

Рациональный дизайн координационных соединений металлов с азометиновыми лигандами

А.Д.Гарновский, И.С.Васильченко

Научно-исследовательский институт физической и органической химии

Ростовского государственного университета

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

Обобщены данные по современному состоянию координационной химии хелатирующих азометиновых систем: аминоксидов, β-аминовинилкетонов, β-аминовинилиминов, их серо- и селенсодержащих аналогов. Показано, что при изменении тонкого строения азометиновых лигандов могут быть направленно получены хелатные и молекулярные, моно-, би- и полиядерные, гомо- и гетерометаллические структуры. Библиография — 425 ссылок.

Оглавление

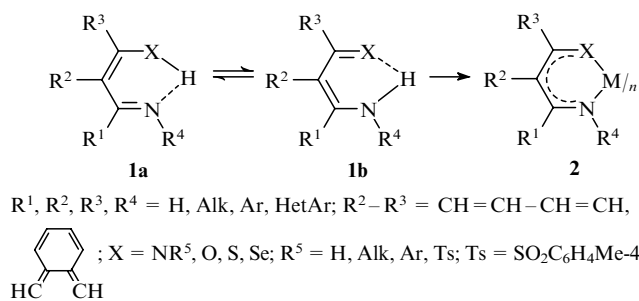
I. Введение	1064
II. Металлохелаты азометинов	1065
III. Молекулярные комплексы азометиновых лигандов	1078
IV. Би- и полиядерные комплексы азометинов	1079
V. Заключение	1083

I. Введение

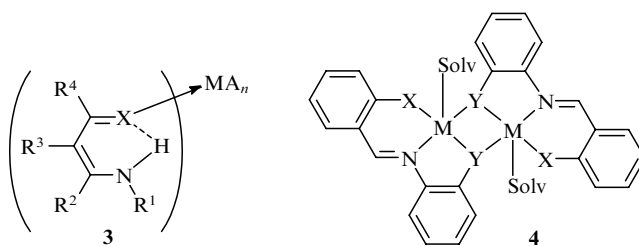
Успехи координационной химии во многом связаны с созданием новых типов лигандных систем. Однако существуют хорошо известные, достаточно простые лиганды, которые могут обеспечить не меньший прогресс в химии комплексных соединений при использовании принципов рационального дизайна (варьирования тонкого строения лигандных систем). К таким лигандам относятся, например, основания Шиффа (азометины) и их структурные аналоги, которые являются наиболее «старыми»^{1,2} и наиболее изучаемыми^{3–24} объектами координационной химии. Более чем 150-летний интерес к этим комплексам связан прежде всего с возможностью широкого варьирования природы заместителей в азометиновых лигандных системах **1** и получения на их основе моноядерных металлохелатов (внутрикомплексных соединений — ВКС) **2** с разнообразными физико-химическими свойствами и различной геометрией координационного узла.

В ранее опубликованных обзорах^{2–23} и многочисленных статьях, вышедших позднее, наибольшее внимание уделено внутрикомплексным соединениям на основе азометинов. Вместе с тем, кроме ВКС **2**, среди металлокомплексов хела-

тообразующих азометинов достаточно широко представлены и другие типы структур.^{20,22,24–33}



Комплексные соединения оснований Шиффа и их аналогов с учетом предложенной одним из авторов настоящего обзора классификации^{24–26} могут быть разделены на три типа: хелаты **2**; молекулярные комплексы **3**; би- и полиядерные (**4**, **5**), а также полимерные (**6**) структуры.

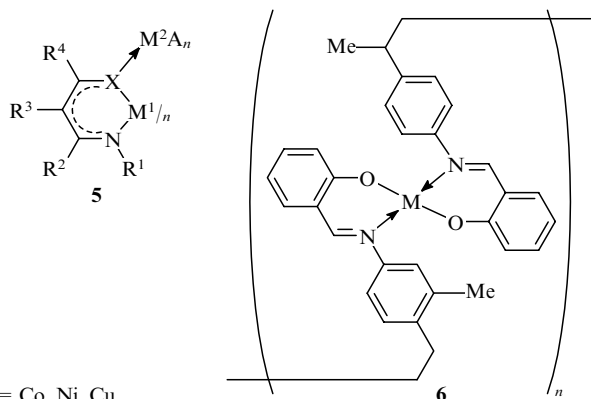


$R^1-R^4 = \text{Alk}, \text{Ar}; X, Y = \text{NTs}, \text{O}, \text{S}; M = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn},$
 $\text{Ts} = \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-4; A = \text{Hal}, \text{NO}_3; M = \text{B}, \text{Al}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Th}, \text{Zn},$
 $\text{Cd}, \text{Hg}; n = 2-4.$

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

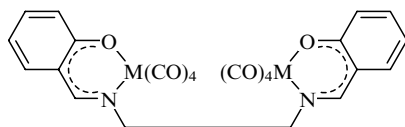
И.С.Васильченко. Кандидат химических наук, научный сотрудник того же отдела. Телефон: (863)243–4776, e-mail: vas@ipoc.rsu.ru
 Область научных интересов авторов: химия органических лигандов и их комплексных соединений, направленный химический и электрохимический синтез, конкурентная координация.

Дата поступления 30 сентября 2002 г.



M = Co, Ni, Cu.

Четвертый тип — π -комплексы^{24–26} — в ряду азометиновых лигандов пока синтезировать не удалось, видимо из-за недостатка источников комплексообразователя и методов синтеза, которые можно использовать для получения этих (преимущественно металлоорганических^{24,34–36}) соединений. Однако следует отметить, что взаимодействие N,N' -бис(салицилиден)этилендиамина с типичными π -комплексообразователями — гексакарбонилами металлов — приводит к ВКС 7.³⁴



M = Cr, W.

В состав металлохелатов входят депротонированные (анионные) ди- или полидентатно координированные азометиновые лигандные системы. Лигандами в молекулярных комплексах являются нейтральные, преимущественно монодентатно связанные с металлом хелатообразующие азометиновые соединения 3. К би- и полиядерным структурам, кроме хелатов 4, могут быть отнесены соединения 5 — аддукты ВКС 2 и кислот Льюиса (M^2A_n),^{24,30} — а также металло-содержащие азометиновые полимеры 6.^{31–33}

В настоящем обзоре обобщены данные (преимущественно последнего десятилетия) по синтезу и изучению строения различных типов металлокомплексов азометинов. При этом основное внимание уделено роли, которую играет подбор и модификация лигандной системы (рациональный дизайн), выбор методов синтеза комплексов шиффовых оснований и их аналогов для получения соединений с заданным способом локализации координационной связи, геометрией металлоциклов, а также комплексов различной ядерности и степени олигомерности.

II. Металлохелаты азометинов

В этом разделе обсуждено главным образом использование в качестве хелатирующих лигандов азометиновых соединений с внутримолекулярной водородной связью, образующей пяти- или шестичленный координационный узел, и варьирующимися альдегидными и аминными фрагментами. Для получения на их основе ВКС применены реакции лигандных систем с солями металлов, темплатный и электрохимический синтезы.²⁴

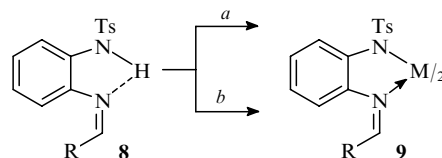
1. Внутрикислотные соединения с пятичленными металлоциклами

а. Комплексы с N,N-донорными атомами

Хелаты ароматических азометинов с пятичленным координационным узлом MN_4 стали известны сравнительно

недавно.³⁷ Для их получения используют взаимодействие оснований Шиффа из монотозилированного *o*-фенилендиамина с ацетатами металлов (способ *a*)^{17,37–39} или с металлами в условиях электролиза, который основан на взаимодействии нульвалентных металлов (анод) с лигандами в электролитической ячейке с платиновым катодом (способ *b*).^{39–43}

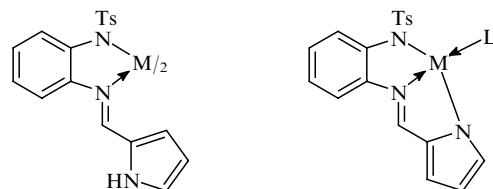
В качестве заместителя R в соединениях 8 выступают ароматические^{37,38} и гетероциклические^{38–43} фрагменты.



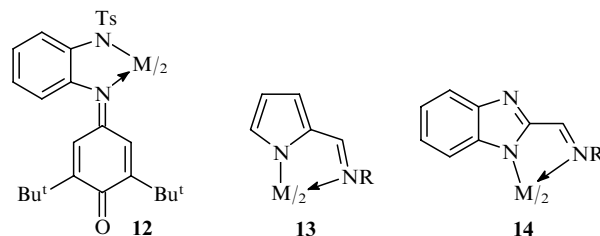
R = Ar, HetAr; M — 3d-металлы.

a — $M(OAc)_2$, MeOH, Me₂CO; *b* — M^0 , $-2e^-$, MeCN.

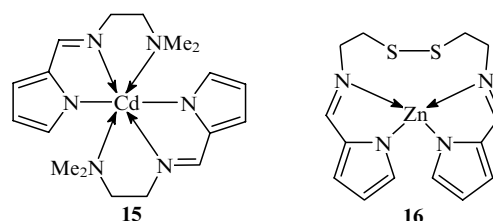
В соединениях типа 9 лиганды, содержащие способные к дополнительной координации пиррольные заместители, могут выступать как в роли бидентатных 10,^{40,41} так и тридентатных 11⁴¹ лигандных систем.



