pr}$ и $\text{Nd} = \text{Eu}, \text{Y}$, каждый из которых имеет характерные дифрактограммы. Тиокарбамидные комплексы³²⁹ р. з. э. подгруппы иттрия состава $\text{Ln}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_3 \cdot \text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Y}(n=3,5), \text{Tm}, \text{Yb}(n=3), \text{Lu}(n=1)$ образуют две изоструктурные группы $\text{Tb} = \text{Tm}, \text{Y}$ и $\text{Yb} = \text{Lu}$. Начиная с Yb , меняется кристаллическая решетка комплексов, а кристаллическая структура соединения Y близка к соединениям ряда $\text{Tb} = \text{Tm}$.

Нонагидраты бензолсульфонатов р. з. э.²²³ могут быть разделены на три изоструктурные группы: к одной относятся комплексы от La до Nd , ко второй — соединения Sm и Eu , а к третьей — комплексы элементов от Gd до Lu , включая и бензолсульфонат Y . В случае кристаллогидратов рассматриваемых комплексов с небольшим содержанием воды можно выделить четыре изоструктурные группы: к первой относятся соли $\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$, ко второй — $\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$, к третьей — $\text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Y}$, к четвертой — $\text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$. Сопоставление дифрактограмм различных кристаллогидратов бензолсульфонатов одного и того же р. з. э. показывает, что они идентичны для иона и дигидратов бензолсульфонатов $\text{Lu}, \text{Ce}, \text{Pr}$ и для иона и тригидрата бензолсульфоната Nd ²²³. По-видимому, семь молекул (в случае неодима — шесть) кристаллизационной воды не участвуют в образовании кристаллической структуры. Напротив, у бензолсульфонатов р. з. э. от Sm до Lu , включая и бензолсульфонат Y , дифрактограммы кристаллогидратов с различным содержанием воды резко различны, что говорит об участии всей кристаллизационной воды в образовании структуры.

В твердых комплексах р. з. э. обычно существуют межмолекулярные водородные связи, уменьшающие гибкость металлоциклов. Структура кристаллогидратов протонированных комплексов в ряду лантаноидов изменяется¹⁰⁷, тогда как структура средних комплексов остается постоянной. Это явление связывается^{330, 331} с поляризующим действием внешнесферных катионов.

Расчет кристаллографических параметров комплексонатов р. з. э. позволяет выделить изоструктурные группы по ряду $\text{La} = \text{Lu}$ ³³¹.

2. Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноаморфность или поликристалличность, а также крайне низкая растворимость комплексов р. з. э. очень часто препятствует получению монокристаллических образцов. Тем не менее к настоящему времени только в работах Порай-Кошица и Асланова^{240, 331} рассмотрены изоструктурные серии соединений, относящихся примерно к 100 структурным типам: изучены вопросы относительной роли кулоновской и ковалентной составляющих в стереохимии комплексных соединений р. з. э., приведены статистические данные по к. ч. и координационным полиздрам, показана зависимость последних от природы лантаноида и лигантов, исследована стереохимия р. з. э. с шести- (β -дикетонаты) и четырех- (нитраты, карбонаты, сульфаты) членными циклами, проведен сравнительный анализ стереохимии р. з. э. и *d*-переходных металлов в β -дикетонатах, карбоксилатах и ряда других внутрикомплексных соединений.

Структурные аспекты шестичленных металлоциклов р. з. э. выяснены при рентгеноструктурных исследованиях β -дикетонатов лантаноидов^{332—340}. Тетра- β -дикетонаты р. з. э. могут существовать в двух формах: в виде комплексных кислот и солей органических оснований^{332, 334}.

Параметры элементарной ячейки кристаллов α -формы тетрабензоил-ацетонатов европиата пиперидиния³³⁵ хорошо согласуются с результатами³³². Эта форма должна быть названа солью — она содержит катион Hr^+ (rp — пиперидин) и анион $[\text{Eu}(\text{BA})_4]^-$. Второе соединение, описанное в³³⁶ как кристаллосольват, является кислотой, что согласуется с рядом фактов, изложенных, в литературе^{336, 337}. В β -дикетонатах с электронодонорными заместителями координационным полигидром, как правило, является тетрагональная антипризма, а в β -дикетонатах с электроноакцепторными группами — додекаэдр. Переход одного многогранника в другой происходит с большим трудом, что противоречит мнению³³⁸, согласно которому растворитель играет решающую роль в формировании координационного многогранника тетра- β -дикетонатов р. з. э.

Сделаны³³⁴ выводы о зависимости симметрии ближайшего окружения ионов р. з. э. от электронных свойств лигандов в результате сопоставления структуры тетра- β -дикетонатов: в присутствии нефторированных лигандов^{332, 339} характерным координационным многогранником лантаноида является тетрагональная антипризма, а в случае фторированных^{339, 340} — додекаэдр. Предполагается³³⁴, что такая зависимость формы координационного многогранника от природы лиганда может быть объяснена степенью перекрывания орбиталей атомов и ионов р. з. э.

Пока сравнительно мало данных об абсолютной конфигурации органических соединений, координированных ионами р. з. э. Наиболее внимания в этой связи заслуживает исследование Порай-Кошица и соавт.³⁴¹, в котором приведен анализ геометрии аниона ЭДТА в комплексах и простых солях. Анализ показывает три конфигурационные возможности лиганда: две при *цис*-расположении атомов азота этилендиамина (*гош*-конфигурация еп-цикла) и одна при *транс*-конфигурации этилендиамина (еп-цикл плоский). Первая группа (конформация $E, G/R$) с неплоским строением еп-цикла (к. ч. 6—8) имеет полигидры: октаэдр, пентагональная бипирамида и додекаэдр Хорда. Для второй группы (конформация $E, R/G$) характерны комплексы (к. ч. 7) с конфигурацией одношапочкой тригональной призмы. Одним из следствий перехода $E, G/R \rightarrow E, R/G$ является уплощение четырехугольника $\text{O}_R\text{O}_G\text{O}_G\text{O}_R$. В комплексах р. з. э. с ЭДТА осуществляется конформация $E, R/G$; переход к к. ч. 9 и 10 вызывает дальнейшее уменьшение внутрициклических углов при атоме металла.

Данные рентгеноструктурного анализа комплексов р. з. э. позволяют сделать вывод о высоком и переменном значении к. ч. ионов $\text{Ln}(\text{III})$ в соединениях. В комплексах лантаноидов величина к. ч. чаще всего равна 9 (табл. 3)^{342—356}. Среди факторов, влияющих на величину к. ч., отмечались прочность связи Ln — лиганд и стерические особенности лигандной системы. В работе³⁴³, в частности, высказывается мнение, что в гексаметанольных комплексах нитратов р. з. э. взаимодействие Ln — O настолько велико, что к. ч. $\leqslant 8$. Однако для большинства комплексов р. з. э. с диметилсульфоксидом^{342—344, 357, 358}, где можно также предположить весьма сильное взаимодействие, изменения к. ч. металла, в противоположность мнению³⁵⁹, не наблюдается.

Рентгеноструктурные данные использовались для решения вопроса о способе локализации координационной связи в амбидентных ди- и полидентатных лигандах. Как и следовало ожидать³⁰¹, с O - и N -донорами (в никотинатах р. з. э.)^{345, 360, 361} в отличие от комплексов *d*-элементов^{301, 362}, осуществляется только «жестко-жесткое» взаимодействие и реализуется Ln — O -связь. Последняя наблюдается и в ИК-спектрах никотинатов р. з. э.³⁶³.

ТАБЛИЦА 3

Структура координационных соединений р. з. э. (межатомные расстояния приведены для соединения подчеркнутого р. з. э.)

Состав комплексов	Ln(III)	К. ч.	Симметрия	Среднее межатомное расстояние, Å				Ссылки
				Ln—O _{лиг}	Ln—O _{NO₃}	Ln—O _{H₂O}	Ln—N _{лиг}	
Ln(NO ₃) ₃ (DMSO) ₃	Nd, Er, Lu	9	C ₃	2,26	2,50	—	—	342—344
Ln(OOCC ₅ H ₄ N) ₃ ·2H ₂ O	Pr, Er	8	C ₂	2,29 (мост.) 2,42 (циклич.)	—	2,33	—	345—346
Ln(NO ₃)(NCS) ₂ ·2[N ₄ (CH ₂) ₆]·8H ₂ O	Nd, Er	9	—	2,65	—	—	2,40	346
Eu(terpy) ₃ (ClO ₄) ₃	—	8	D ₃	2,40	—	—	2,64	347
Ho(thd) ₃ (4-pic) ₃	—	9	C ₂	2,27	—	—	2,53	348
La(NO ₃) ₃ (2,2-dipy) ₃	—	8	D ₂	—	2,61	—	2,66	349
HLn(BA) ₄ ·Pip	La—Gd	8	D ₂	2,36	—	—	—	—
HLn(BA) ₄ NHEt ₂	La—Gd			2,38	—	—	—	332
HPip[Ln(BA) ₄]	La—Lu	8	D ₂	2,38	—	—	—	332
Ln ₂ mal ₃ ·8H ₂ O	Nd, Eu	9	—	2,47	—	—	—	350, 351
Ln(HOCH ₂ COO) ₃ ·2H ₂ O	La, Gd, Er	8	—	2,31	—	—	—	352
Ln(C ₄ H ₅ O ₄ N)(H ₂ O) ₃ Cl	Pr—Lu	8	—	—	—	—	—	353
Na ₃ [Ln(C ₇ H ₃ NO ₄) ₃]·13H ₂ O	Nd, Yb	9	—	2,39	—	—	2,52	354, 355
Na ₃ [Ln(C ₇ H ₃ NO ₄) ₃]NaClO ₄ ·10H ₂ O	Nd, Yb	9	—	2,38	—	—	2,43	356

Анализ рентгеноструктурных данных показал, что среди структур комплексов р. з. э. характерны цепочечные и островные. Выяснено, что цепочки комплексов зачастую связаны между собой водородными связями, возникающими как между координированными молекулами воды, так и с участием донорных (N, O, S) атомов анионов^{360, 346, 364}.

Известны определенные закономерности в межатомных расстояниях Ln—A (A — донорный атом) в зависимости от природы LnA и лигандной системы (см. табл. 3 и данные, проанализированные в^{240, 331}). Средние значения межатомных расстояний Ln—O_{NO₃} в гидрате (2,65 Å) и в диметилсульфоксидном комплексе нитрата р. з. э. (2,64 Å) приблизительно равны³⁵⁷. Однако расстояния Ln—O_{DMSO} значительно меньше чем Ln—O_{H₂O}, что нельзя объяснить только лантаноидным сжатием, весьма незначительным при переходе от Pr к Nd.

По-видимому, большой (по сравнению с молекулой воды) отрицательный заряд на атоме кислорода молекулы DMSO усиливает взаимодействие Ln—O_{DMSO}, что ведет к укорочению связи. В структурах Nd(NO₃)₃·(DMSO)₄³⁴³ и Er(NO₃)₃·(DMSO)₃³⁴⁴, в Lu(NO₃)₃·(DMSO)₃ межатомные расстояния Ln—O_{DMSO}, равные в среднем 2,26 Å, существенно короче длин связей Ln—O_{NO₃} (2,50 Å), что позволяет предполагать в соединениях этого класса большую прочность связи Ln—O_{DMSO} по сравнению с Ln—O_{NO₃}. Межатомные расстояния Ln—O в карбоксилатных комплексах р. з. э.^{361, 365—367} подчиняются одной и той же закономерности: длины связей между атомами кислорода бидентатноциклической карбоксильной группы и атомов р. з. э. больше, чем расстояния от атома лантаноида до кислородных атомов бидентатно-мостикового карбоксила.

VI. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ

1. Исследование спектров флюoresценции

Координационные соединения р. з. э. классифицируются по трем группам в соответствии с характером их флюoresценции. К первой группе относятся комплексы La(III), Gd(III), Lu(III), которые проявляют флюoresценцию неметаллических ионов. Вторая группа включает комплексы Dy(III), Sm(III), Eu(III) и Tb(III), для которых характерна сильная флюoresценция ионов металла; каждый из этих ионов имеет возбужденное состояние, близкое по энергии к триплетному уровню лиганда. Третья группа включает комплексы Pr(III), Nd(III), Ho(III), Er(III), Yb(III) и Tm(III), проявляющие слабую флюoresценцию ионов металлов; каждый из относящихся к этой группе ионов обладает различными близко расположеными энергетическими уровнями.