Хинониминные группировки могут участвовать в образовании хелатов с пятичленным координационным узлом 12.^{44–48}

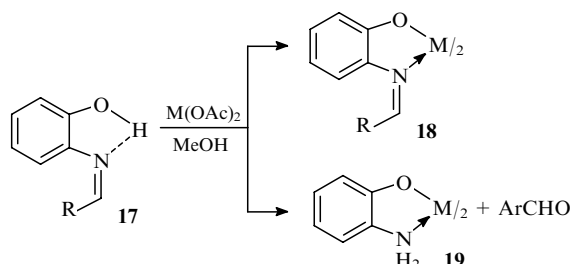


К азометиновым комплексам с пятичленным координационным узлом MN_4 относятся рассмотренные в более ранних публикациях комплексы оснований Шиффа из 2-формилпиррола 13^{5,12,20,21,49–55} и 2-формилбензоимидазола 14.^{43,56–60} Подчеркнем, что ВКС типа 13 образуются в условиях химического^{5,12,20,21} и электрохимического^{49–55} синтезов, тогда как хелаты 14 из-за сравнительно низкой кислотности связи N—H в бензоимидазоле получены только электрохимическим путем.^{56–60} Этот путь использован и для синтеза ВКС 15, 16 на основе пирролальдиминных лигандов, включающих азот- (см.⁵⁵) или серосодержащие⁶¹ фрагменты. Координационный узел MN_4 с азометиновой связью содержат и комплексы тропониминных.²⁰



6. Хелаты с N,O-донорными атомами

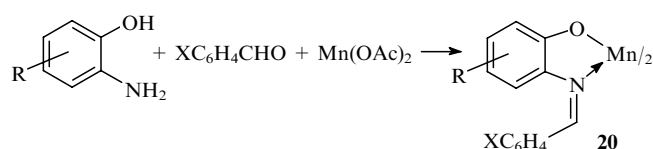
Азометины **17**, полученные из *o*-аминофенола, с внутримолекулярной водородной связью являются бидентатными лигандами и образуют бидицические ВКС типа **18** с пятичленным координационным узлом MN_2O_2 .^{20, 22, 25, 62, 63}



R = Ar, HetAr; M = Cu, Mn, Co, Ni, Zn, Cd и др.

Эти реакции, особенно при получении хелатов меди(II) (**18**, M = Cu), сопровождаются частичным гидролизом экзациклической азометиновой связи, что приводит к загрязнению ВКС **18** комплексом *o*-аминофенола **19**. Вследствие этого медный хелат **18** (R = Ph, M = Cu) получают в присутствии избытка бензальдегида.⁶²

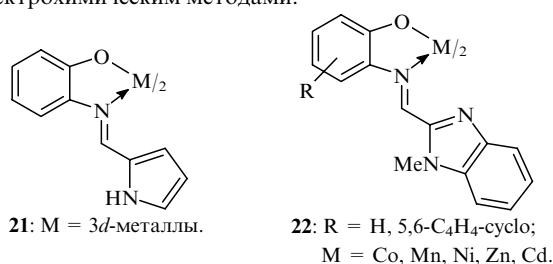
Представляется интересным получение марганцевых комплексов **20** методом темплатного синтеза.⁶⁴



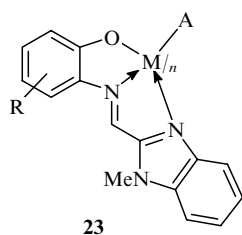
R = H, 4-NO₂; X = H, 2-NO₂, 3-NO₂, 2-MeO, 4-MeO, 4-Me₂N.

При взаимодействии соединений **17** с ацетатами других металлов (Co, Ni, Zn, Cd) в метаноле образуются практически чистые комплексы состава ML_2 .^{20, 22, 24, 65, 66} Исключением в этих синтезах являются ВКС палладия — PdL_2 , полученные⁶⁶ из азометинов **17** (R = C₆H₄R¹; R¹ = H, 4-Cl, 4-NMe₂, 2,4-(OMe)₂) в смеси Me₂CO – MeOH.

Среди комплексов типа **18** с варьирующимися заместителями R отметим ВКС, содержащие гетероциклические фрагменты, например **21**^{67, 68} и **22**,⁶⁹ полученные химическим и электрохимическим методами.

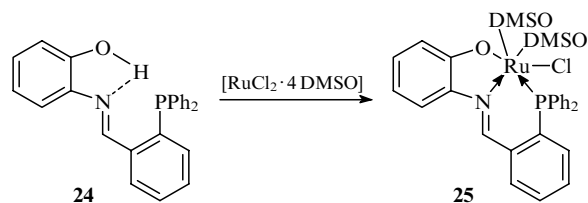


Сделано предположение (хотя и не подкрепленное данными PCA), что в комплексах, подобных соединениям **23**, полученных на основе *o*-аминофенола и гетероароматических альдегидов, лиганды могут вести себя как тридентатные.⁷⁰

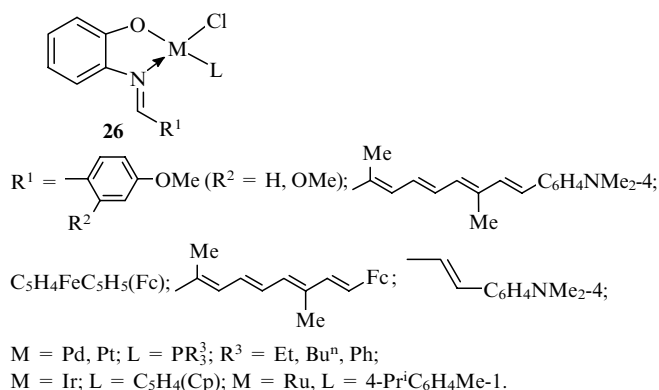


R = H, C₄H₄-cyclo; n = 1, 2; A = отсутствует или NO₃, OCOMe; M = Ni, Pb, Th, UO₂.

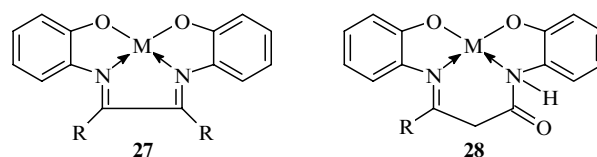
Лиганды типа **17**, содержащие в альдегидном фрагменте способные к дополнительной координации заместители, также могут вести себя как тридентатные.⁷¹ Так, из соединения **24** и комплекса [RuCl₂ · 4 DMSO] методом лигандного обмена²⁴ в ТГФ получен и структурно охарактеризован хелат **25**, в котором реализуется тридентатная P,N,O-координация лиганда.



Хотя на основе бидентатных лигандов **17** образуются преимущественно тетракоординированные комплексы состава ML_2 , описана⁷² серия моноциклических хелатов **26** типа L^1L^2MCl , образованных одним моноанионом оснований Шиффа из *o*-аминофенола. Они синтезированы в результате взаимодействия лигандов с комплексами [(R₃P)(Cl)M(μ-Cl)]₂ (M = Pd, Pt), [(η⁵-Cp)(Cl)Ir(μ-Cl)]₂ и [(4-PrⁱC₆H₄Me-1)(Cl)Ru(μ-Cl)]₂ в метаноле.

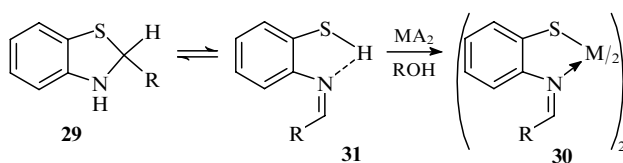


Недавно⁷³ в условиях темплатного синтеза получены комплексы **27**, **28**, которые содержат по три металлоцикла.



в. Внутриклеточные соединения с N,S(Se)-донорными атомами

В основе получения хелатов с пятизвенным координационным узлом MN_2S_2 лежит хорошо изученная реакция оснований Шиффа из *o*-меркаптоанилина с солями металлов.^{20, 22, 24, 39, 74, 75}

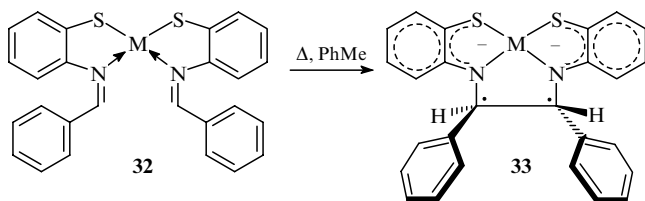


R = Ar, HetAr, Fc; M = Co, Ni, Pt, Pd, Zn; A — анион.

Основания Шиффа из *o*-меркаптоанилина, существующие преимущественно в закрытой форме 2,3-дигидробензотиазола **29**,^{76, 77} при взаимодействии с солями металлов в спиртах (метанол, этанол) образуют ВКС типа **30**, в которых лигандной системой является открытая депротонированная

форма *o*-меркаптофенилазометина **31**. В качестве заместителя R чаще всего выступают ароматические^{78–87} или гетероциклические,^{39, 69, 75, 88–90} а также металлоорганические системы (например, ферроцен⁷⁴).

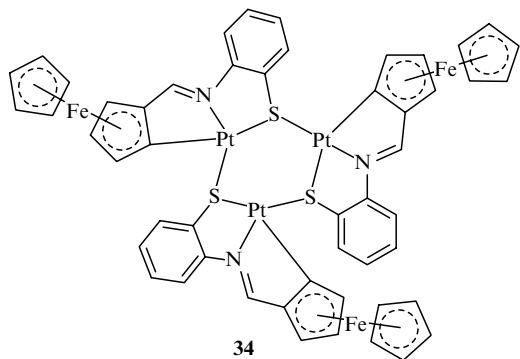
Внутрикомплексные соединения типа **30** проявляют специфический вид валентной таутомерии.^{83, 84} Так, кратковременное нагревание комплексов **32** в толуоле приводит к бис-2,2'-(1,2-дифенилэтилендиимин)бензотиолатам Co, Ni **33** путем образования связи C—C.



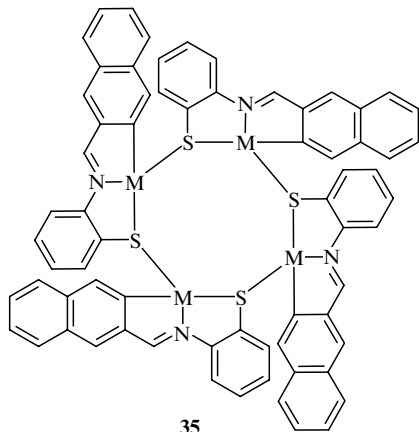
M = Co, Ni.

Следует отметить, что такое превращение не наблюдается в случае хелатов **30**, содержащих 3,5-ди-*tert*-бутил-4-гидроксифенильные заместители R.⁸⁶

В ряде случаев помимо комплексов **30** образуются три-**(34)**⁸⁵ и тетрамерные **(35)**^{81, 82} структуры.

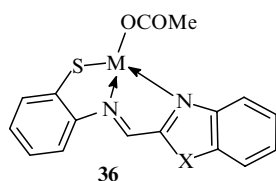


34

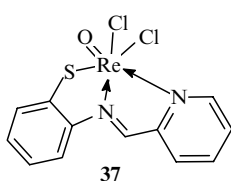


35

Хелаты тридентатных азометиновых лигандов, в которых реализуется N,S-лигандное окружение, представлены в основном комплексами азометинов, полученных из гетероциклических альдегидов.^{39, 69, 75, 89–90} К ВКС рассматриваемого типа относятся, например, соединения **36** (X = NMe,³⁹ S⁶⁹).



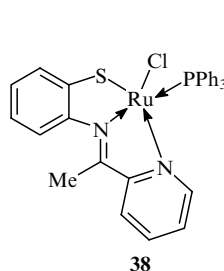
36



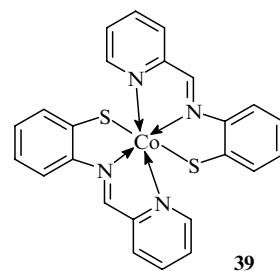
37

M = Pd, Zn, Cd; X = NMe, S.

В качестве донорных лигандов типа N₂S выступают 2-(2-пиридил)-2,3-дигидробензотиазол⁸⁹ и 2-метил-2-(2-пиридил)-2,3-дигидробензотиазол,⁷⁵ образуя комплексы **37** и **38** соответственно. 2-(2-Пиридил)-2,3-дигидробензотиазол является тридентатным и в тетрациклических хелатах **39**.⁹⁰

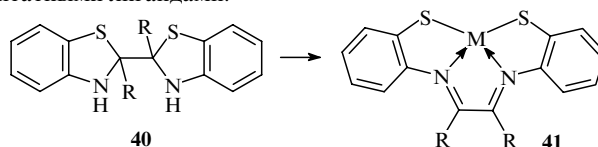


38



39

Комплексообразование с участием бис-2,3-дигидробензотиазолов **40** приводит к трициклическим хелатам **41** состава ML, в которых меркаптоазометины являются тетрадентатными лигандами.⁹¹

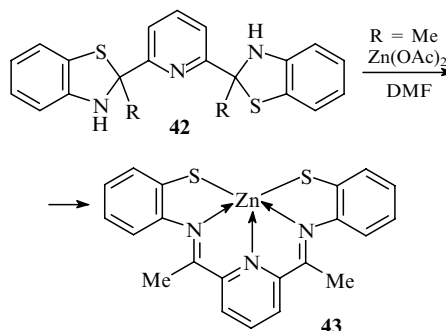


40

41

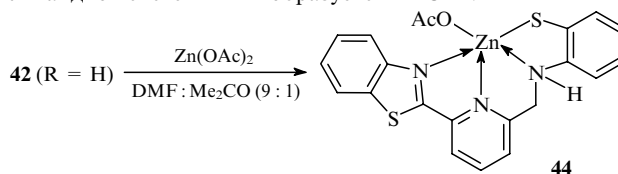
R = H, Me, Ph; M = Cd, Zn, Hg.

Использование в качестве альдегидного (кетонного) фрагмента 2,6-дикарбонильных производных пиридина **42** (лиганд типа LH₂) позволило получить хелаты с пентадентатными лигандами.^{88, 92, 93} Строение комплекса **43** доказано методом PCA.⁹²



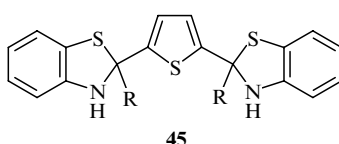
43

При изменении природы лигандной системы в соединениях **42** (R = H) и условий реакции⁹⁴ комплексообразование сопровождается окислительно-восстановительным процессом, в результате которого меняется тип и дентатность лигандной системы **42** и образуется ВКС **44**.

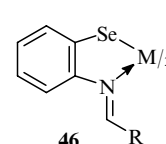


44

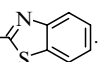
По-видимому, к пятичленным хелатам азометинов с N,S-донорными центрами могут быть отнесены и ВКС, полученные на основе производных 2,5-бис(2,3-дигидробензотиазол-2-ил)тиофена **45**.⁹⁵



45



46

M = Zn, Cd; R = Ph, .

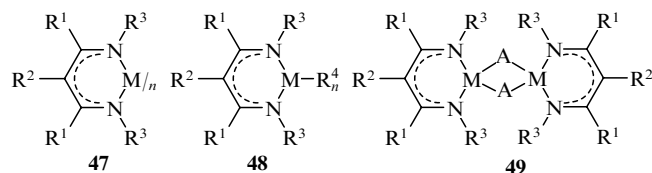
Внутрикомплексные соединения азометинов с пятичленными металлоциклами и координационным узлом MN_2Se_2 представлены единичными примерами комплексов **46**, полученных путем темплатного синтеза из *o*-аминоселенофенолятов металлов и соответствующих альдегидов.⁹⁶

Подобная реакция с участием ВКС *o*-аминотеллуурофенола⁹⁷ приводит к образованию не теллурсодержащего хелата, аналогичного комплексу **46**, а дителлурида, не имеющего в своем составе атома металла.⁹⁸

2. Внутрикомплексные соединения с шестичленными координационными узлами

а. Комплексы с N,N-донорными атомами

Металлохелаты с шестичленными металлоциклами, полученные на основе бидентатных азометиновых N,N-доноров **1** ($X = NR^5$), широко представлены не только классическими бис-β-аминовинилиминами типа **47**,^{4, 12, 17, 20, 22, 24, 99–104} но также и моноанионными комплексами **48**,^{101, 105–116} и биядерными структурами **49**.^{108, 109, 112, 114, 117}



A = Hal, OAc.

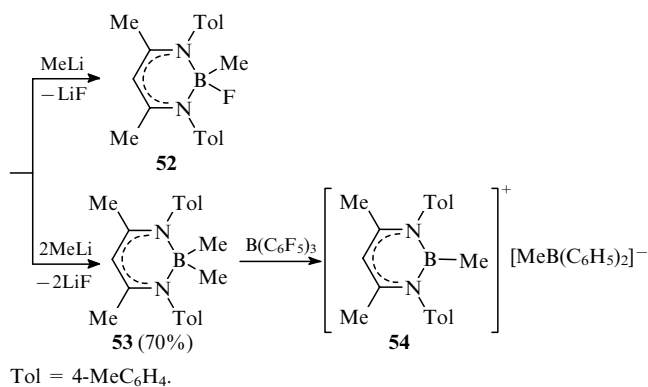
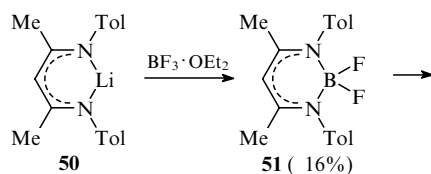
Обычные для β-аминовинилиминов ВКС **47** ($n = 2$) получены преимущественно при взаимодействии лигандов **1** ($X = NR^5$) с солями металлов в спиртах. Особый интерес в этой связи представляет синтез структурно охарактеризованного первого трис-дииминатного комплекса **47** ($R^1 = R^3 = Me$, $R^2 = H$, $M = Al$, $n = 3$) из 2-метиламино-4-метилиминопент-2-ена и $Me_3N \cdot AlH_3$, осуществленный методом лигандного обмена в толуоле.¹⁰³

В середине 1990-х годов появились публикации, посвященные комплексам типа **48**. В них обсуждали главным образом направленный синтез хелатов, в которых металлический центр экранирован объемными заместителями, с целью создания на их основе новых катализаторов полимеризационных и других процессов.

Исходя из β-аминовинилиминов **1**, имеющих у атома азота объемные заместители (преимущественно $C_6H_3-2,6-Pr_2^i$), такие ВКС были получены для лития,¹¹³ бария,¹¹⁸ магния,^{119–121} бора,¹⁰⁷ алюминия,^{110, 122–124} галлия и индия,¹¹⁰ скандия,^{125, 126} самария и гадолиния,^{127, 128} иттербия,¹²⁹ олова,¹³⁰ титана,^{101, 105, 131} циркония,^{101, 132, 133} ванадия,¹⁰⁵ хрома,^{105, 134} меди,^{106, 109, 111, 114, 115–117, 135} цинка,^{108, 112, 114} платины¹¹⁶ и родия.¹³⁶

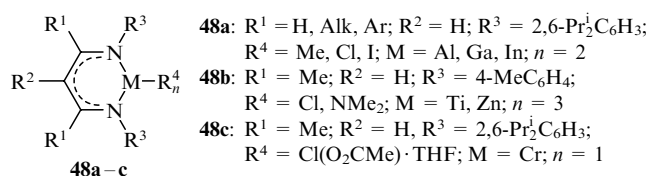
Хелаты типа **48** были синтезированы либо из литиевых комплексов **50** (преимущественно), либо путем взаимодействия β-аминовинилиминов с различными комплексообразователями.

Таким способом была получена серия борсодержащих комплексов β-дикетиминов **51–54**.¹⁰⁷

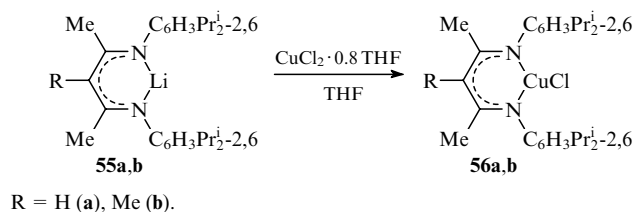


Tol = 4-MeC₆H₄.