Так как электроны 4f-орбиталей лантаноидов экранированы от действия поля лигандов электронным облаком 5s²5p⁶, прослеживается следующая закономерность в интенсивности влияния на ион лантаноида: кристаллическое поле <спин-орбитальное спаривание< межэлектронное отталкивание¹⁸.

Теоретический анализ симметрии в комплексных соединениях р. з. э. дает возможность интерпретировать спектры флюoresценции комплексов лантаноидов^{368—371}. Наиболее часто изучаются хелатные комплексы Eu(III), так как в данном случае низкое значение квантового числа *J* у самых сильных линий в эмиссионном спектре (⁵D₀→⁵F_J; *J*=0,1; *J'*=0,1,2) дает меньшее число уровней энергии, чем это наблюдается у большинства других ионов лантаноидов. Переходы из состояния ⁵D₀ используются для изучения симметрии координационных соединений, так как это состояние, испускающее энергию (*J*=0), не может расщеплять-

ся полем лигандов. Таким образом, переходы из 5D_0 к различным F_J -состояниям обычно хорошо разделяются, а переходы к J -состояниям часто удовлетворительно разрешимы. Интерпретация спектров флюoresценции комплексов Eu с точки зрения симметрии согласуется с молекулярной структурой комплексов³⁸⁸⁻³⁴⁹.

Исследование спектров флюoresценции 33 хелатных комплексов (пи-перидиновые производные тетракис-1,3-дикетонатов р.з.э.)³³¹ обнаруживает, что все восемь атомов кислорода 1,3-дикетона непосредственно связаны с р.з.э.; это подтверждается анализом наблюдаемых спектров флюoresценции с точки зрения возможной симметрии иона в изученных комплексах различного состава. Анализ спектров флюoresценции дает ценную информацию о характере взаимодействия р.з.э. с органическими лигандами³⁷²⁻³⁷⁹, природе связи в комплексах лантаноидов^{369, 372, 380-382}, симметрии комплексов и конформации лигандов³⁸³⁻³⁸⁶.

Установлена связь между вероятностью переноса энергии ($k_{\text{п}}$) и степенью перекрывания электронных оболочек ароматических кетонов и ионов р.з.э. (табл. 4)³⁸⁷. Вероятность переноса энергии в случае бензофенона, ацетофенона и бензоилпиридина (табл. 4) является отражением

ТАБЛИЦА 4

Вероятности переноса энергии от ароматических кетонов к ионам р. з. э.³⁸⁷
($T = 393^\circ \text{K}$, ацетон, воздух)

Кетоны	$k \cdot 10^{-3}, \text{м}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$									
	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Yb ³⁺
Ацетофенон	4	3	8	0,5	2	0,10	0,66	0,6	0,6	0,8
Бензофенон	—	5	17	1,0	6	0,01	0,1	0,8	0,8	0,76
Бензоилпиридин	—	4,5	5,4	0,6	3	—	0,26	0,6	0,6	0,5

сходных изменений их способности к комплексообразованию, а различия вызваны различиями в донорно-акцепторных свойствах кетонов и интегралов перекрывания спектров. Четко выявившееся увеличение $K_{\text{п}}$ для кетонов с состоянием ${}^3\Gamma(n, \pi^*)$ по сравнению с аналогичными лигандами с уровнями ${}^3\Gamma(\pi, \pi^*)$ является наглядным подтверждением роли перекрывания электронных оболочек возбужденного кетона и иона р.з.э. в переносе энергии. Перенос энергии с участием ионов р.з.э. на триплетный уровень органических молекул и от него осуществляется по обменно-резонансному механизму³⁸⁸.

К настоящему времени проведены исследования спектров люминесценции более ста комплексов Eu, Tb, Gd с различными лигандами³⁷³⁻³⁷⁷: Eu(ТТА)₄П, Eu(БТФА)₄П, Eu(*o*-Cl-5-БТФА)₄Пирр, Eu(ДБМ)₄П, Eu(БТФА)₄ДМА, Tb(A)₄П, Eu(ДФДБМ)₃, Eu(ДФДБМ)₄П и др., где ТТА — теноилтрифторацетон, БТФА — бензоилтрифторацетон, ДБМ — дibenзоилметан, П — пиридин, И — имидазол, Пирр — пирролидин, ДМА — диметиламин, ДФДБМ — декафтордibenзоилметан. На основании анализа расщепления линий в спектрах сделаны некоторые выводы о симметрии внутрикристаллического поля комплексов р.з.э. Если внутрикристаллическое поле обладает осью симметрии третьего порядка, ${}^5D_0 \leftarrow {}^7F_2$ -переходу соответствуют три линии, а ${}^5D_0 \rightarrow {}^5F_1$ -переходу — две компоненты с соотношением интенсивностей 2 : 1 (внутренняя координационная сфера — октаэдр с осью симметрии D_3). При более низкой симметрии переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ расщепляется на три компонента приблизительно равной интенсивности, и имеется слабый ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -переход. Молекулы растворителя (воды) не связаны с центральным ионом, который окру-

жен шестью атомами кислорода. В случае ди- и тригидратов три- и тетраацетилацетонатов Eu^{3+} линия $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -перехода расщеплена на три компонента, а $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -перехода — на пять компонент: кубическое окружение из восьми атомов кислорода искажено до тетрагональной антипризмы с осью симметрии C_2 . Степень гидратации оказывает существенное влияние на интенсивности, ширину, штарковское расщепление полос люминесценции иона в хелатных комплексах.

Сравнение результатов анализа спектров люминесценции нитратов европия с ароматическими аминами³⁵⁸ с рентгеноструктурными данными свидетельствует о том, что спектры люминесценции дают усредненную картину распределения зарядов, так что реальную картину строения комплексов можно получить лишь с привлечением дополнительных данных.

Весьма детально исследованы спектры люминесценции комплексов европия с ароматическими кислотами³⁸⁹, комплексонами³⁹⁰ и β -дикетонами³⁹¹. Анализ спектров люминесценции β -дикетонатов европия с привлечением ТКП приводит к выводу³⁹¹, что в химической связи $\text{Eu}(\text{III})-\text{L}$ участвуют пустые (в вакууме) $5d$ -орбитали р. з. э.

Значительный интерес представляет использование европия в качестве люминесцентного зонда³⁹⁰. Этим методом удалось выделить несколько видов комплексов с шиффовыми основаниями, в которых реализуются ковалентные связи европия с лигандами.

Для исследования комплексообразования р. з. э. с различными донорными растворителями использован метод тауметрии, основанный на явлении безизлучательного переноса энергии в спектрах флюoresценции. Показано³⁸⁸, что при образовании внутрисферных комплексов р. з. э. решающим оказываются относительные донорные свойства растворителя и конкурирующего лиганда, а для внешнесферного комплексообразования — диэлектрическая проницаемость среды.

2. Спектры поглощения комплексов р. з. э.

Спектры поглощения ионов лантаноидов достаточно подробно исследованы в растворах комплексных соединений^{392—427}; изучены интенсивности и положения полос поглощения в зависимости от природы лантаноида, лигандного окружения и растворителя.

В далекой ультрафиолетовой области (210—300 нм) ионы некоторых р. з. э. имеют полосы поглощения, соответствующие разрешенным переходам $4f-5d$; в видимой области наблюдаются полосы поглощения, связанные с переходами $4f-4f$ -электронов³⁹². В соответствии с теорией^{392, 393} силы осцилляторов (P) $4f-4f$ -полос поглощения небольшие, однако некоторые полосы поглощения могут увеличиваться по интенсивности в зависимости от окружения.

При изменении окружения иона Ln^{3+} значительное увеличение сил осцилляторов наблюдается лишь для некоторых полос поглощения, соответствующих $4f-4f$ -переходам электронов — так называемым сверхчувствительным переходам (СЧП). Перечень полос поглощения ионов $\text{Ln}(\text{III})$, соответствующих СЧП, приведен в^{392, 394, 398—415}. Появление СЧП объясняется^{385, 393} влиянием ковалентности связи Ln^{3+} — лиганд (нефелоксетический сдвиг^{415—419}) и может быть охарактеризовано параметрами ТКП.

В ряду комплексов с ароматическими кислотами⁴⁰⁵ интенсивность полос СЧП $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ и $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$ возрастает одинаково (в 1,8 и 1,62 раза соответственно). Неоднократно определялась сила осциллятора ($P_{\text{всп}}$) перехода $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ в зависимости от характера растворителя (вода, ме-

танол) ^{405–406}, иона лантаноида ^{395, 401–405}, природы аниона и лиганда ^{395, 404}. Так, для раствора Eu(NO₃)₃ в воде $P_{\text{аксп}}$ перехода ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ равна 0,0004, что в шесть раз меньше, чем для раствора Eu(NO₃)₃ в метаноле. Еще больше возрастает интенсивность перехода ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ в салицилате европия: $P_{\text{аксп}}$ в 60 раз больше, чем для акво-иона. Следовательно, сила поля в метаноле больше, чем в воде, а из всех исследованных ^{402–405} комплексов она максимальна для салицилата европия ⁴⁰⁵.

Установлено, что интенсивность полос поглощения СЧП и сил осциляторов ионов лантаноидов при комплексообразовании зависит от химической природы ^{395, 406–410} и массы ⁴⁰⁶ лиганда. Так, они возрастают для комплексов Nd(III) и Ег(III) с 8-оксихинолином и его дигалогенпроизводными (5-хлор-7-иод-8-оксихинолином и 5,7-дииод-8-оксихинолином) по мере увеличения молекулярного веса лигандов ⁴⁰⁵. Та же картина характерна для смешанных комплексов р.з.э., образованных в результате дополнительной координации органических лигандов ^{407–410}.

Анализ интенсивностей полос поглощения СЧП ионов р.з.э. оказался эффективным для определения симметрии ^{415–421}. Была установлена общая тенденция к понижению симметрии сольватированных ионов р.з.э. при переходе от метанола к *n*-пропанолу ^{418, 419}, определена симметрия ряда комплексов р.з.э. в различных растворителях ^{420, 421} и изменение ее при переходе от кристаллической фазы к раствору ⁴²¹. Сопоставление ⁴¹⁴ изменений интенсивности СЧП в спектрах люминесценции с изменениями, наблюдаемыми в спектрах поглощения, показывает пропорциональность между изменениями этих величин. Таким образом, влияние поля лигандов, определяющее интенсивность СЧП, примерно одинаково проявляется как в спектрах поглощения, так и люминесценции.

Не только интенсивность, но и положение полос в электронных спектрах поглощения комплексов р.з.э. существенно зависит от природы лиганда (донорного атома), характера катиона р.з.э. и аниона. Смещение полос в спектрах комплексов р.з.э. определяется ближайшим лигандным окружением центрального иона. Для комплексов лантаноидов с лигандами, координированными через атомы кислорода, наблюдается линейная зависимость между положением спектральных полос и средним расстоянием $R_{\text{Ln}-\text{O}}$ ^{420, 422, 423}. Исследовано положение полос в электронных спектрах комплексов р.з.э. в зависимости от природы комплексонов и аминокислот ^{424–426}. Наличие одной полосы (переход ${}^4I_{1/2} \rightarrow P_{1/2}$) в комплексах неодима с указанными лигандами ⁴²⁴ и двух полос в комплексах европия ⁴²⁵ позволил сделать вывод о разном способе связывания лантаноидов в комплексонах: жесткого (однотипного) вхождения Nd(III) в хелатный узел комплексонов, и неоднотипного связывания Ег(III) с различными донорными группировками лигандной системы. Эти же данные в сочетании с результатами ЯМР спектров использованы ⁴²⁶ для определения способа локализации координационной связи в комплексонах.

Влияние аниона соли р.з.э. на спектры комплексов было изучено на примерах поведения LnX₃ (Ln=Nd, Ho, Ег; X=Cl, Br, NO₃) в N,N-диметилацетамиде ⁴²⁰ и сольватокомплексов EuCl₃ и Eu(NO₃)₃ в воде, этаноле и уксусной кислоте ⁴²⁷. Оказалось ^{427, 428}, что при изменении аниона Cl \rightarrow Br \rightarrow NO₃ наблюдается смещение анионов в длинноволновую область СЧП.

В заключение отметим, что в исследованиях комплексов р.з.э. с комплексонами обнаружена корреляция между данными электронных и ПМР-спектров: ^{424, 425} сдвиг полос поглощения ($\Delta\lambda$) в электронных спектрах и химический сдвиг ($\Delta\delta$) протонов в спектрах ПМР увеличиваются при образовании связи р.з.э. с атомом азота и уменьшается при координации лантаноида с атомом кислорода от La к Lu. Это наблюдение

может быть использовано для характеристики связей в комплексах р. з. э. с O,N-содержащими лигандами и определения расстояния лантаноид — донорный центр.