Хелат **51**, послуживший исходным соединением для синтеза комплексов **52–54**, получен при действии $BF_3 \cdot OEt_2$ на литиевое производное **50** и выделен из раствора толуола. На основе β-аминовинилиминов были синтезированы комплексы алюминия, галлия и индия **48a**,¹¹⁰ титана и циркония **48b**,¹⁰¹ а также хрома **48c**.¹³⁴

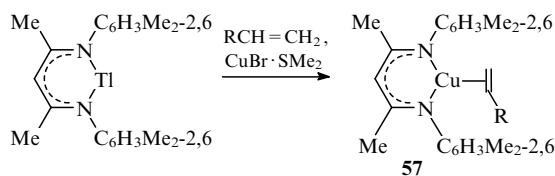


Метод обмена металлов был использован и для получения медных комплексов β-аминовинилиминов.^{109, 111, 115} Показательны в этой связи синтезы с участием литиевых солей **55a,b** и комплекса $CuCl_2 \cdot 0.8 THF$ (см.¹¹¹), т.е. сочетающие методы обмена металлов и лигандов.²⁴ В результате этих реакций образуются мооядерные ВКС **56a,b**, подвижный атом хлора в которых может обмениваться на группы OAr или CNAr.¹¹¹

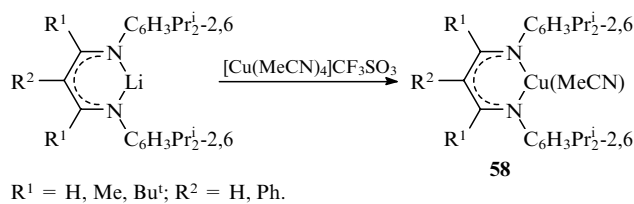


R = H (a), Me (b).

Аналогичным способом были синтезированы хелаты **57**, **58** для одновалентной меди.^{109, 115}

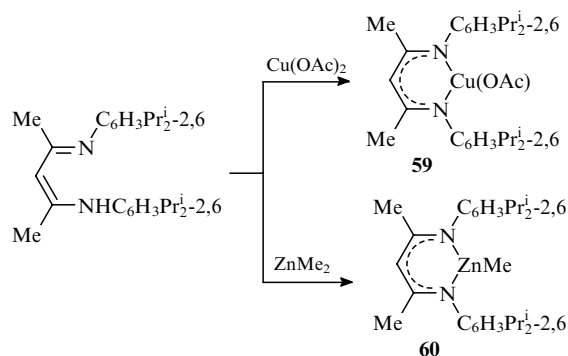


R = H, Ph.

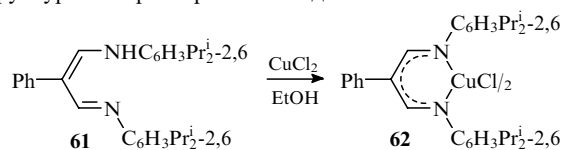


R¹ = H, Me, Bu^t; R² = H, Ph.

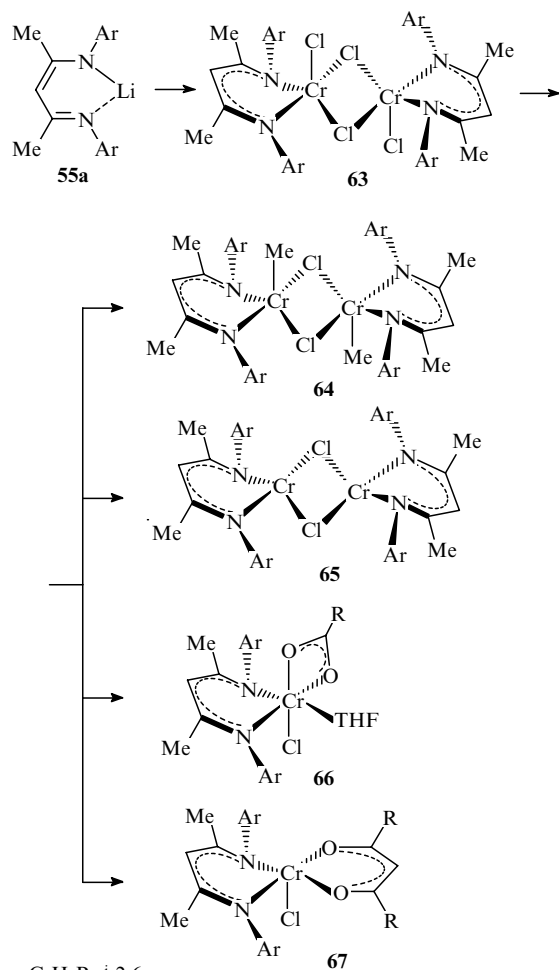
Медный хелат **59**,¹¹⁴ как и цинковый хелат **60**,¹¹² синтезированы из лигандов и $Cu(OAc)_2$ или $ZnMe_2$ соответственно. Строение практически всех описанных выше ВКС доказано методом PCA.



Биядерные комплексы типа **49** получают в основном аналогичными методами: путем обмена металлов, лигандов или комбинированным способом. Так, при взаимодействии аминовинилимина **61** с хлоридом меди(II) в спирте выделен и структурно охарактеризован медный комплекс **62**.¹¹⁷



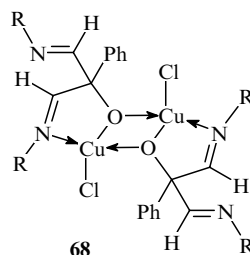
Литиевый комплекс **55a** использован для получения мостиковых цинковых биядерных хелатов **49** ($M = \text{Zn}$; $A = \mu\text{-Cl}, \mu\text{-Br}, \mu\text{-OAc}$).¹⁰⁸ Методом лигандного обмена с участием литиевой соли **55a** и комплекса $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{THF})_3$ в тетрагидрофуране синтезировано биядерное комплексное соединение **63**, являющееся исходным веществом для получения хромсодержащих хелатов **64–67**.¹³⁴



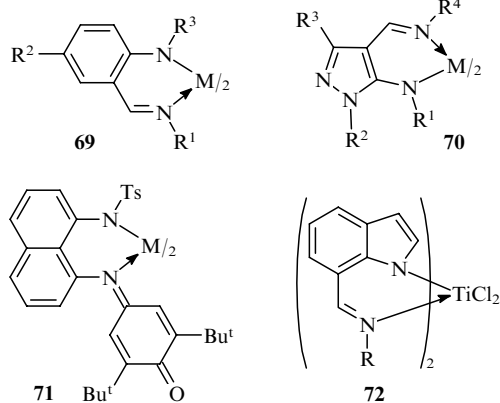
$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{Pr}_2^{i-2,6}$.

В некоторых случаях для получения биядерных комплексов типа **49** применяют специфические приемы. Например, структуры **49** ($R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{Ar}$, $M = \text{Zn}$; $A = \text{H}, \text{F}, \text{OAc}, \text{OH}, \text{OMe}$) образуются из моноядерных цинковых комплексов **48** ($R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{Ar}$, $M = \text{Zn}$; $R^4 = \text{Me}, \text{Et}, \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$) и реагентов, используемых для формирования мостиковых фрагментов.^{108, 112, 137, 138}

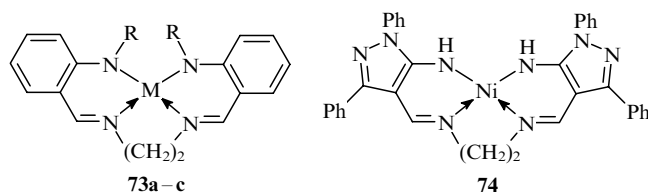
Недавно¹³⁹ показано, что при взаимодействии β -аминовинилиминов с CuCl_2 в спиртах могут быть выделены димерные комплексы **68**, в которых аминоиминный лиганд координирован по монодентатному типу.



Среди ВКС с шестичленным координационным узлом MN_4 , полученных на основе N,N -донорных бидентатных азометиновых лигандных систем, важное место занимают хелаты типов **69**,^{17, 20, 22, 24, 39, 99, 140–145} **70**,¹⁴⁶ **71**^{45, 147} и **72**.¹⁴⁸



Эти комплексы синтезированы в основном при непосредственном взаимодействии лигандов с солями (преимущественно ацетатами) $3d$ -металлов. В отдельных случаях для получения хелатов **69** применяли методы темплатного и электрохимического^{39, 143, 144} синтезов. Следует отметить, что азометины на основе N -незамещенного 2-аминобензальдегида и алифатических (ароматических) моноаминов неустойчивы, поэтому в качестве предшественников использовали в основном имины 2-монотозиламинобензальдегида.^{140–145} Комплексы **72** ($R = \text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,6, \text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3-2,4,6$) получены в результате взаимодействия литиевой соли 7-(N -арилиминометил)индола с тетрахлоридом титана.¹⁴⁸ Основание Шиффа из 2-аминобензальдегида и этилендиамина вполне устойчиво, что позволяет получить из него и источников металла-комплексобразователя ВКС типа **73a**,¹⁴⁹ в которых лиганды являются тетрадентатными.



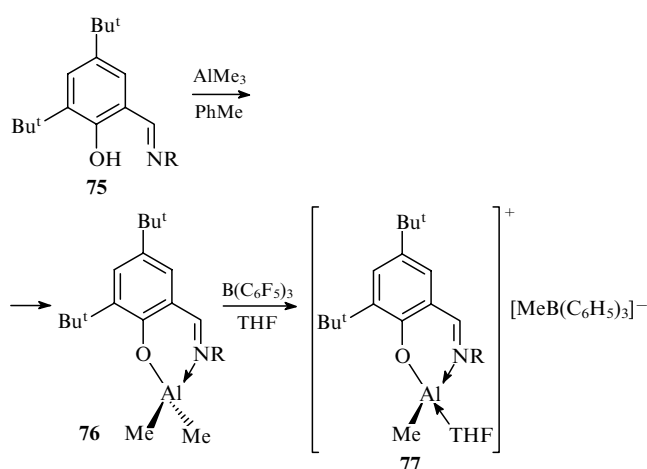
$R = \text{H}, \text{Me}$; $M = \text{Ni}$ (a), Cu (b), $\text{FeCl}(\text{Br})$ (c).

Трициклические хелаты **73a**¹⁴⁹ получены при взаимодействии соответствующих лигандов с ацетатом никеля в

метаноле, комплексы **73b** синтезированы взаимодействием суспензии $\text{Cu}(\text{OMe})_2$ в метаноле с лигандом, а хелаты **73c** — реакцией $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ или FeBr_3 и соответствующих лигандов в ацетоне.¹⁵⁰ Синтезирован также никелевый комплекс **74**.¹⁵¹

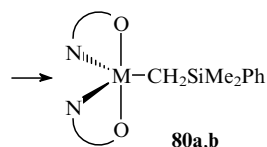
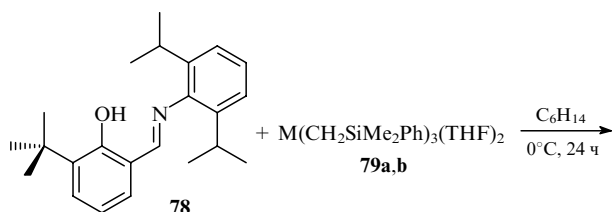
б. Внутрикислородные соединения с N,O-донорными атомами

Металлохелаты бидентатных гидроксизометинов **1** ($\text{X} = \text{O}$) являются наиболее изученным классом ВКС с шестичленным координационным узлом MN_2O_2 .^{2, 4, 7, 9–16, 18–25} Интерес к ним не утрачен до настоящего времени. При этом значительное внимание уделяется синтезу и исследованию свойств внутрикислородных соединений с ранее малоизученными металлами — алуминием,¹⁵² скандием и иттрием,¹⁵³ титаном,^{154–156} рением¹⁵⁷ и молибденом.¹⁵⁸ Внутрикислородные соединения $\text{Al}(\text{III})$ синтезированы из азометина **75** и Me_3Al . При этом возможно получение не только нейтральных хелатов **76**, но и катионных комплексов **77**. Строение координационного соединения **77** доказано методом РСА.¹⁵²



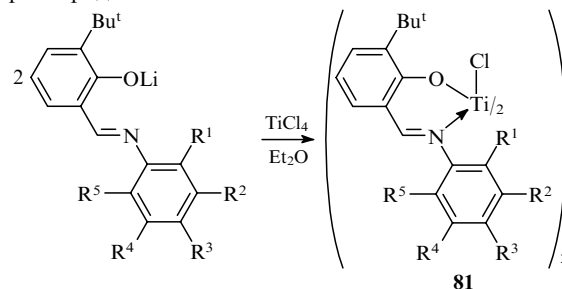
$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6}, \text{C}_6\text{H}_3\text{Pr}_2\text{-2,6}, \text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\text{-3,5}$ и др.

Взаимодействие оснований Шиффа **78** и металлоорганических производных **79a,b** приводит к ВКС скандия и иттрия **80a,b**.¹⁵³



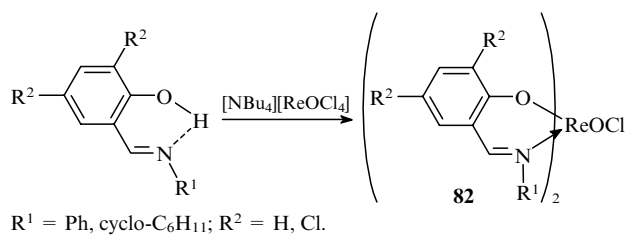
$\text{M} = \text{Sc} \text{ (a)}, \text{Y} \text{ (b)}.$

Хелатные комплексы титана **81** были синтезированы методом обмена металлов из литиевых солей лигандов и тетрахлорида титана.^{154–156}

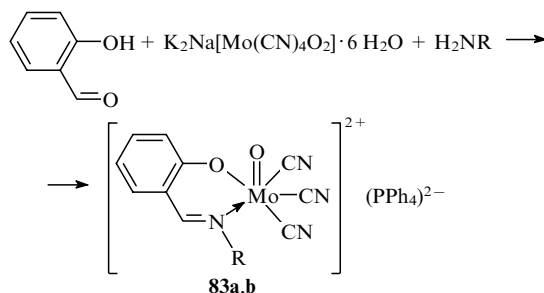


$\text{R}^1 - \text{R}^5 = \text{H}, \text{F}.$

Необычные для ВКС азометинов источники металлов-комплексообразователей были использованы для получения хелатов $\text{Re}(\text{V})$ **82**¹⁵⁷ и $\text{Mo}(\text{VI})$ **83a,b**.¹⁵⁸



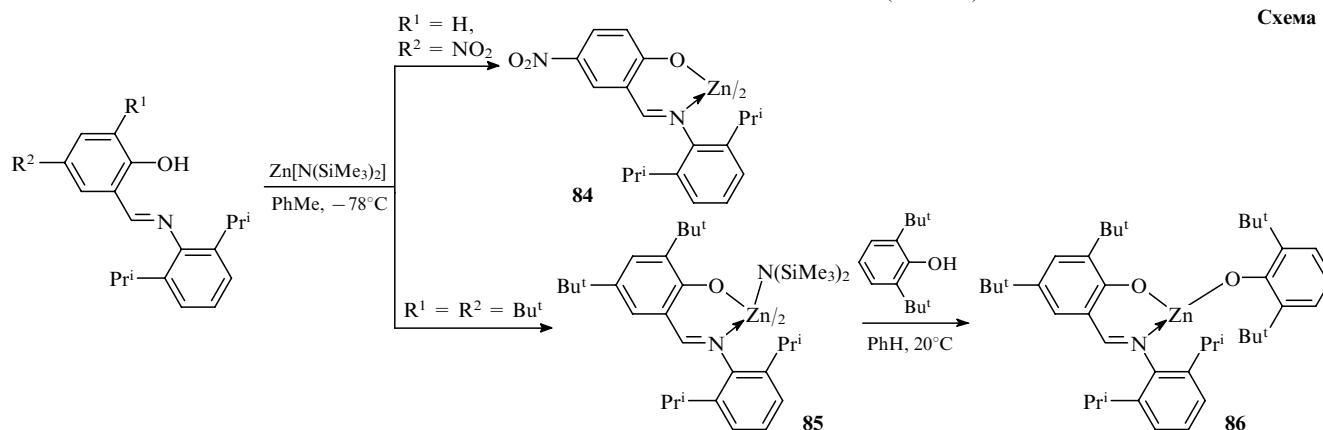
$\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}; \text{R}^2 = \text{H}, \text{Cl}.$



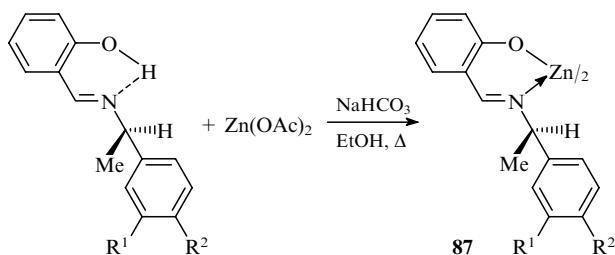
$\text{R} = \text{Me} \text{ (a)}, (\text{CH}_2)_n\text{NH}_2; n = 2, 3 \text{ (b)}.$

Важное направление исследований в области химии комплексов гидроксизометиновых лигандов связано с синтезом и изучением ВКС **2** ($\text{X} = \text{O}$), содержащих разнообразные заместители $\text{R}^1 - \text{R}^3$, в том числе фрагменты, аннелированные к металлоциклу. Например, синтезированы цинковые комплексы **84–86** (схема 1).¹⁵⁹

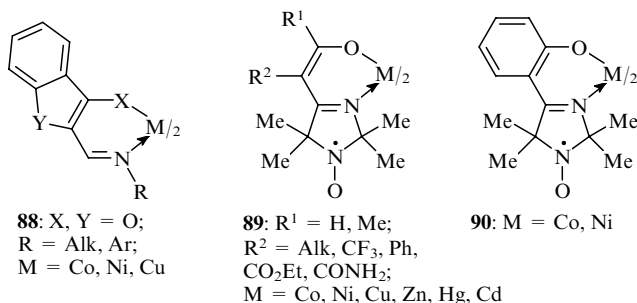
Схема 1



Азометины, полученные из салицилового альдегида и хиральных α -фенилэтиламина, давали при взаимодействии с ацетатом цинка оптически активные цинковые комплексы **87**.¹⁶⁰

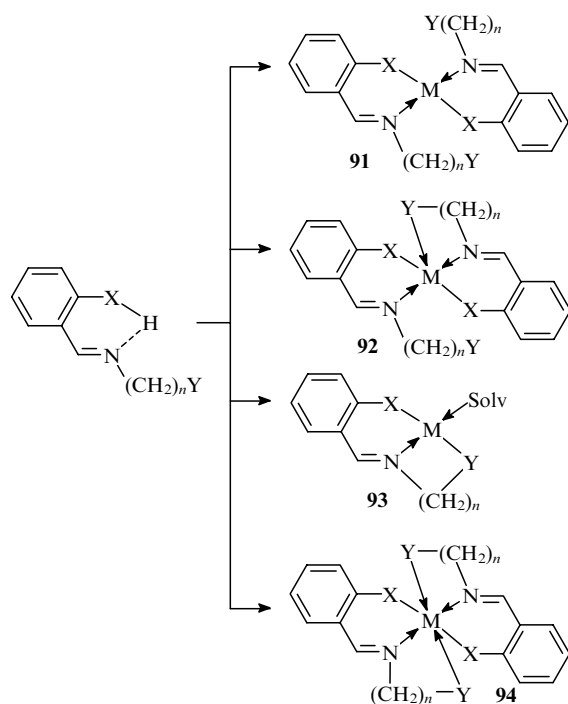


Исследованию металлохелатов, в которых к металлоциклу аннелированы гетероциклические фрагменты, посвящены работы^{20, 22}. Получены, например, бензофурановые производные ВКС **88**.^{161, 162} Синтезированы хелаты **89**, **90** на основе β -аминовинилкетонов^{163–168} или *o*-гидроксibenзальдиминов^{169, 170} с нитроксильными имидазолиновыми радикалами и исследованы их магнитные свойства. Комплексы **89**, **90** получены преимущественно из лигандов и ацетатов металлов в водно-этанольной среде.