3. ИК-спектроскопическое изучение комплексных соединений р. з. э.

ИК-спектры комплексов р. з. э. изучены в широком интервале длин волн ($400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$), преимущественно в кристаллической фазе^{422—446}. Исследования длинноволновой области ($40\text{--}600\text{ см}^{-1}$) проводилось с целью отнесения частот и определения спектроскопических параметров Ln—X-связей (X=Cl, Br, I, O, N, S) и установления способа локализации координационной связи. Так как хлориды р. з. э. имеют точечную группу симметрии D_{3h}^{115} , объемную ячейку можно определить как двойную тригональную антипризму. Следовательно, для колебаний связи Ln—Cl можно ожидать четыре фундаментальные частоты $\nu_1(A_1')$, $\nu_2(A_2'')$, $\nu_3(E_1')$ и $\nu_4(E')$, из которых первая должна быть неактивна в ИК-спектрах, так как является валентным колебанием связи $\nu_s(\text{Ln—Cl})$. Найденные колебательные частоты и расчет¹¹⁵ позволили выделить следующие активные ИК полосы: A_2' , 237 см^{-1} ; E_1' , 318 см^{-1} ; E' , 285 см^{-1} . В области $200\text{--}260\text{ см}^{-1}$ проявляются колебания связи Ln—Cl в комплексах дипиридила и фенантролина, тогда как частота колебаний связи Ln—Br существенно ниже ($140\text{--}155\text{ см}^{-1}$)⁴²⁹.

Проведено детальное исследование колебательных спектров комплексных анионов LnX_6^{3-} ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) с привлечением расчетных данных⁴³⁰. При расчете анализировались силовые поля молекул, из которых наилучшим оказалось модифицированное валентно-силовое поле, а в области валентных колебаний — и модифицированное поле Юри — Бредли. Анион LnX_6^{3-} имеет шесть колебаний, проявляющихся в области $50\text{--}260\text{ см}^{-1}$; экспериментальные и расчетные данные табулированы в обзоре⁴³⁰. Установлено, что: а) прочность связи LnCl_6^{3-} выше LnBr_6^{3-} ; б) силовая постоянная ($K_{\text{Ln-Cl}}$) для хлоридов убывает в ряду Yb, Er, Dy, Gd, Nd с ростом ионного радиуса лантаноида, в случае бромидов для $K_{\text{Ln-Br}}$ выделены две группы $\text{Yb} < \text{Er} < \text{Dy} < \text{Gd}$ и $\text{Eu} < \text{Nd}$; в) силовая постоянная f , характеризующая отталкивание между несвязанными атомами, растет от Cl к Br с ростом ионного радиуса лантаноида.

Связь Ln—N проявляется в области $200\text{--}500\text{ см}^{-1}$ для дипиридила и фенантролина¹⁹⁸, $350\text{--}380\text{ см}^{-1}$ в хелатах этилендиамина⁴⁵⁰ и $270\text{--}350\text{ см}^{-1}$ в изоцианатных комплексах типа $[\text{Et}_4\text{N}]_8[\text{M}(\text{NCO})_6]$ ⁴³¹. Относительно колебаний связи Ln—O пока сравнительно мало данных: в спектрах ацетилацетонатов Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Er они проявляются около $420\text{--}432$ и $304\text{--}322\text{ см}^{-1}$, а также $620\text{--}650\text{ см}^{-1}$. Силовые константы связи $f_{\text{Ln-O}}$ увеличиваются с уменьшением длины связи Ln—O. Хотя связь Ln(III)—O считают ионной, предполагают¹²⁹, что увеличение растягивающих частот Ln—O обусловлено незначительным увеличением ковалентности в ацетилацетонатных комплексах путем π -связывания и увеличения массы центрального иона.

Расчет $f_{\text{Ln-O}}$ эмпирическим методом¹³⁰ (например, $f_{\text{Pr-O}}=2,98\text{--}2,41\text{ мдин}/\text{\AA}$) отличается от значений ($f_{\text{Pr-O}}=2,10$), полученных¹²⁹ из более строгого метода Юри — Бредли. Вероятно, что колебания при $268\text{--}296$ и 353 см^{-1} в упомянутых выше изоцианатных комплексах тетраэтиламмония⁴³¹ принадлежит связи Ln—O группы M—OCN. К такому выводу приводят обычно «жестко-жесткое» взаимодействие лантаноидов с амбидентными псевдогалогенными ионами^{48, 301}.

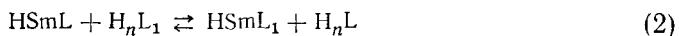
ИК-спектры комплексов р. з. э. в области 600—4000 см⁻¹ изучались главным образом с целью установления донорного центра в молекулах ди- и полидентатных лигандов (конкурентная координация³⁰¹). На основании данных ИК-спектров определено место локализации в комплексах р. з. э. с рядом амбидентных органических лигандов: тетраметиленсульфоксидом (O-атом S=O-группы)⁵², салицилальгидразидом (вторичный амидный атом азота)⁵³, салицилиден-⁵⁴ и нафтилиден-²²⁸ антракениловой кислотой (O,O-циклы), α , β -ненасыщенными β -кетоиминами (N,O-хелаты)⁴³⁴, 1,2-этилен-бис-дифенилфосфин- и арсиноксидами (мостиковые группы с участием фосфорильного и арсенильного атомов кислорода)⁴³⁵, N-оксидами хинальдиновой кислоты (N,O-связь)⁴³⁶, о-оксикинолина (атом кислорода окси-*n*-N→O-группы)⁴³⁷, о-оксиацетофеноном⁵⁶ и салициловым альдегидом^{437, 438} (O,O-металлоцикл), тиомочевиной (S-атом)⁴⁴, N-монооксидом 2,2'-дипиридила (связь Ln—O при 324 см⁻¹)⁴³⁹, карбамидом⁴³⁹ и диметилформамидом^{103, 441, 442} (O-атом), бутилfosфатом³⁵⁶,^{443–445} (фосфорильный и эфирный атомы кислорода), протонированными метилиминодиацетатами⁴⁴⁶ (O-атом ацетогруппы, и, возможно, непротонированной карбоксильной группы), различных азотсодержащих шести-¹⁶ и пятичленных¹⁶⁹ гетероциклов (N-атомы пиридинового типа), жирных и ароматических аминов¹⁶ (N-атомы аминогрупп).

В связи с повышенным интересом к комплексам лантаноидов с аминокислотами и комплексонами было выполнено значительное количество работ по отнесению колебаний карбоксильной группы^{218, 447–452} и определению степени ее ионности и ковалентности^{447, 449}, а также возможности использования разности $\Delta\nu = \nu_{\text{COO}}^{\text{as}} - \nu_{\text{COO}}^{\text{s}}$ для характеристики относительной прочности Ln—O-связи^{128, 449, 450}. Исследование ИК-спектров оказалось также весьма полезным при решении вопроса об образовании кислых или средних солей р. з. э. с аминокислотами и комплексонами^{448–452}.

4. Радиоспектроскопическое исследование

Метод спектроскопии ЯМР широко используется в координационной химии р. з. э. для изучения состава комплексов, способа координации^{453–463}, кинетики обмена и тонкого строения лигандов^{459–464}. Взаимодействие р. з. э. с комплексонами, как показывают данные ЯМР-спектров⁴⁵⁶ сопровождается образованием комплексов состава 1:1 и 1:2 (La, Lu); в щелочной области образуются гидроксокомплексы⁴⁵¹, а в кислой — протонированные комплексные соединения. Кинетические данные, полученные в результате ЯМР-исследований лигандного обмена в комплексах р. з. э. с рядом азотсодержащих доноров¹⁶ (4,4'-ди-*n*-бутилпиридин¹⁶², β , β' , β'' -триаминотриэтиламин⁴⁶³), позволили определить параметры переходного состояния, порядок реакции обмена и структурные изомеры лигандов. Установлено, что в случае ди-*n*-бутилпиридина⁴⁶² протекает реакция первого порядка; $\Delta H = 10,6 \pm 1,3$ ккал/моль, $\Delta G = -17,6$ ккал/моль.

Детально исследована кинетика обмена лигандов, в том числе и пересolvватация^{457, 458}. При соотношении SmCl₃:ЭДТА $\geq 1:2$ наблюдается медленный обмен между свободными и связанным лигандом:



где *n* — степень протонирования ЭДТА. Для реакций типа (1) определены энтропия, энергия активизации и константы скорости обмена (*K*)

с лигандом, содержащим от двух до четырех протонов. Показано, что K увеличивается в ряду $\text{HL} < \text{H}_2\text{L} < \text{H}_3\text{L} < \text{H}_4\text{L}$ ⁴⁶⁴.

Установлено⁵⁴, что лантаноиды координированы с молекулой воды и ионом хлора в комплексах $[\text{Ln}(\text{LH})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}; \text{L} = \text{N-салицилиденантраниловая кислота}$.

Методом ПМР низкого разрешения исследованы⁴⁶⁵ поликристаллические гидраты состава $\text{MLnEDTA}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{M} = \text{Na(I)}, \text{K(I)}, \text{Rb(I)}, \text{Cs(I)}; \text{Ln} = \text{La(III)}, \text{Lu(III)}, \text{Nd(III)}, \text{Eu(III)}, \text{Gd(III)}, \text{Dy(III)}, \text{Er(III)}, \text{Yb(III)}; n = 3-9$ в интервале температур от -100 до $+250^\circ\text{C}$). Во всех соединениях подгруппы церия р. з. э. в интервале от 0 до 60°C обнаружено две группы молекул воды, отличающихся степенью подвижности в кристаллической решетке; группа из трех молекул воды находится в жестко фиксированном состоянии, в то время как протон-протонные векторы остальных молекул отличаются значительно большей подвижностью в кристаллах. Сопоставление данных ПМР и оптических спектров поглощения в видимой области говорит о входлении трех молекул воды во внутреннюю координационную сферу лантаноидов, что хорошо согласуется с данными рентгеноструктурного анализа. Строение кристаллогидратов комплексонатов р. з. э. обсуждаются также в^{466, 467}. На основании данных спектров ПМР, а также данных оптических спектров и рентгеноструктурного анализа, сделан вывод об уменьшении в ряду La-Lu числа внутрисферных молекул воды в твердых гидратах р. з. э. с ЭДТА: если в комплексах легких лантаноидов наблюдается входление трех молекул воды во внутреннюю координационную сферу, то Yb(III) образует комплексонат с одной молекулой внутрисферной воды.

Спектры ПМР комплексов европия, а также измерения магнитного кругового дихроизма комплексов празеодима и неодима с азометинами, полученными из аспарагиновой кислоты и ароматических альдегидов (пиридоксалем, *o*-ванилином, 5-нитро-*o*-ванилином, 5-бром-салициловым альдегидом)⁴⁶⁸, различны при использовании оптически активной аспарагиновой кислоты и рацемата, что говорит о связи каждого иона р. з. э. более чем с одной молекулой лиганда.

Использование данных спектров ЯМР позволяет установить конфигурацию координированных лигандов^{469, 470}, а также геометрию комплексов в растворе. Ионы Ln^{3+} , образуя комплексы, индуцируют в спектрах ЯМР как положительные, так и отрицательные парамагнитные сдвиги, давая информацию о строении лигандов и о контактном и псевдоконтактном механизме сдвигов. Один из разработанных методов разделения псевдоконтактного и контактного вкладов в суммарный сдвиг сигнала в спектре ЯМР позволяет исследовать геометрию комплекса (в соответствии с уравнением Мак-Коннела⁴⁷¹). В частности, предложена⁴⁷² конформация комплексов индолил-3-ацетата с $\text{Ln(III)} = \text{Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho}$, в которой карбоксилат служит бидентатным лигандом, а ион Ln^{3+} расположен на биссектрисе угла OCO ; вычисленное расстояние $\text{Ln}-\text{O}$ колебалось в пределах 2,2—2,5 Å.

Возможности указанного метода в определении конфигурации лигандов иллюстрируют данные работы⁴⁷³ по определению конфигурации изомеров 2-карбометокси-4-метил-5-фенил-2,4-пентадиенкарбоновой кислоты с т. пл. 117°C (I) и 153°C (II), которая не могла быть определена анализом ИК- и УФ-спектров, снятых в обычных условиях. Анализ псевдоконтактных сдвигов, вызываемых ионами Ln(III) в спектрах ЯМР, показал, что изомер (I) имеет E,E -конфигурацию, а изомер (II) — Z,E -конфигурацию. Подобные исследования, проведенные путем анализа спектров ЯМР растворов (в D_2O) α -азетедин-2-карбоксиловой кислоты в присутствии нитратов $\text{Pr(III)}, \text{Nd(III)}, \text{Eu(III)}$, позволили установить⁴⁷⁴,

что четырехчленный цикл азетединкарбоновой кислоты имеет складчатую конфигурацию с двугранным углом 25° , и карбоксильная группа занимает экваториальное положение.

Развитие описанных выше исследований свидетельствует о значительном интересе к изучению структуры лигандов и геометрии комплексов р.з.э. в растворе путем анализа спектров ЯМР. Метод⁴⁷¹, основанный на анализе спектров ЯМР по уравнению Мак-Коннела, более прост, а по точности сопоставим с рентгеноструктурным анализом.

Кроме ЯМР-спектров, для исследования комплексов р.з.э. применялись данные спектров ЭПР и мессбауэровской спектроскопии. На частотах 9 и 35 Гц обнаружены сигналы ЭПР Eu(II) в растворах при 25°C ; в замороженных растворах появляется сверхтонкая структура от ядер Eu⁴⁷⁵. Значения *g*-факторов и зависимость от температуры ширины линий в спектрах ЭПР ионов Gd(III), введенных в монокристаллы Ln(C₂H₅SO₄)₃·9H₂O, где Ln=La, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Yb и Lu, обсуждены в⁴⁷⁶. Введение ионов Gd³⁺ в указанные монокристаллы, а также в монокристаллы Nd₂(SO₄)₃(NH₄)₂·8H₂O⁴⁷⁷, позволяет наблюдать при комнатной температуре спектр ЭПР от двух магнитно-неэквивалентных комплексов Gd(III), причем симметрия этих центров является тетрагональной с необычно малыми значениями параметров кристаллического поля. Понижение температуры до 77°K приводит к разрешению спектров Gd(III) за счет либо более сильного кристаллического поля, приводящего к большему нулевому расщеплению, либо кристаллографического фазового перехода в этом диапазоне температур. Вследствие наибольшего расщепления состояний, характеризуемых квантовым числом *J*, значения магнитной восприимчивости для большинства р.з.э. в кристаллах и в растворах мало отличается от значений в свободном состоянии.

Известно относительно немного случаев, в которых обнаружен магнитный резонанс в возбужденном состоянии⁴⁷⁸. Эти наблюдения возможны, если разница в энергиях возбужденного и основного состояний меньше *kT*. Для р.з.э. с нечетным числом электронов из-за наличия аксиального кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия крамерсов дублет занимает самый низкий энергетический уровень. Однако большое спин-орбитальное взаимодействие в возбужденных состояниях предполагает сильное взаимодействие с окружением. Поэтому даже в этом случае для регистрации сигнала ЭПР обычно требуются температуры 20°K и ниже. В р.з.э. с четным числом электронов кристаллическое поле с симметрией *C_{3v}* или *C_{3h}* расщепляет каждое состояние на синглеты и дублеты. Расщепление, связанное с эффектом Яна-Теллера, обычно мало и не снимает остаточного вырождения. Поэтому предполагают, что симметрия системы все еще *C_{3h}* или *C_{3v}*.

Исследование методом ЭПР относительно простых систем дает удовлетворительный ответ о симметрии иона и ее искажении. В случае сложных систем достижение однозначного результата может потребовать значительных усилий⁴⁷⁸.

Методом ЯГР изучены^{479, 480} спектры на Eu¹³⁹ во внешних слабых, средних и сильных магнитных полях при температурах 1,2— 77°K . Формы линий мессбауэровских спектров (МС) обсуждаются на основе релаксационной теории и сопоставлены с расчетом: параметры МС и свойства комплексов взаимно связаны. Отсутствие в МС магнитной СТС в интервале температур 1,2— 77°K указывает на отсутствие магнитного упорядочения в [Eu(NH₃)₆]³⁺ даже при температуре 1,2°K. Вычисленная скорость спин-решеточной релаксации $50 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$ и другие экспериментальные данные подтверждают 4f⁷-конфигурацию Eu(III). В хелатах европия EuL₄X, где L=PhC(O)CHC(O)Ph, X=Et₂N(III), Et₂NH₂(IV).

пиперидин (V), и в смешанном хелате EuL_3Phen ($\text{L} = \text{PhC(O)CHC(O)Me}$) (VI) при комнатной температуре не обнаружено²² заметного эффекта Мессбауэра. Изомерные сдвиги относительно Eu_2O_3 в (III)—(VI) равны соответственно: —0,58; —0,60; —0,50 и —0,58 мм/сек и не зависят от температуры. Величины сдвигов подтверждают, что в образовании частично ковалентных связей соединений (III)—(VI) участвуют 5d-, 6s- и 6p-орбитали европия. Данные по изомерным сдвигам в спектрах Мессбауэра ряда комплексов Eu(III) с N- и O-содержащими лигандами¹² выявляют следующую закономерность: координационные соединения с N-донорами характеризуются более низкими значениями сдвигов, чем соединения с O-донорами.

* * *

Накопленные в последнем десятилетии и обсужденные в настоящем обзоре данные свидетельствуют о существенном прогрессе в координационной химии р. з. э.

Вместе с тем по-прежнему мало сведений о комплексных соединениях р. з. э. со степенью окисления редкоземельного элемента, отличной от трех, комплексах окси- и диоксигалогенидов лантаноидов, тогда как способы получения этих галогенсодержащих соединений достаточно хорошо известны^{23,4}. Сравнительно недавно стали применяться для синтеза координационных соединений р. з. э. полидентатные макроциклические лиганда (порфирины^{481—483} и краунэфиры⁴⁸⁴), перспективность использования которых очевидна.

Недостаточно изучены в координационной химии р. з. э. вопросы «конкурентной координации»³⁰¹ и льюисовской кислотности солей лантаноидов³⁰².

Представляет интерес исследование равновесий образования комплексов р. з. э. различной природы, особенно смешанных и многоядерных, проведение квантовохимических расчетов и дальнейшее изучение физико-химических свойств координационных соединений редкоземельных элементов. Развитие исследований в указанных, как и других, традиционных для химии комплексных соединений направлениях,— задача ближайшего будущего.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Б. Яцимирский, Н. А. Костромина, З. А. Шека, Н. К. Давиденко, Е. Е. Кресс, В. И. Ермоленко, Химия комплексных соединений редкоземельных элементов, «Наукова думка», Киев, 1966, стр. 5, 48, 27.
2. Химические свойства соединений редкоземельных элементов, ред. Л. В. Тананаев, «Наука», М., 1973, стр. 137.
3. Комплексообразование и экстракция актинондов и лантаноидов, ред. В. М. Водовенко, «Наука», Л., 1974, стр. 19.
4. Г. Б. Бокий, В. Б. Кравченко, см. ², стр. 7.
5. Л. Д. Деркачева, Г. В. Передугов, А. И. Соколовская, Усп. физ. наук, 91, 247 (1967).
6. B. L. Wood, I. R. Samfey, J. Chem. Educ., 33, 350 (1966).
7. Д. Уильямс, Металлы жизни, «Мир», М., 1975.
8. H. I. Koller, K. E. Schwarzhau, Angew. Chem., 82, 227 (1970).
9. И. Я. Слоним, А. Х. Булат, Успехи химии, 42, 1976 (1973).
10. Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents, ed. R. E. Sievers, Acad. Press, N. Y., 1973.
11. В. К. Воронов, Успехи химии, 43, 432 (1974).
12. A. J. Carty, H. D. Sharma, Mössbauer Effect Methodology, v. 7, N. Y.—London, 1971, p. 167.
13. I. G. Stevens, Magn. Res. Rev., 3, 63 (1974).
14. Координационная химия редкоземельных элементов, ред. В. И. Спицын, Л. И. Мартьяненко, Изд-во МГУ, М., 1974, стр. 3.

15. T. Moeller, in MTR International Rev. Sci., Ser. 1, v. 7, ed. K. W. Bagnall, Butterworths, London, 1972, p. 275.
16. J. H. Forsberg, Coord. Chem. Rev., 10, 195 (1973).
17. В. И. Спицын, Л. И. Мартыненко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 974.
18. И. Б. Берсукер, Электронное строение и свойства координационных соединений, «Химия», Л., 1976, стр. 99.
19. C. J. Ballhausen, Theoret. chim. acta, 24, 234 (1972).
20. J. D. Axe, E. Burns, Phys. Rev., 152, 331 (1966).
21. R. E. Watson, A. J. Freeman, Phys. Rev., 156, 251 (1967).
22. M. F. Taragin, J. C. Eisenstein, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 3815 (1973).
23. D. T. Edmonds, Phys. Rev. Letters, 10, 129 (1963).
24. M. N. Ghatikar, A. K. Raychaudhuri, D. K. Ray, Proc. Phys. Soc., 86, 1235 (1965).
25. А. Литинский, И. Батарунас, Р. Ранаускас, И. Глембоцкий, Ж. структ. химии, 10, 1958 (1969).
26. В. С. Корольков, А. Г. Маханек, К теоретическому исследованию спектроскопических свойств редкоземельных ионов, Препринт, ИФ АН БССР, Минск, 1971, стр. 6, 24.
27. K. Barnighausen, G. Brauer, N. Schultz, Z. anorg. allgem. Chem., 338, 250 (1965).
28. В. М. Волков, Г. А. Бандуркин, Б. Ф. Джуринский, Е. А. Хайкин, Ж. структ. химии, 11, 331 (1970).
29. Г. А. Бандуркин, Б. Ф. Джуринский, ДАН СССР, 168, 1315 (1966).
30. N. Filipescu, J. Bjorklund, N. McAvoy, J. Degnan, J. Chem. Phys., 48, 2895 (1968).
31. C. E. Schäffer, Structure and Bonding, v. 2, 1968, p. 68—95.
32. Л. И. Мартыненко, Докт. дисс., МГУ, 1973.
33. R. W. Ricci, K. B. Kilišowski, J. Phys. Chem., 78, 1953 (1974).
34. N. Joshida, A. Matsumoto, J. Shiokawa, Technol. Repts Osaka Univ., 24, 859 (1974).
35. В. П. Храмов, Г. А. Алиев, Ж. неорг. химии, 17, 1845 (1972).
36. В. П. Храмов, Г. А. Алиев, В. Г. Егорова, А. Л. Богачева, Там же, 20, 890 (1975).
37. В. П. Храмов, Г. А. Алиев, Л. М. Дворникова, Там же, 20, 1205, (1975).
38. K. Dvorakova, Z. Píkulíková, J. Majer, Chem. Zvesti, 29, 44 (1975).
39. Н. К. Давиденко, Докт. дисс., ИОНХ АН УССР, Киев, 1971.
40. Н. К. Халмурзаев, И. А. Муравьева, Л. И. Мартыненко, В. И. Спицын, А. С. Берлянд, Н. Г. Дзюбенко, Е. Д. Стукельман, Ж. неорган. химии, 20, 1752 (1975).
41. И. С. Калмыкова, В. Ф. Мезенцев, П. В. Кристалев, Там же, 20, 901 (1975).
42. Т. М. Шевченко, Э. С. Павленко, В. В. Серебренников, Сб. научн. трудов Кузб. политехн. ин-та, вып. 69, 48 (1975).
43. Г. Ф. Гнатко, Н. Н. Сахарова, в сб. Исследования в области неорганической и аналитической химии, Саратов, СГУ, 1975, стр. 34.
44. Г. М. Борисова, Ю. Г. Сахарова, Там же, стр. 30.
45. S. Fiorina, B. Taravel, F. Fromage, Ann. sci. univ. Reim. et ARERS, 12, 81 (1974); цит. по РЖХим., 1975, 17B70.
46. K. S. Mazdijanski, in Annual Reports in Inorganic and General Synthesis, ed. K. Niedenzu, H. Zimmer, Acad. Press, N. Y., 1973.
47. J. A. McCleverty, Inorg. Chem. Trans. Elec. (Scandium, Ittrium, Lantanoid), Butterworths, London, 1974.
48. Р. Пирсон, Успехи химии, 40, 1259 (1971).
49. П. Крумгольц, в кн. Успехи в химии и технологии редкоземельных элементов, М., 1970, стр. 143.
50. Б. М. Антипенко, И. М. Батяев, Т. А. Привалова, Ж. неорган. химии, 20, 12 (1975).
51. И. М. Батяев, Н. Н. Логинова, Т. А. Привалова, Там же, 20, 2358, (1975).
52. G. Vecentini, L. B. Zinner, J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 607 (1975).
53. A. Sengupta, N. K. Dutt, Там же, 37, 270 (1975).
54. F. De Sa Gilberto, E. Giesbrecht, L. C. Thompson, Там же, 37, 109 (1975).
55. G. Glidewell, T. M. Shepherd, Там же, 37, 348 (1975).
56. M. N. Patel, C. B. Patel, R. P. Patel, J. Indian Chem. Soc., 51, 805 (1974).
57. Н. Г. Дзюбенко, Л. И. Мартыненко, В. И. Спицын, Ж. неорг. химии, 20, 63 (1975).
58. K. J. Eisenstaedt, R. E. Sivers, J. Am. Chem. Soc., 87, 5254 (1965).
59. А. С. Берлянд, Л. И. Мартыненко, И. П. Потапова, В. И. Спицын, ДАН СССР, 189, 563 (1969).
60. А. С. Берлянд, Канд. дисс., МГУ, М., 1971.
61. S. K. Agarwal, S. P. Tandon, Z. Naturforsch., 30b, 50 (1975).
62. S. K. Agarwal, S. P. Tandon, Synt. React. Inorganic Metallorganic Chem., 4, 387 (1974).
63. S. K. Agarwal, S. P. Tandon, Monatsch. Chem., 106, 261 (1975).
64. S. K. Agarwal, S. P. Tandon, Bull. Acad. Pol. sci., ser. sci. chim., 23, 19 (1975).
65. T. Isobe, S. Kiba, S. Misumi, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1862 (1967).
66. K. Akiba, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 2525 (1973).
67. T. Isobe, S. Misumi, Met. Sci. Kyushu Univ., c9, 29 (1974).