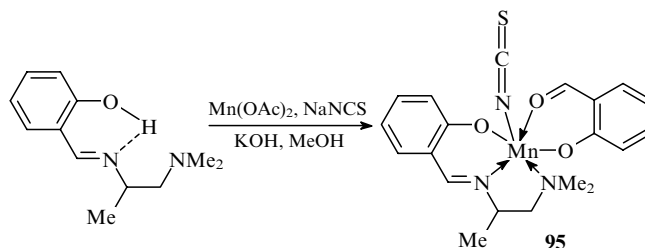
В некоторых случаях для получения хелатов *o*-гидроксиазометинов используют метод электрохимического синтеза.^{24, 43, 60, 171, 172}

Повышение дентатности гидроксиазометиновых лигандов достигается путем введения заместителей R, содержащих способные к дополнительной координации центры, в частности, алкиламино-, гидрокси-, алкокси-, алкилтиоалкильные фрагменты и их арильные аналоги. С участием этих лигандных систем образуются комплексы **91–94**.^{12, 24}

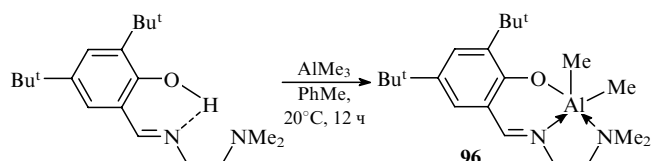


X = O; Y = NR₂, OR, SR; R = H, Alk, Ar; n = 2–4.

Давно^{12, 173} изучают комплексы азометинов из салицилового альдегида, в которых возможна дополнительная координация за счет диметиламиноалкильных заместителей. Лиганд такого типа координирован, например, в структурно охарактеризованном марганцевом хелате **95**.¹⁷⁴

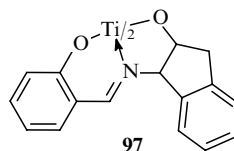


Такой же тип металлосвязывания характерен для комплекса **96**.¹⁷⁵

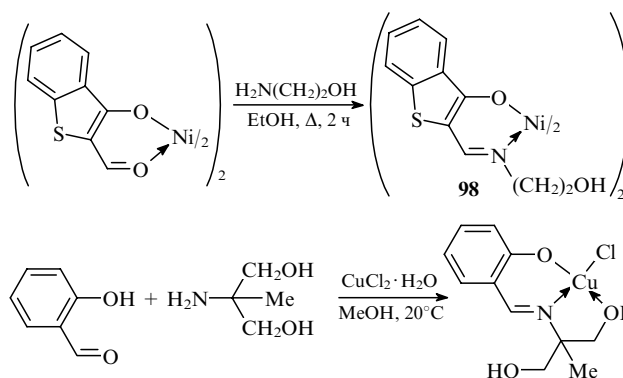


Вместе с тем, по данным PCA, дополнительная координация с атомом азота аминоалкильного заместителя отсутствует в молибденовых комплексах **83b**, синтезированных темплатным методом.¹⁵⁸

Особенно широко среди ВКС **91–94** представлены комплексы салицилиденаминоспиртов. Ранние работы по их синтезу, строению и свойствам обсуждены в обзорах^{176–178}. В последнее время получены и охарактеризованы ВКС титана(IV),¹⁷⁹ ванадия(V),^{180, 181} диоксомолибдена(VI),^{180, 182, 183} кобальта(III),¹⁸⁴ никеля(II)^{185–187} и меди(II).¹⁸⁶ Комплексы типа **93** с депротонированными группами OH синтезированы для титана из лигандов и Ti(OPrⁱ)₄ (см.¹⁷⁹), а для ванадия^{180, 181} и молибдена^{182, 183} — методом лигандного обмена с участием ацетилацетонатов этих металлов. Примером подобных комплексов является соединение **97**



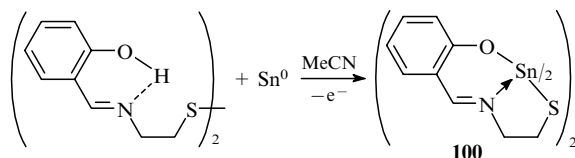
Структуры, в которых сохраняются группы OH, характерны для никелевых (**98**)¹⁸⁶ и медных комплексов **99**,¹⁸⁷ синтезированных темплатным методом.



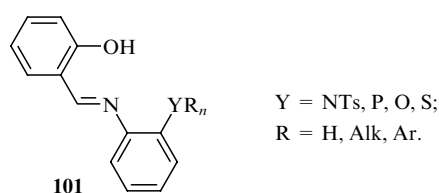
Координация металла с атомами кислорода алкоксильных групп осуществляется во фторсодержащих β -кетоимидатных комплексах бария Ba[CF₃COCH=C(NR)CF₃]₂ (R = CH₂(CH₂CH₂O)₂, (CH₂)₂(CH₂CH₂O)₂, CH₂CH(CH₂CH₂O)₃), полученных из соответствующих лигандов и BaH₂ в смеси гептана и ТГФ.¹⁸⁸

На основе меркаптоалкилиминов получены преимущественно двух-^{189, 190} и трехъядерные¹⁹⁰ структуры. Однако, как считают авторы работы¹⁹¹, для никеля удастся выделить мооядерный комплекс.

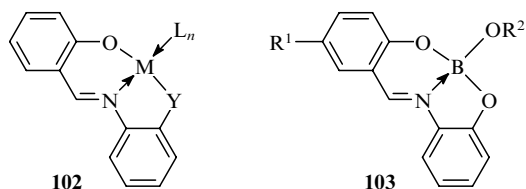
Для получения иминотиольных комплексов **100** используют метод электрохимического разрыва дисульфидной связи.¹⁹²

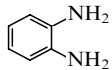


Весьма распространенными азометиновыми тридентатными лигандами являются салицилиденанилины **101**, содержащие в орто-положении *N*-арильного фрагмента различные протонно- и электронодонорные группы YR.



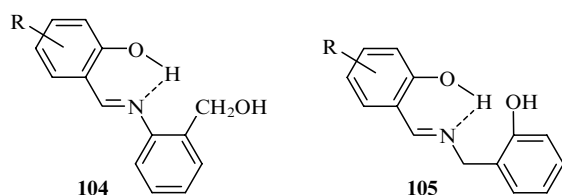
Хотя комплексы, полученные на основе лигандов **101**, представлены в основном биядерными структурами (см. раздел IV), для отдельных комплексообразователей получены мооядерные хелаты, преимущественно типа **102**. Среди последних известны комплексы бора,¹⁹³ алюминия,¹⁷⁵ олова,^{194, 195} рения,^{196–198} молибдена,¹⁹⁹ вольфрама,¹⁹⁹ кобальта,^{200–204} никеля,^{201–208} меди^{201, 203, 207, 208} и кадмия.^{202, 209} Ряд рассматриваемых ВКС синтезирован методом непосредственного взаимодействия соединений **101** с различными источниками металлов: AlMe₃ (в PhMe), солями олова, никеля, цинка, меди и кадмия (в спиртах). Аналогичным образом при реакции с B(OR)₃, где R² = Me, Et, Pr, Buⁿ, в смеси толуола и ТГФ синтезированы комплексы бора **103**.¹⁹³



102: Y = NTs, P, O, S; L = Py, bipy,  и др.; *n* = 1, 2;

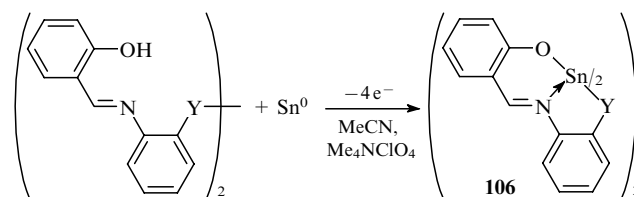
103: R¹ = H, Cl, Br; R² = Me, Et, Prⁿ, Buⁿ.

Хелаты типа **102** для оксорения (M = ReO) получены методом лигандного обмена из [ReOCl₃(PPh₃)₂], соединений **101** и лигандов L. В качестве последних использовали, в частности, 2-(2-гидроксифенил)бензооксазол,^{197, 198} 2,3-дигидро-2-(2-гидроксифенил)бензотиазол¹⁹⁷ и трифенилфосфины, содержащие в орто-положении одного из бензольных колец протоннодонорную группировку (OH, CO₂H).¹⁹⁸ Комплексы диоксомолибдена и диоксвольфрама получены¹⁹⁹ из оснований Шиффа **104**, **105** и ацетилацетонатов MoO₂, WO₂ (в MeOH).



R = H, 5,6-C₄H₄-cyclo.

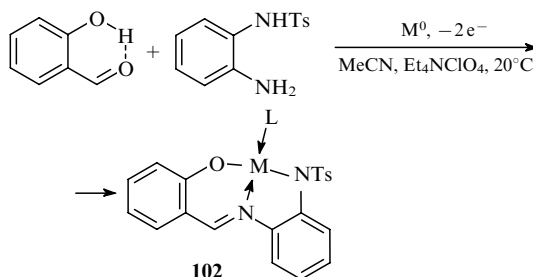
Для получения ВКС типа **102** широко применяют метод электрохимического синтеза.^{200–204, 207} Особенно полезным он оказался в случае халькогенсодержащих тридентатных азометинов. Так, хелаты **106** синтезированы из соответствующих дисульфидов и диселенидов.^{194, 210}



Y = S, Se.

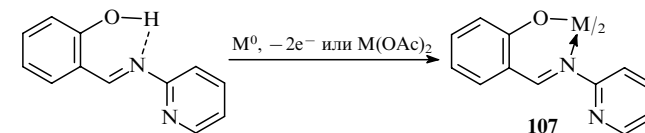
Важным достоинством данного метода является возможность использования различных N-донорных лигандов,^{200–208} в том числе амбидентатных 2-амино-1-алкилбензоимидазолов.^{201–204}

Хелаты типа **102**, как и другие комплексы, могут быть получены темплатным электрохимическим синтезом.²⁰²



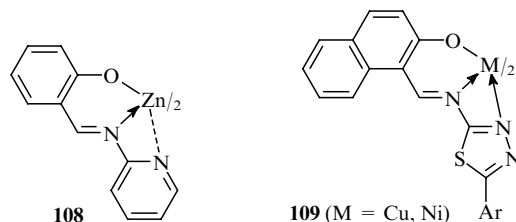
M = Ni, Zn; L = H₂O, MeCN.

Отметим, что донорные центры Y в азометинах **101**, так же как и в других соединениях, содержащих при атоме азота N-донорные фрагменты,²⁴ не всегда участвуют в координации с металлом. Так, методом PCA установлено, что потенциально тридентатный пиридинзамещенный азометин при взаимодействии с солями металлов или в условиях электрохимического синтеза образует хелаты **107**, в которых атом азота пиридинского фрагмента не связан с металлом.^{211, 212}



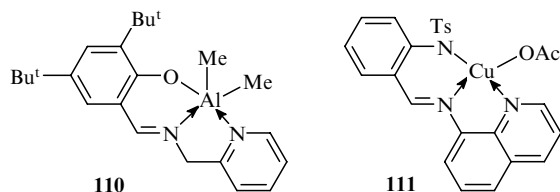
M = Cu, Ni.

Вместе с тем, в подобном цинковом хелате **108** по данным PCA наблюдается взаимодействие Zn–N_{py} с расстоянием между атомами ~2.8 Å.²¹³ Предполагают, что дополнительная координация осуществляется и в комплексе **109**.²¹⁴

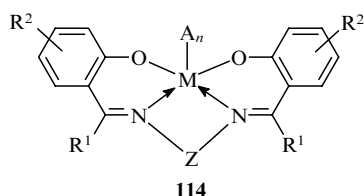
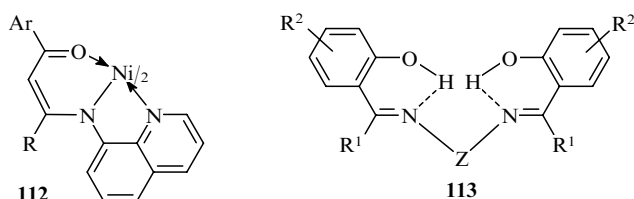


Различное поведение координационно-активного пиридинского заместителя в комплексах **107** и **108** объяснено сравнительно малой устойчивостью четырехчленных металлоциклов.²¹⁵ И действительно, при создании условий для реализации пятичленных координационных узлов за счет введения метиленовой группы (комплекс **110**)¹⁷⁵ или хинолинового заместителя (комплексы **111**²¹⁶ и **112**²¹⁷) образуются

устойчивые бициклические ВКС с тридентатными лигандами.



Тетрадентатные N,O-донорные азометиновые лиганды представлены биссалицилиденовыми производными алифатических, ароматических и гетероциклических диаминов **113**,^{2, 9, 12, 20–22, 24, 218} на основе которых получены преимущественно трициклические хелаты **114**.

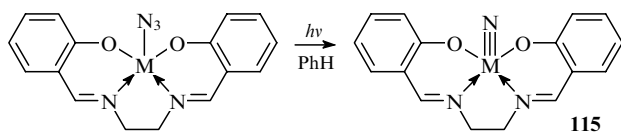


$R^1 = \text{H, Alk}; R^2 = \text{H, Alk, Ar, Hal, NO}_2, \text{OAlk}; A = \text{Alk, Hal};$
 $Z = (\text{CR}^3\text{R}^4)_m, \text{Ar, HetAr}; R^3, R^4 = \text{H, Alk, Ar}; n = 0, 1, 2.$

В последнее время ВКС **114** синтезированы для алюминия,^{218–221} галлия,^{218, 222} индия,^{218, 222–225} олова,²²⁶ титана,²²⁷ марганца,^{228–237} ванадия,^{238, 239} хрома,^{230, 240} молибдена,²⁴¹ кобальта,^{236, 241} железа,^{231, 236, 241} никеля,^{231, 236, 241, 242} рутения,^{243–245} палладия,²⁴⁶ осмия,²⁴⁷ меди^{231, 236, 246, 248–250} и цинка.^{251, 252} Общей синтетической реакцией для получения комплексов алюминия, галлия и индия является взаимодействие лигандов **113** с алкильными или другими производными этих металлов.²¹⁸

Для синтеза ВКС металлов III группы в качестве растворителя использовали смесь ацетонитрила и ТГФ,²²¹ а также циклогексан.²²² Комплексы олова общей формулы R_2SnL ($\text{R} = \text{Me, Bu}^n, \text{Ph}$) синтезированы в бензоле с добавлением триэтиламина в атмосфере азота из соответствующего дихлорида олова(IV) и тетрадентатных оснований Шиффа, полученных из салицилового альдегида, 3-метоксисалицилового альдегида, 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-она, *o*-фенилендиамина и 1,3-пропилендиамина.²²⁶

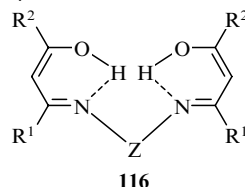
Комплексы **114** ($\text{M} = \text{Mn}$: $A = \text{—}$ отсутствует²³⁶ или ClO_4 ,^{228, 233} Cl ,^{229, 231, 237} H_2O ,²²⁹ $\text{M} = \text{Cr}$: $A = \text{Cl}$ ²⁴⁰) были получены из лигандов **113** и соответствующих солей марганца или хрома в спирте. Аддукты бис(салицилиден)этилендиаминовых ВКС марганца и хрома с атомарным азотом **115** синтезированы из азидокомплексов.^{230, 253}



$\text{M} = \text{Mn, Cr}.$

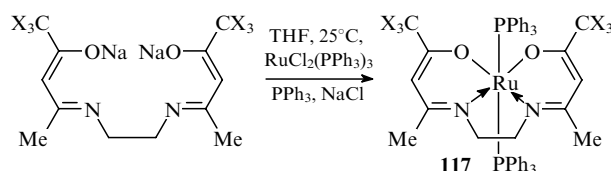
Нитридные комплексы осмия **114** ($\text{M} = \text{Os}$: $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{H, Cl, Me, OMe}$; $A = \text{N, MeOH}$; $Z = (\text{CH}_2)_2$) получены при реакции соответствующего лиганда **113** с $[\text{NBu}_4][\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]$ в MeCN или MeOH.²⁴⁷

Непосредственное взаимодействие реагентов использовано при синтезе хелатов типа **114** для никеля ($\text{M} = \text{Ni}$; $A = \text{—}$ отсутствует),²⁴² рутения ($\text{M} = \text{Ru}$; $A = \text{Cl}$),²⁴⁴ меди ($\text{M} = \text{Cu}$; $A = \text{—}$ отсутствует; $R^2 = 5\text{-(N=NPh)}$,²⁴⁹ OMe ²⁵⁰) и цинка ($\text{M} = \text{Zn}$; $A = \text{ТГФ, Py}$; $R^2 = 3,5\text{-Bu}^t, 3\text{-Bu}^t\text{-5-(4-Py)}$; $L = \text{Py}$ или отсутствует).^{251, 252} Внутрикислеческие соединения для рутения получены также методом обмена лигандов в комплексе $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$.²⁴⁵ Тот же синтетический прием был использован для получения хелатов Ru(II) ²⁵⁴ и Ru(III) ²⁵⁵ из бис- β -аминовинилкетонов **116**.



$R^1 = \text{Me, CF}_3; R^2 = \text{H, Me, CMe}_3; Z = (\text{CH}_2)_2, (\text{CH}_2)_3,$
 $\text{MeCHCH}_2, \text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}.$

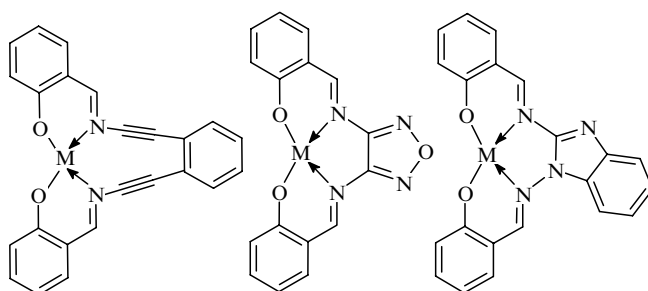
Для синтеза ВКС рутения **117** применяли комбинированный метод одновременного обмена лигандов и металла,²⁵⁴ в качестве источника металла использовали трифенилфосфиновый комплекс $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ и его арсиновые аналоги $\text{RuY}_2(\text{AsPh}_3)_3$ ($\text{Y} = \text{Cl, Br}$).²⁵⁵



$X = \text{H, F}.$

Внутрикислеческие соединения меди и никеля, образованные лигандом **116** ($R^1 = \text{H}$; $R^2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$; $Z = (\text{CH}_2)_3, 1,2\text{-C}_6\text{H}_{10}\text{-cyclo}$), синтезированы в метаноле с использованием ацетатов соответствующих металлов.²⁵⁶

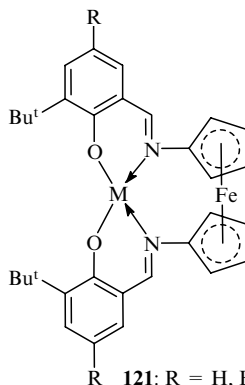
Имеется ряд работ, посвященных модификации лигандных систем типа **113** путем варьирования мостика Z (например, комплексы **118**,²⁵⁷ **119**,²⁵⁸ **120**,²⁵⁹ **121**²⁶⁰ и **122**²⁶⁰) и альдегидного фрагмента (комплексы **123**,²²⁶ **124**²⁶¹).