68. В. Е. Логинова, Л. М. Дворникова, Л. А. Хазов, А. С. Рубенштейн, Ж. неорг. химии, 20, 895 (1975).
69. Е. А. Диденко, С. Б. Пиркес, Р. Д. Медведь, Там же, 20, 1220 (1975).
70. Т. В. Захарова, А. В. Лапицкая, С. Б. Пиркес, Там же, 20, 1765 (1975).
71. Л. Н. Бондарева, Л. М. Дворникова, П. А. Тарабановская, Там же, 20, 2054 (1975).
72. D. A. Durham, G. H. Frost, F. A. Hart, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 571 (1969).
73. J. Linda, J. Charpentier, T. Moeller, Там же, 32, 3575 (1970).
74. J. L. Burmeister, E. A. Deardorff, Inorg. chim. acta, rev., 4, 97 (1970).
75. G. Vicentini, L. G. Garla, J. Inorg. Nucl. Chem. 35, 3973 (1973).
76. G. Vicentini, W. N. Lima, An. Acad. Brasil. Ciens. 45, 219 (1973).
77. G. Vicentini, M. Perrier, J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 77 (1974).
78. J. T. Donoghue, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 271 (1970).
79. A. Seminara, G. Condorelli, Ann. Chimica, 59, 990 (1969).
80. A. Seminara, A. Musumeci, G. Condorelli, Там же, 59, 978 (1969).
81. J. T. Dogonhue, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 932 (1970).
82. Р. А. Чупахина, М. Д. Журавлева, З. С. Гражанская, В. В. Серебренников, Тр. Томского ун-та, 204, 340 (1971).
83. В. К. Акимов, А. И. Бусев, Ж. аналит. химии, 26, 134 (1971).
84. Ю. Г. Еремин, Г. Н. Бондаренко, Ж. неорг. химии, 18, 1715 (1973).
85. G. Condorelli, A. Seminara, Boll. Sedute Acad. Gioenia Sci. Natur. Catamia, 9, 87 (1967).
86. G. Vicentini, R. Najjar, C. Airodi, An. Acad. Brasil. Ciens, 41, 375 (1969).
87. G. Vicentini, Inorg. Chim. Acta, 9, 213 (1974).
88. Л. Ю. Аликберрова, М. Г. Зайцева, Л. Ф. Ястребова, Б. Д. Стенин, Ж. неорг. химии, 20, 264 (1975).
89. A. U. Malik, J. Inorg. Chem., 32, 1743 (1970).
90. K. Rossmanith, Monatsch. Chem., 100, 1484 (1969).
91. G. Vicentini, M. Perrier, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 5, 957 (1969).
92. Л. М. Дворникова, М. Н. Амброжий, М. А. Коcharян, Изв. ВУЗов, хим. и химич. технология, 12, 1468 (1969).
93. R. C. Grandey, T. Moeller, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 333 (1970).
94. S. S. Krishnamurthy, S. Saundararajan, Там же, 28, 1689 (1966).
95. L. B. Zinnerm, G. Vicentini, An. Acad. Brasil. Ciens, 45, 223 (1973).
96. K. K. Reher, E. Butter, Z. Phys. Chem. (DDR), 243, 161 (1970).
97. Б. В. Кравченко, К. И. Петров, Ж. неорган. химии, 19, 243 (1974).
98. Г. В. Безденежных, Е. И. Крылов, В. А. Шаров, Е. А. Никоненко, Там же, 20, 321 (1975).
99. R. Mobius, F. Matthes, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 1601 (1968).
100. P. K. Gallagher, F. Schurey, B. Prescott, Inorg. Chem., 9, 215 (1970).
101. V. V. Subba, Rao R. V. G. Rao, A. B. Biswas, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 2525 (1965).
102. E. Hannson, Acta Chem. Scand., 26, 3337 (1972).
103. М. В. Варфоломеев, В. В. Кравченко, А. Л. Маянц, В. Е. Плющев, К. П. Петров, Ж. неорг. химии, 18, 669 (1973).
104. M. Perrier, G. Vicentini, J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 1187 (1974).
105. R. G. Hayes, J. Thomas, Inorg. Chem., 8, 2521 (1969).
106. О. Н. Цупликова, М. А. Савич, Ж. общ. химии, 44, 1179 (1974).
107. M. D. Ágrawal, C. S. Bhandari, N. C. Sogani, Bull. Acad. Pol. Sci., ser. chim., 21, 917 (1973).
108. Г. В. Цинцадзе, Н. А. Майсурадзе, Сообщ. АН ГССР, 73, 349 (1974).
109. S. Ploostinaru, P. Spasu, Rev. Roum. Chem., 18, 2051 (1973).
110. R. C. Agarwal, S. P. Gupta, D. K. Rastogi, J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 208 (1974).
111. K. O. Hodgson, F. Mares, D. F. Starke, A. Stretwiesser, J. Am. Chem. Soc., 95, 8650 (1973).
112. C. M. Mikulski, L. L. Pytlewsky, N. M. Karayannis, J. Less-Common Metals, 33, 377 (1973).
113. R. L. Dietz, T. Moeller, Там же, 33, 355 (1973).
114. F. Brezina, Z. Chem., 13, 383 (1973).
115. Б. Т. Панюшкин, Н. Н. Буков, Ю. А. Афанасьев, Координац. химия, 2, 1550 (1976).
116. Р. П. Капитонова, Л. И. Мартыненко, Г. Л. Варlamова, Н. И. Печурова, В. И. Спицын, Ж. неорг. химии, 16, 1286 (1971).
117. А. Э. Эльхилли, Л. И. Мартыненко, В. И. Спицын, Там же, 17, 3211 (1972).
118. Н. И. Севастьянова, Л. И. Мартыненко, В. И. Спицын, Там же, 17, 3291 (1972).
119. R. C. Paul, S. Guedev, J. S. Ghofra, Indian J. Chem., 11, 294 (1973).
120. C. P. Garter, C. J. Winter, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 1503 (1968).
121. Л. Л. Зайцева, М. Н. Конарев, А. В. Величко, А. И. Сухих, Н. Т. Чеботарев, Ж. неорг. химии, 19, 2674 (1974).

122. Л. Л. Зайцева, М. Н. Конарев, А. В. Величко, А. И. Сухих, Н. Т. Чеботарев, Там же, 19, 3248 (1974).
123. Л. Л. Зайцева, М. Н. Конарев, А. В. Величко, А. И. Сухих, Н. Т. Чеботарев, Там же, 19, 2352 (1974).
124. Л. Л. Зайцева, А. В. Величко, Н. Т. Чеботарев, Там же, 17, 2639 (1972).
125. Л. Л. Зайцева, А. В. Величко, П. Н. Петров, Н. Т. Чеботарев, Там же, 17, 2634 (1972).
126. Л. Л. Зайцева, А. Д. Беликов, А. И. Сухих, А. А. Круглов, Н. Т. Чеботарев, Там же, 20, 287 (1975).
127. Ю. Г. Сахарова, Н. Н. Сахарова, Л. Ф. Фирсова, О. Ф. Потапова, Там же, 19, 651 (1974).
128. Ю. Г. Сахарова, И. Я. Евтушенко, Н. Н. Сахарова, Там же, 15, 2602 (1970).
129. S. Misumi, N. Iwasaki, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 550 (1967).
130. P. C. Mehta, S. S. L. Surana, S. P. Tandon, Canad. J. Spectrosc., 18, 55 (1973).
131. P. C. Mehta, S. S. L. Surana, S. P. Tandon, Indian J. Pure Appl. Phys., 7, 767 (1967).
132. S. P. Tandon, P. C. Mehta, Z. Naturforsch., 25b, 139 (1970).
133. S. P. Tandon, P. C. Mehta, R. Kapoor, Там же, 25b, 142 (1970).
134. P. C. Mehta, S. P. Tandon, Там же, 26a, 759 (1971).
135. G. T. Behuké, K. Nakamoto, Inorg. Chem., 6, 433 (1967).
136. S. P. Tandon, M. P. Bhutra, P. C. Mehta, L. P. Saxena, Indian J. Pure Appl. Phys., 7, 651 (1969).
137. D. L. Kepert, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, 617.
138. D. F. Evans, M. Wyatt, Там же, 1974, 765.
139. S. Jamada, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 5 (1971).
140. В. П. Храмов, А. Б. Иванов, В. Н. Рыжов, Ж. неорг. химии, 18, 3180 (1973).
141. Н. К. Хамурзаев, Н. А. Муравьева, Л. И. Мартыненко, В. И. Спицын, А. И. Быркэ, Там же, 20, 2062 (1975).
142. F. A. Hart, F. P. Laming, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1605 (1965).
143. V. T. Athavalle, C. S. Padmanabha, Там же, 29, 1003 (1967).
144. E. Hanssen, J. Albertsson, Acta Chem. Scand., 22, 1682 (1968).
145. Г. В. Безденежных, Е. И. Крылов, В. А. Шаров, А. Д. Неуimin, Ж. неорг. химии, 15, 629 (1970).
146. Г. В. Безденежных, Е. И. Крылов, В. А. Шаров, Ю. М. Овчинников, Там же, 15, 2365 (1970).
147. Р. Я. Алиев, Ж. общ. химии, 44, 1560 (1974).
148. R. Pastorek, Monatsh. Chem., 104, 901 (1973).
149. И. С. Калмыкова, В. Ф. Мезенцева, П. В. Кристалев, Ж. неорг. химии, 20, 901 (1975).
150. Р. Я. Алиев, Там же, 19, 274 (1974).
151. S. S. Krishnamurthy, S. Soundarajan, J. Less-Common Metal, 13, 619 (1967).
152. А. М. Галуб, М. В. Кона, Г. В. Цинцадзе, Ж. общ. химии, 41, 15 (1971).
153. М. В. Кона, Ж. неорг. химии, 18, 2072 (1973).
154. В. П. Храмов, А. А. Кольцов, Там же, 18, 2947 (1973).
155. R. E. Cramer, R. Dubois, Chem. Commun., 1973, 936.
156. J. Mach, Monatsh. Chem., 100, 1839 (1969).
157. И. М. Батяев, Р. С. Фогилева, Ж. неорг. химии, 17, 391 (1972).
158. Л. Я. Волштейн, Н. Г. Лукьянова, Там же, 11, 1327 (1966).
159. K. A. Fraser, M. M. Harding, J. Chem. Soc., A, 1967, 415.
160. Л. С. Суханова, Л. Н. Мартыненко, Ж. неорг. химии, 14, 397 (1969).
161. A. Anagnostopoulos, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 3611 (1973).
162. S. M. F. Rahmat, J. Ahmad, M. Hag, Там же, 35, 3349 (1973).
163. В. П. Храмов, Г. А. Алиев, Ж. неорг. химии, 17, 1845 (1972).
164. В. П. Храмов, Г. А. Алиев, Там же, 16, 972 (1971).
165. В. П. Храмов, Л. М. Дворникова, Г. А. Алиев, Там же, 15, 1791 (1970).
166. В. П. Храмов, Г. А. Алиев, Л. М. Дворникова, Там же, 18, 649 (1973).
167. Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина, Ю. Ф. Белусин, О. Ю. Лаврова, Л. Э. Бертина, Ф. Д. Иозефович, Н. Н. Калмыкова, Е. П. Жиров, Там же, 10, 1131 (1965).
168. Г. С. Терешин, Л. К. Харитонова, Там же, 19, 1264 (1974).
169. В. Т. Панюшкин, Т. В. Гриценко, Ю. А. Афанасьев, А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Координац. химия, 1, 548 (1975).
170. Л. Г. Тебелев, Б. Н. Зайцев, В. М. Лебедев, Р. Ф. Мелкал, В. М. Николаев, Ж. неорг. химии, 16, 976 (1971).
171. Т. В. Белоедова, Л. В. Казакова, Н. А. Скорик, Там же, 17, 1580 (1972).
172. В. И. Спицын, Л. И. Мартыненко, З. М. Ривина, К. Н. Ривин, Н. А. Добрынина, А. В. Немухин, ДАН СССР, 179, 1348 (1968).
173. И. В. Пятницкий, Э. Ф. Гаврилова, Укр. хим. ж., 36, 284 (1970).
174. E. Kalalova, F. Petru, Z. chem., 13, 348 (1973).
175. В. Маковска, Б. Борковски, Ж. неорг. химии, 20, 915 (1975).

176. Н. Д. Митрофанова, Л. И. Мартыненко, А. И. Григорьева, Там же, 13, 2947 (1968).
177. Н. В. Бреденфельд, К. В. Астахов, Е. В. Шмидт, Научн. тр. гос. н.-и. проектн. ин-та, редкоземметал. пром., 20, 11 (1968).
178. Г. С. Терешин, Л. К. Харитонова, Л. В. Криницкая, Т. П. Корабельникова, Ж. неорг. химии, 19, 1131 (1975).
179. Т. В. Терновая, Н. А. Костромина, Там же, 18, 363 (1973).
180. Т. В. Терновая, Н. А. Костромина, Укр. хим. ж., 38, 1211 (1972).
181. Н. А. Костромина, Т. В. Терновая, К. Б. Яцимирский, Ж. неорг. химии, 14, 154 (1969).
182. Н. А. Костромина, Н. Н. Тананаева, Там же, 16, 2356 (1972).
183. Н. А. Костромина, Укр. хим. ж., 35, 1231 (1969).
184. R. G. Charles, R. C. Ohlmann, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 119 (1965).
185. Л. И. Кононенко, М. А. Тищенко, Р. А. Виткун, Н. С. Полуэктов, Ж. неорг. химии, 10, 2465 (1965).
186. Л. И. Кононенко, Е. В. Мелентьева, Р. А. Виткун, Н. С. Полуэктов, Укр. хим. ж., 31, 1031 (1965).
187. Е. В. Мелентьева, Л. Н. Кононенко, Н. С. Полуэктов, Ж. неорг. химии, 11, 369 (1966).
188. Н. С. Полуэктов, Р. С. Лаур, С. А. Гава, В. Т. Мищенко, Там же, 14, 726 (1969).
189. Н. С. Полуэктов, В. Т. Мищенко, Р. С. Лаур, Там же, 15, 988 (1970).
190. Н. С. Полуэктов, Р. С. Лаур, В. Т. Мищенко, Ж. аналит. химии, 24, 1665 (1969).
191. S. Plostimaru, P. Spacu, Rev. Roum. Chim., 19, 567 (1974).
192. K. K. Rohatgi, S. K. Sen Gupta, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 2247 (1970).
193. P. S. Ramanathan, Там же, 35, 3358 (1973).
194. T. Takefatsu, S. Joskida, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 881 (1973).
195. W. V. Moller, S. K. Madan, Там же, 32, 3710 (1970).
196. P. Graham, M. Joesten, Там же, 32, 531 (1970).
197. S. P. Sinha, Там же, 27, 115 (1965).
198. S. P. Sinha, Там же, 28, 189 (1966).
199. Н. И. Лобанов, В. А. Смирнова, Ж. неорг. химии, 12, 473 (1967).
200. В. А. Смирнова, Н. И. Лобанов, М. Ф. Филиппов, Там же, 14, 1527 (1969).
201. А. М. Голуб, М. В. Кона, О. Е. Андрейченко, Ж. общ. химии, 39, 1382 (1969).
202. A. M. Golub, M. V. Kona, V. W. Skopenko, G. W. Zinzadse, Z. anorg. allg. Chem., 375, 302 (1970).
203. Н. И. Лобанов, А. И. Власов, Ж. неорг. химии, 13, 204 (1968).
204. C. J. Bisi, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 2893 (1970).
205. B. Bansal, D. Damien, G. Kochey, Note C. A. № 1241, 409 (1970).
206. Y. H. Deshpande, V. Rao, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 3626 (1973).
207. Ю. Г. Сахарова, Н. Н. Сахарова, Г. М. Борисова, Ж. неорг. химии, 19, 2679 (1974).
208. Н. Н. Сахарова, Ю. Г. Сахарова, Г. М. Борисова, Там же, 18, 1212 (1973).
209. Н. Н. Сахарова, Ю. Г. Сахарова, Г. М. Борисова, О. В. Прошина, Там же, 18, 2745 (1973).
210. Ю. Г. Сахарова, Н. Н. Сахарова, Г. М. Борисова, Т. Н. Гнатко, Там же, 20, 354 (1975).
211. K. J. Eisentraut, R. E. Sivers, J. Am. Chem. Soc., 87, 5254 (1965).
212. Ю. Г. Сахарова, Н. Н. Сахарова, Г. М. Борисова, Ж. неорг. химии, 19, 362 (1974).
213. A. Anagnosopoulos, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 3011 (1973).
214. B. S. Mathur, T. S. Srivastava, Там же, 32 3277 (1970).
215. J. R. Ferraro, C. Cristallini, O. Fox, Там же, 29, 3277 (1970).
216. D. M. Czakis-Sulikowska, J. Radwanska-Dozekalska, Roczn. Chem., 49, 197 (1975).
217. E. Hansson, Acta Chem. Scand., 27, 2813 (1974).
218. Т. В. Захарова, А. В. Лапицкая, С. Б. Пиркес, Ж. неорг. химии, 19, 362 (1974).
219. С. Б. Пиркес, А. В. Лапицкая, Там же, 15, 1588 (1970).
220. А. М. Голуб, М. В. Кона, см², стр. 67.
221. Р. Я. Алиев, ДАН Аз. ССР, 31, 29 (1975).
222. Л. Н. Бондарева, Л. М. Дворникова, Л. А. Гуцу, Ж. неорг. химии, 19, 2659 (1974).
223. Е. А. Диденко, С. Б. Пиркес, Р. Д. Медведев, Там же, 20, 1220 (1975).
224. В. Т. Паниушкин, Н. Н. Буков, Ю. А. Афанасьев, Тезисы докладов выездной Сессии Научного Совета по неорг. химии АН СССР, КГУ, Краснодар, 1976, стр. 57.
225. В. Т. Паниушкин, Т. В. Гриценко, Ю. А. Афанасьев, А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Там же, стр. 63.
226. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, «Химия», М.—Л., 1966, стр. 569.
227. Э. М. Арнетт, в кн. Современные проблемы физической органической химии, ИЛ, М., 1967, стр. 195.
228. R. A. Bhobe, Ind. Chem. Soc., 51, S46 (1974).
229. D. D. Ozha, S. Mehta, K. N. Kaul, R. K. Mehta, Ind. J. Chem., 12, 1321 (1974).

230. Г. М. Марков, Б. П. Никольский, М. В. Посвольский, Ж. неорг. химии, 20, 2075 (1975).
231. М. Choca, I. R. Ferraro, K. Nakamoto, J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 1425 (1975).
232. В. П. Храмов, И. Г. Панченко, В. Г. Егорова, Г. А. Алиев, Материалы областной научн. конф. по химии, СГУ, Саратов, 1972, стр. 35.
233. Т. В. Захарова, А. В. Лапицкая, С. Б. Пиркес, Там же, стр. 18.
234. Д. Браун, Галогениды лантаноидов и актиноидов, Атомиздат, М., 1972.
235. А. П. Баянов, Успехи химии, 44, 236 (1975).
236. Ю. А. Афанасьев, Т. И. Королева, Изв. Северо-Кавказ. центра Высшей школы, ест. науки, 3, № 2, 4 (1975).
237. U. Lochter, J. D. Corbett, Inorg. Chem., 14, 426 (1975).
238. Л. А. Асланов, М. А. Порай-Кошиц, Координационная химия, 1, 416 (1975).
239. Д. Ст. Блэк, А. Дж. Хартшорн, Успехи химии, 44, 260 (1975).
240. М. А. Порай-Кошиц, Л. А. Асланов, Е. Ф. Корытный, в кн. Итоги науки и техники, т. 11, ВИНИТИ, 1975.
241. Координационная химия редкоземельных элементов, ред. В. И. Спицын, Л. И. Мартыненко, Изд-во МГУ, 1974, стр. 23.
242. E. O. Fischer, J. Organomet. Chem., 3, 181 (1966).
243. E. O. Fischer, H. Fischer, Там же, 6, 141 (1966).
244. A. C. Hurley, Thermochemistry in the Hartree-Fock Approximation, Adv. Quantum Chem., v. 7. N. Y. — London, 1973, p. 315.
245. Физические методы исследования и свойства неорганических соединений, ред. М. Е. Дяткина, «Мир», М., 1970.
246. R. G. Carvalho, G. R. Choppin, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 737 (1967).
247. J. B. Walker, G. R. Choppin, Adv. Chem. Ser., 71, 127 (1967).
248. R. E. Mesmer, C. F. Baes, J. Phys. Chem., 72, 1420 (1968).
249. J. J. Christensen, R. M. Isatt, L. D. Hansen, Rev. Sci. Instr., 86, 779 (1965).
250. R. M. Isatt, J. Chem. Soc., A, 1969, 47.
251. G. R. Choppin, A. J. Graffen, Inorg. Chem., 4, 1254 (1965).
252. G. R. Choppin, H. G. Friesmen, Там же, 5, 1599 (1966).
253. G. R. Choppin, L. M. Martinen-Perez, Inorg. Chem., 7, 2657 (1968).
254. L. A. K. Staveley, D. R. Markham, M. R. Jones, Там же, 7, 231 (1968).
255. Р. М. Милюков, Н. В. Поленова, Изв. ВУЗов, хим. и хим. технология, 1967, 277.
256. A. S. Carson, J. Chem. Soc., A, 1968, 1384.
257. A. S. Carson, P. G. Laye, P. N. Smith, J. Chem. Soc., A, 1968, 527.
258. J. H. Forsberg, T. M. Kubik, T. Gusta, Inorg. Chem., 10, 2656 (1971).
259. G. Anderegg, Helv. chim. acta, 48, 1722 (1965).
260. S. Grewal, B. S. Sekhon, S. L. Chopra, Thermochim. Acta, 11, 315 (1975).
261. И. М. Батяев, Р. С. Фогилева, Ж. неорг. химии, 19, 670 (1974).
262. S. P. Tanner, G. R. Choppin, Inorg. Chem., 7, 2046 (1968).
263. A. D. Jones, D. R. Williams, J. Chem. Soc., A, 1970, 3138.
264. И. М. Батяев, Р. С. Фогилева, Ж. неорг. химии, 17, 391 (1972).
265. E. Riecanska, J. Majer, A. Bumbalova, Chem. zvesti., 28, 768 (1974).
266. N. K. Dutt, U. M. Sarma, J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 606 (1975).
267. R. S. Saxena, S. K. Bhatia, Там же, 37, 309 (1975).
268. И. П. Горелов, В. А. Бабич, Ж. неорг. химии, 18, 840 (1973).
269. С. Б. Пиркес, М. Т. Шестакова, А. В. Лапицкая, Там же, 17, 395, (1972).
270. Н. Н. Козаченко, И. М. Батяев, В. Е. Миронов, Там же, 15, 888 (1970).
271. Н. Н. Козаченко, И. М. Батяев, Там же, 16, 125 (1971).
272. Н. Н. Козаченко, И. М. Батяев, Там же, 16, 1841 (1971).
273. Н. Н. Козаченко, Н. А. Пантелеева, В. С. Нецеваева, И. М. Батяев, Там же, 18, 1776 (1973).
274. А. И. Крутоус, И. М. Батяев, Там же, 20, 1212 (1975).
275. Т. В. Малькова, Т. А. Шутова, К. Б. Яцимирский, Там же, 10, 2611 (1965).
276. Т. В. Малькова, Т. А. Шутова, К. Б. Яцимирский, Там же, 11, 1556 (1966).
277. П. К. Мигаль, Н. Г. Чеботарь, Там же, 12, 1190 (1967).
278. П. К. Мигаль, Н. Г. Чеботарь, Там же, 15, 1218 (1970).
279. П. К. Мигаль, Н. Г. Чеботарь, А. М. Сорочинская, Там же, 16, 102 (1971).
280. И. М. Батяев, Н. А. Пузанкова, Там же, 18, 981 (1973).
281. Э. Д. Романенко, Н. А. Костромина, Там же, 13, 1840 (1969).
282. Н. А. Костромина, Э. Д. Романенко, Там же, 16, 1267 (1971).
283. Н. К. Давиденко, А. А. Жолдаков, Там же, 14, 408 (1969).
284. Н. К. Давиденко, А. А. Жолдаков, Там же, 13, 3223 (1968).
285. A. D. Jones, G. R. Choppin, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 3523 (1969).
286. J. Dellien, L. A. Malmsten, Acta Chim. Scand., 27, 2877 (1974).
287. G. Degischer, G. R. Choppin, J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 2823 (1972).
288. J. E. Powell, J. L. Farrell, W. F. S. Neillie, R. Russel, Там же, 30, 2223 (1968).
289. J. E. Powell, D. K. Johnson, Там же, 33, 3586 (1971).
290. R. Roulet, J. Feuz, T. Vudue, Helv. chim. acta, 53, 1876 (1970).

291. G. R. Choppin, A. Dadgar, R. Stampfli, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 875 (1972).
292. R. G. de Garvalho, G. R. Choppin, Там же, 29, 737 (1967).
293. D. F. Fay, N. Purdie, J. Phys. Chem., 73, 3462 (1969).
294. Н. А. Костромина, Э. Д. Романенко, Ж. неорг. химии, 15, 1682 (1970).
295. Н. А. Костромина, Н. Н. Тананаева, Там же, 16, 2356 (1971).
296. P. S. Jain, J. N. Gaur, Acta Chim. Scand. Sci., 49, 21 (1966).
297. Н. Н. Тананаева, Н. А. Костромина, Ж. неорг. химии, 14, 1205 (1969).
298. Н. Н. Тананаева, Н. А. Костромина, Там же, 18, 674 (1973).
299. K. K. Taketatsu, S. Yoshida, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 881 (1973).
300. M. M. Taqui, Khan, P. Rabindra Reddy, Там же, 35, 2821 (1973).
301. А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, С. Б. Булгаревич, Успехи химии, 41, 648 (1972).
302. Д. П. Н. Сэтчелл, Р. С. Сэтчелл, Там же, 42, 1009 (1973).
303. Н. И. Куркина, Н. Ю. Петрова, Н. А. Скорик, Ж. неорг. химии, 19, 661 (1974).
304. Н. А. Костромина, Л. Б. Новикова, Т. В. Терновая, Там же, 19, 2654 (1974).
305. Н. Л. Белькова, И. М. Батяев, В. Е. Миронов, Там же, 15, 2139 (1970).
306. Л. Д. Штекке, Н. А. Скорик, В. Н. Кумок, Там же, 15, 1214 (1970).
307. T. Seshadri, Talanta, 17, 168 (1970).
308. R. D. Gupta, G. S. Manku, A. N. Bhat, B. D. Jain, J. Less-Common Metals, 20, 345 (1970).
309. М. А. Тищенко, И. И. Желтвой, Н. С. Полуэктов, Ж. неорг. химии, 18, 2390 (1973).
310. Н. С. Полуэктов, И. И. Желтвой, М. А. Тищенко, Там же, 19, 3257 (1974).
311. М. А. Такмаджан, Н. А. Добрынина, Л. Н. Мартыненко, А. А. Альгуджан, Там же, 19, 2885 (1974).
312. R. S. Saxena, S. S. Sheeewart, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 3963 (1973).
313. J. H. Forsberg, C. A. Watheu, Inorg. Chem., 10, 1379 (1971).
314. S. L. Bertha, G. R. Choppin, Inorg. Chem., 8, 613 (1969).
315. L. C. Thompson, J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 1083 (1962).
316. T. Moeller, L. C. Thompson, Там же, 24, 499 (1962).
317. Н. А. Костромина, Т. В. Терновая, Г. А. Ромашко, Ж. неорг. химии, 15, 1502 (1970).
318. Ю. П. Галактионов, К. В. Астахов, Там же, 14, 10 (1966).
319. В. И. Корнев, М. Н. Конюхов, Там же, 45, 2507 (1971).
320. В. Н. Кумок, В. В. Серебренников, Там же, 10, 2011 (1965).
321. В. Н. Кумок, В. В. Серебренников, Там же, 11, 2767 (1966).
322. S. P. Sinha, Helv. Chim. Acta, 58, 1978 (1975).
323. J. Fidelis, Proc. Int. Solv. Extr. Conf., v. 2, Lyon, 1974, p. 1073.
324. Н. А. Костромина, Т. В. Терновая, Ж. неорг. химии, 18, 2394 (1973).
325. P. Feige, D. Mocker, R. Dreyer, R. Munze, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 3269 (1973).
326. M. Dreyfub, B. Meigret, A. Pullman, Theor. Chim. Acta, 17, 109 (1970).
327. J. Almlöf, O. Martensson, Acta Chem. Scand., 25, 355 (1971).
328. S. K. Panta, K. N. Kaul, R. K. Mehta, J. Ind. Chem. Soc., 51, 972 (1974).
329. Ю. Г. Сахарова, Н. Н. Сахарова, Г. М. Борисова, Ж. неорг. химии, 19, 3244 (1974).
330. Л. А. Асланов, М. А. Порай-Кошиц, Ж. структ. химии, 13, 468 (1972).
331. М. А. Порай-Кошиц, Т. Н. Полынова, Л. А. Асланов, Проблемы кристаллографии, Изд-во МГУ, М., 1971.
332. А. Л. Ильинский, М. А. Порай-Кошиц, Л. А. Асланов, Н. И. Лазарев, Ж. структ. химии, 13, 277 (1972).
333. S. J. Lippard, F. A. Cotton, P. Legzdins, J. Am. Chem. Soc., 88, 5930 (1966).
334. Л. А. Асланов, М. А. Порай-Кошиц, Ж. структ. химии, 17, 836 (1974).
335. E. J. Schimitschek, R. B. Nehrich, J. A. Trias, J. Chem. Phys., 42, 788 (1965).
336. L. J. Nugent, M. L. Bhaumik, S. George, S. M. Lee, J. Chem. Phys., 41, 1305 (1964).
337. В. С. Хоменко, В. В. Кузнецова, Ж. прикл. спектроск., 7, 850 (1967).
338. H. Samelson, C. Brecher, A. Lempicki, J. Molec. Spectr., 19, 349 (1966).
339. M. J. Bennet, F. A. Cotton, P. Legzdins, S. J. Lippard, Inorg. Chem., 7, 1770 (1967).
340. В. Л. Ермолаев, Е. А. Саенко, Опт. и спектроск., 22, 854 (1967).
341. М. А. Порай-Кошиц, А. И. Пожидаев, Т. Н. Полынова, Ж. структ. химии, 15, 1117 (1974).
342. Л. А. Асланов, Л. И. Соловьева, М. А. Порай-Кошиц, Там же, 14, 1064 (1973).
343. Л. А. Асланов, Л. И. Соловьева, М. А. Порай-Кошиц, Там же, 13, 655 (1972).
344. Л. А. Асланов, Л. И. Соловьева, М. А. Порай-Кошиц, Там же, 13, 1101 (1972).
345. И. К. Абдульминов, Л. А. Асланов, М. А. Порай-Кошиц, Там же, 12, 935 (1971).
346. П. И. Лазарев, Л. А. Асланов, М. А. Порай-Кошиц, Там же 14, 169 (1973).
347. G. H. Frost, F. A. Nart, C. Hearth, M. D. Harsthorne, Chem. Commununs, 21, 1421 (1969).
348. W. Horrocks, J. P. Sipe, J. R. Luber, J. Am. Chem. Soc., 93, 5258 (1971).
349. D. S. Moss, S. P. Sinha, Z. Phys. Chem. (DDR), 63, 190 (1969).
350. E. Hansson, Acta Chim. Scand., 27, 2813 (1973).

351. E. Hansson, Там же, 27, 2827 (1973).
 352. J. Grenthe, Там же, 26, 3721 (1971).
 353. J. Grenthe, Там же, 26, 1479 (1972).
 354. A. Oskarsson, Там же, 26, 2126 (1972).
 355. J. Albertsson, Там же, 26, 985 (1972).
 356. J. Albertsson, Там же, 26, 1005 (1972).
 357. И. М. Руманова, Г. Ф. Володина, И. В. Белов, Кристаллография, 9, 642 (1964).
 358. A. R. Al-Karagholi, T. S. Wood, J. Am. Chem. Soc., 90, 6548 (1968).
 359. S. K. Ramalingam, S. Saundararajan, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 1763 (1967).
 360. И. К. Абдульминов, Л. А. Асланов, М. А. Порай-Кошиц, Ж. структ. химии, 14, 383 (1973).
 361. Л. А. Асланов, И. К. Абдульминов, М. А. Порай-Кошиц, Там же, 13, 468 (1972).
 362. A. Anagnostopoulos, M. G. B. Drem, R. A. Walton, Chem. Comptips, 21, 1241 (1969).
 363. Р. А. Чупахина, Е. Н. Кораблева, В. В. Серебренников, Ж. неорг. химии, 11, 786 (1966).
 364. М. А. Порай-Кошиц, Л. А. Асланов, Ж. структ. химии, 13, 266 (1972).
 365. Г. Г. Садиков, Т. А. Кукина, М. А. Порай-Кошиц, Там же, 8, 551 (1967).
 366. Г. Г. Садиков, Т. А. Кукина, М. А. Порай-Кошиц, Л. А. Поспелова, Там же, 9, 145 (1968).
 367. Л. А. Асланов, И. К. Абдульминов, Р. А. Чупахина, М. А. Порай-Кошиц, Там же, 12, 936 (1971).
 368. W. G. Perkins, G. A. Grosby, J. Chem. Phys., 42, 407 (1969).
 369. S. P. Tandon, P. C. Mehta, Spectrosc. Letters, 2, 255 (1969).
 370. S. P. Tandon, P. C. Mehta, J. Chem. Phys., 52, 4896 (1970).
 371. S. P. Tandon, R. C. Govin, K. Tandon, Spectrosc. Letters, 6, 125 (1973).
 372. C. Joshi, Krishna N. Vijai Pathak, J. Inorg. Chem., 35, 3161 (1973).
 373. N. R. Dawson, J. L. Kropf, M. N. Windsir, J. Chem. Phys., 45, 2460 (1966).
 374. M. Kleinerman, Там же, 51, 2370 (1969).
 375. В. Л. Ермолаева, В. С. Тачин, Опт. и спектроск., 29, 93 (1970).
 376. Б. А. Князев, Е. П. Фокин, Ж. прикл. спектроск., 20, 818 (1974).
 377. Т. Ф. Качура, А. П. Севченко, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко, ДАН СССР, 217, 1121 (1974).
 378. Т. Н. Развина, в сб. Материалы II Респ. конф. молодых ученых по физике, вып. 2, Ин-т физ. АН БССР, Минск, 1972, стр. 40.
 379. В. Ф. Золин, В. А. Кудряшова, В. И. Кузнецова, Т. И. Развина, Ж. прикл. спектроск., 21, 831 (1974).
 380. K. Kreher, E. Butter, Z. Phys. Chem. (DDR), 243, 152, 169 (1970).
 381. K. Tandon, Indian J. Chem., 11, 963 (1973).
 382. Л. С. Гайгерова, О. Ф. Дудник, В. Ф. Золин, В. А. Кудряшова, Изв. АН СССР, сер. физ., 37, 628 (1973).
 383. H. Beuer, J. Blanc, D. L. Ross, J. Am. Chem. Soc., 86, 5125 (1964).
 384. C. Fornoso, Biochem. Biophys. Rec. Commons, 53, 1084 (1973).
 385. S. P. Tanner, D. L. Thomas, J. Am. Chem. Soc., 96, 706 (1974).
 386. T. D. Brown, T. M. Shepherd, J. Chem. Soc., Dalton, Trans., 1973, 336.
 387. В. Ф. Морина, Е. Б. Свешникова, Опт. и спектроск., 31, 599 (1971).
 388. В. Л. Ермолаев, Е. Б. Свешникова, Т. А. Шахвердов, Успехи химии, 45, 1753 (1976).
 389. S. P. Sinha, Springer Verlag, Berlin, 1967.
 390. М. И. Гайдук, В. Ф. Золин, Л. С. Гайгерова, Спектры люминесценции европия, «Наука», М., 1974.
 391. S. Bjorklund, N. Filipescu, N. Me Avoy, J. Degnan, J. Phys. Chem., 72, 970 (1968).
 392. Н. С. Полуэктов, Л. И. Кононенко, Спектрофотометрические методы определения индивидуальных р. з. э., «Наукова думка», Киев, 1968, стр. 9.
 393. D. E. Henrie, G. R. Choppin, J. Chem. Phys., 49, 477 (1968).
 394. K. Bukietynska, G. R. Choppin, Там же, 52, 2875 (1970).
 395. P. C. Mehta, S. P. Tandon, Там же, 53, 414 (1970).
 396. Н. А. Казанская, Опт. и спектроск., 29, 1100 (1970).
 397. P. C. Mehta, S. S. Surana, M. P. Bhutza, S. P. Tandon, K. Tandon, Spectr. Letters, 4, 181 (1971).
 398. Н. С. Полуэктов, В. Т. Мищенко, Теор. и эксп. химия, 10, 681 (1974).
 399. W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, J. Chem. Phys., 49, 4432 (1968).
 400. W. T. Carnall, P. R. Fields, B. G. Wybourne, Там же, 42, 3797 (1965).
 401. Н. С. Полуэктов, Л. И. Кононенко, В. Т. Мищенко, Р. С. Лайэр, ДАН СССР, 206, 1395 (1972).
 402. Н. А. Казанская, Опт. и спектроск., 29, 1100 (1970).
 403. В. Л. Ермолаева, Н. А. Казанская, А. А. Петров, Ю. И. Херузе, Там же, 28, 208 (1970).
 404. Н. А. Казанская, В. Л. Ермолаев, А. В. Мошинская, А. А. Петров, Ю. И. Херузе, Там же, 28, 1150 (1970).
 405. T. Isobe, S. Misumi, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 281 (1974).

406. Л. И. Кононенко, М. А. Тищенко, В. Н. Дробезко, Ж. аналит. химии, 26, 729 (1971).
407. Н. С. Полуэктов, Л. А. Алакаева, М. А. Тищенко, Ж. прикл. спектроск., 17, 819 (1972).
408. М. А. Тищенко, Н. Н. Желтвой, Н. С. Полуэктов, Ж. физ. химии, 47, 2504 (1973).
409. Н. С. Полуэктов, М. А. Тищенко, Г. Н. Герасименко, ДАН СССР, 213, 1334 (1975).
410. Н. С. Полуэктов, Л. И. Кононенко, С. В. Вельтиюнова, С. А. Гава, В. Н. Дробезко, Там же, 220, 1133 (1975).
411. Е. И. Целик, В. Т. Мищенко, Н. С. Полуэктов, Там же, 217, 593 (1974).
412. Н. А. Костромина, Н. Н. Тананаева, Там же, 218, 137 (1974).
413. D. C. Thompson, J. A. Loraas, Inorg. Chem., 2, 89 (1963).
414. G. Geier, U. Karlen, Helv. Chim. Acta, 54, 135 (1971).
415. K. Bukietyńska, R. Vadura, Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim., 22, 139 (1974).
416. K. Bukietyńska, J. Legendziewicz, Roczn. Chem., 47, 1809 (1973).
417. А. И. Крутоус, И. М. Батяев, Ж. неорг. химии, 19, 1234 (1974).
418. K. Bukietyńska, B. Jerowska-Trzebiatowska, B. Heller, J. Legendziewicz, Roczn. Chem., 42, 421 (1968).
419. И. М. Антипова-Каратаева, Ю. И. Куценко, Ж. неорг. химии, 9, 615 (1964).
420. Н. К. Давиденко, А. Г. Горюшко, К. Б. Яцимирский, Там же, 18, 1785 (1973).
421. C. Brecher, A. Lempicki, H. Samelson, J. Chem. Phys., 41, 279 (1964).
422. Н. К. Давиденко, К. Б. Яцимирский, ДАН СССР, 191, 122 (1970).
423. Н. К. Давиденко, К. Б. Яцимирский, Теор. и эксп. химия, 6, 620 (1970).
424. Н. А. Костромина, Ж. неорг. химии, 19, 665 (1974).
425. Н. А. Костромина, Т. В. Терновая, Ж. прикл. спектроск., 8, 128 (1968).
426. Н. А. Костромина, Т. В. Терновая, К. Б. Яцимирский, Н. Н. Тананаева. Proc. III Symp. on Coord. Chem., 1970, p. 425.
427. C. Aroldi, G. Vicentini, An. Acad. Brasil. Ciens., 44, 427 (1972).
428. J. Chrysechocs, J. Chem. Phys., 60, 1110 (1974).
429. L. J. Basile, D. L. Gronert, J. R. Ferraro, Spectrochim. Acta, A, 24, 707 (1968).
430. M. Choca, J. R. Ferraro, K. Nakamoto, Coord. Chem. Rev., 12, 295 (1974).
431. R. L. Dieck, T. Moller, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 3781 (1973).
432. C. K. Jorgensen, Chimia, 28, 6 (1974).
433. А. Д. Гарновская, Докт. дисс., РГУ, Ростов-на-Дону, 1972.
434. A. K. Srivastava, V. B. Rana, M. Mohan, M. P. Swami, P. C. Jain, J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 723 (1975).
435. S. S. Sandhu, G. S. Aulakh, Там же, 37, 581 (1975).
436. Г. П. Вахрамова, Н. И. Пичурова, В. И. Спицын, Вест. МГУ, химия, 15, 682 (1974).
437. Т. М. Шевченко, Э. С. Павленко, В. В. Серебренников, Сб. научн. трудов Кузбас. политех. ин-та, 1974, № 69, 48.
438. J. Mach, Monatsch. Chem., 105, 1206 (1974).
439. Л. Н. Толмачева, Г. В. Коткова, И. З. Бабиевская, М. Н. Семенова, Координац. химия, 1, 849 (1975).
440. Ю. Г. Сахаров, Л. Ф. Фирсова, И. Я. Евтушенко, Н. Н. Сахарова, Ж. неорг. химии, 18, 656 (1973).
441. V. V. Chalapanti, K. V. Ramiachi, Proc. Indian Acad. Sci., 68, 109 (1969).
442. В. В. Кравченко, К. И. Петров, Ж. неорг. химии, 19, 343 (1974).
443. С. С. Коровин, О. В. Галактионова, Е. Н. Лебедева, Г. Н. Воронская, Там же, 20, 908 (1975).
444. V. Gutmann, K. Fenkert, Monatsh. Chem., 99, 1452 (1968).
445. Е. Н. Матросов, Б. Фишер, Неорг. материалы, 3, 545 (1967).
446. В. П. Храмов, Т. А. Алиев, В. Г. Григорьева, Л. М. Дворникова, Изв. ВУЗов, хим. и хим. технол., 14, 1690 (1971).
447. В. Т. Панюшкин, Н. Н. Буков, Ю. А. Афанасьев, Тезисы докладов XII Всесоюзн. Чугаевского совещ. по химии комплексных соединений, ч. 2, «Наука», Новосибирск, 1975, стр. 272.
448. F. J. M. Rajabalee, Spectrochim. Acta, A, 30, 891 (1974).
449. J. R. Ferraro, M. Becher, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 1495 (1970).
450. К. И. Петров, М. Г. Зайцев, В. Е. Плющев, Ж. неорг. химии, 18, 682 (1973).
451. В. П. Храмов, Г. А. Алиев, В. Г. Егорова, А. Л. Богачева, Там же, 20, 890 (1975).
452. В. В. Жаданов, В. Я. Темкина, Н. М. Дятлова, В. В. Медынцева, Ж. физ. химии, 43, 244 (1969).
453. Н. А. Костромина, Н. А. Тананаева, Ж. неорг. химии, 16, 1560 (1971).
454. Н. А. Костромина, Н. А. Тананаева, Теор. и эксп. химия, 7, 62 (1971).
455. Н. А. Костромина, Ж. неорг. химии, 20, 1731 (1975).
456. Н. А. Костромина, Н. А. Тананаева, Там же, 20, 2343 (1975).
457. J. Abrachamer, V. Markus, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 1563 (1968).
458. Н. К. Давиденко, Л. Н. Лугина, К. Б. Яцимирский, Ж. неорг. химии, 17, 104 (1972).
459. К. Б. Яцимирский, Э. Д. Романенко, Л. И. Бударин, ДАН СССР, 202, 1140 (1972).
460. A. Merbach, F. Chagi, Chimia, 23, 271 (1972).

461. T. A. Asano, S. Okada, S. Sakamoto, S. Taniguchi, J. Kobayashi, J. Inorg. Nucl. Chem., *31*, 2127 (1969).
462. F. A. Hart, J. E. Newberry, Там же, *31*, 1725 (1969).
463. F. A. Hart, F. F. Lamina, Там же, *27*, 1605 (1965).
464. Э. Д. Романенко, Л. И. Бударин, К. Б. Яцмировский, см.⁴⁴⁷, стр. 164.
465. К. И. Попов, Л. И. Мартыненко, В. Ф. Чуваев, В. И. Спицын, Там же, стр. 326.
466. К. И. Попов, Л. И. Мартыненко, В. Ф. Чуваев, Н. И. Петрова, В. И. Спицын, ДАН СССР, *229*, 1389 (1976).
467. К. И. Попов, В. Ф. Чуваев, Л. И. Мартыненко, В. И. Спицын, Изв. АН СССР, сер. хим., *1976*, 725.
468. В. Ф. Золин, Л. Г. Коренева, Е. Г. Рухадзе, Т. А. Сербикова, Г. П. Талызенкова, В. И. Царюк, см.⁴⁴⁷, стр. 235.
469. R. E. Lenkinski, J. Renben, J. Magn. Reson., *21*, 47 (1976).
470. J. F. Degreaux, C. N. Reilley, J. Am. Chem. Soc., *98*, 2105 (1976).
471. H. M. McConnell, R. E. Robertson, J. Chem. Phys., *29*, 1361 (1968).
472. B. A. Levine, J. M. Thornton, R. J. P. Williams, Chem. Commun., *1974*, 669.
473. D. Davoust, S. Robuffat, N. Girard, D. Molho, Compt. rend., *C280*, 815 (1975).
474. F. Juagali, S. Takahashi, M. Tasumi, T. M. Migazawa, Bull. Chem. Soc. Japan, *48*, 1590 (1975).
475. И. Н. Маров, Н. С. Стroganova, Ю. Н. Дубров, В. К. Беляева, А. Н. Ермаков, ДАН СССР, *213*, 132 (1973).
476. V. M. Malhotra, H. D. Bist, G. C. Upreti, Chem. Phys. Letters, *28*, 390 (1974).
477. R. E. Gerkin, D. L. Thorsell, J. Chem. Phys., *57*, 2665 (1972).
478. А. Абрагам, Б. Блини, Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, т.2, «Мир», 1973, стр. 127.
479. F. T. Parker, M. Kaplan, J. Chem. Phys., *60*, 1928 (1974).
480. F. T. Parker, M. Kaplan, Phys. Rev., *B*, Solid State, *8*, 4318 (1973).
481. П. Хэмбрейт, Успехи химии, *46*, 1207 (1977).
482. C. P. Wang, H. F. Ventfelder, J. Am. Chem. Soc., *96*, 7149 (1974).
483. C. P. Wang, W. B. Horrocks, Tetrahedron Letters, *1975*, 2637.
484. J. J. Christensen, D. J. Eatanch, R. M. Isatt, Chem. Rev., *74*, 351 (1974).

Кубанский государственный университет, Краснодар
Ростовский-на-Дону государственный университет