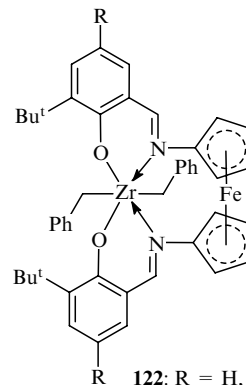
118: $\text{M} = \text{Ni, Cu}.$

119: $\text{M} = \text{Ni, Cu, Co, Zn, Cd}.$

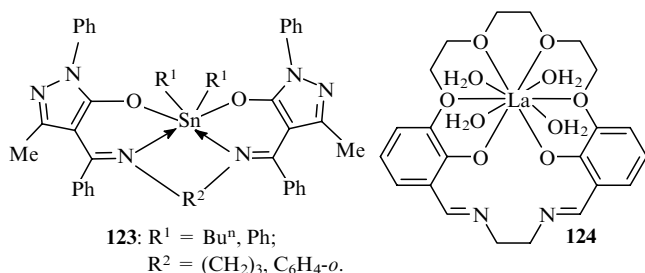
120: $\text{M} = \text{Ni, Cu, Co, Zn, Cd}.$



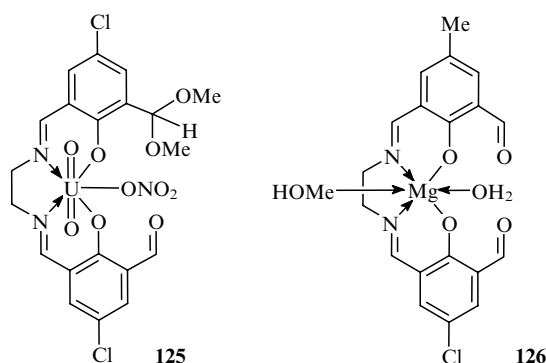
121: $R = \text{H, Bu}^t.$



122: $R = \text{H, Bu}^t.$



Показано,^{262–264} что потенциально пента- или гексаден-татные N,O-донорные азометиновые системы, содержащие фрагмент бис(салицилиден)этиленамина, образуют, как и рассмотренные выше соединения **118–123**, ВКС с тетракоординированными лигандами, такие как комплексы **125**²⁶² и **126**.²⁶⁴ Хелаты **117**, **120–125** синтезированы из соответствующих лигандов и различных источников металлов; комплекс **118** получен методом темплатного синтеза.

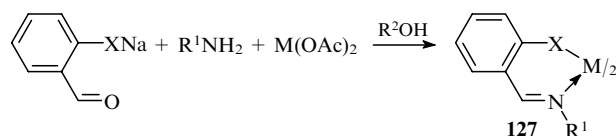


В комплексе **124** по данным PCA²⁶¹ координация осуществляется не по азометиновому, а по краун-эфирному фрагменту. В этой связи подчеркнем, что лиганды комплексов **124–126** могут рассматриваться как амбидентатные лигандные системы.²⁷ С учетом того, что среди входящих в эти комплексы катионов самой жесткой кислотой (см.²⁴) является катион лантана, структура, приписанная комплексу **124**, представляется вполне оправданной.

в. Внутриклеточные соединения с N,S(Se)-донорными атомами

В 1968 г. в двух независимых исследованиях^{265, 266} методом темплатного синтеза (способ *a*) были получены металлохелаты **127** серосодержащих бидентатных оснований Шиффа из натриевого производного *o*-меркаптобензальдегида — первые представители азометиновых ВКС с координационным узлом MN_2S_2 .

Способ *a*

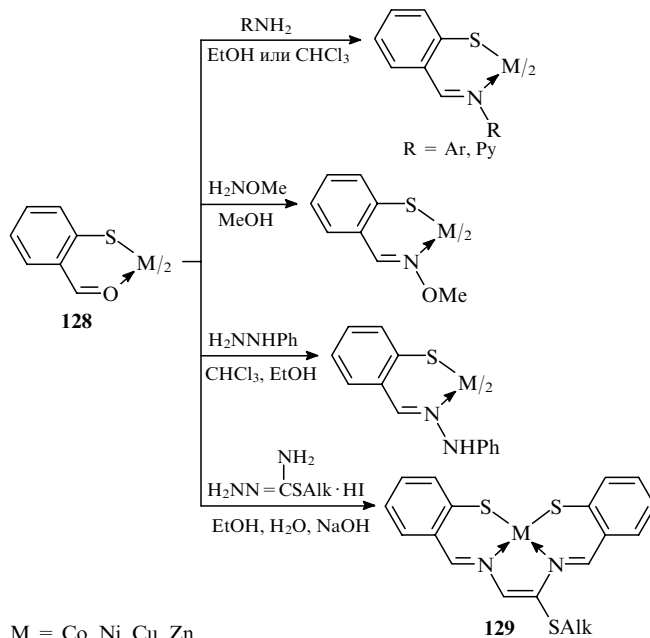


$X = \text{S}, \text{Se}; R^1 = \text{Alk}, \text{Ar}, \text{AlkO}$ и др.; $R^2 = \text{Me}, \text{Bu}^n$;
 $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ и др.

Для получения комплексов **127** широко применяют также реакцию с аминами и их производными устойчивых хелатов меркаптосалицилового альдегида (способ *b*).^{20, 24}

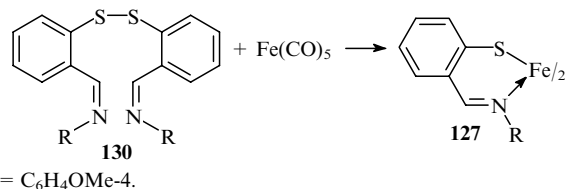
Использование хелатов **128** позволяет получать координационные соединения **127** с различными заместителями у атома азота: арильными,^{267, 268} пиридинным,²⁶⁹ метокси-²⁷⁰ и фениламиногруппами,²⁷¹ а также комплексы **129**, содержащие алкилтиовинильный мостик.²⁷²

Способ *b*

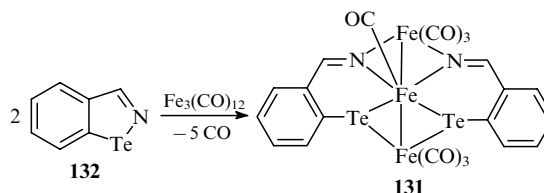


Способ *a* более универсален, чем способ *b*, так как позволяет получать ВКС **127** не только с координационным узлом MN_2S_2 , но и комплексы шиффовых оснований с хелатным узлом MN_2Se_2 .²⁷³

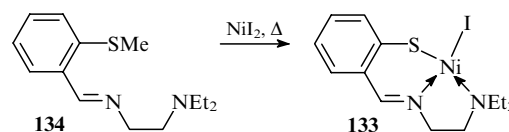
Хелаты типа **127** можно получить также, исходя из бис-азометинового дисульфида **130** и пентакарбонила железа.²⁷⁴



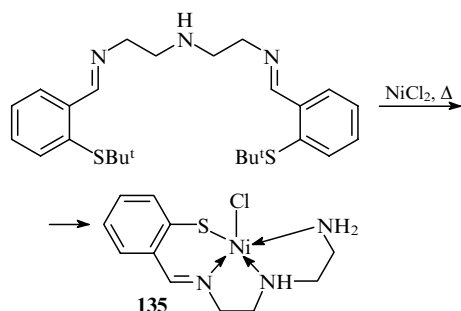
Комплексные соединения **131**, синтезированные из бензо-теллуразола **132**, могут рассматриваться как теллурсодержащие аналоги хелатов **127**.²⁷⁵



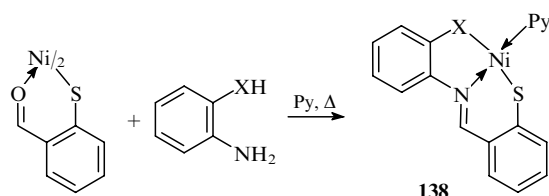
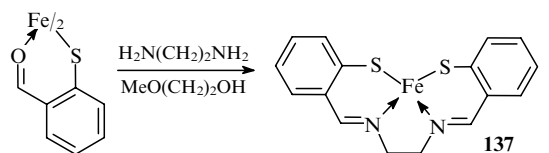
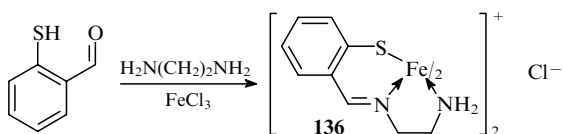
Комплексы триденатных серосодержащих азометинов **133** впервые были получены по оригинальной методике действием иодида никеля на основания Шиффа **134**.²⁰



Комплексы тетракоординированного никеля **135** синтезированы аналогичным способом.²⁷⁶

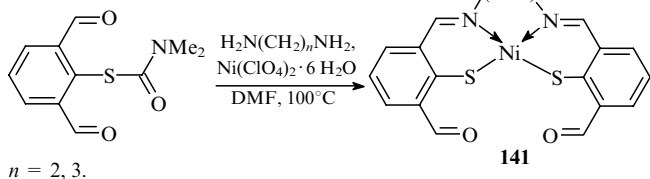
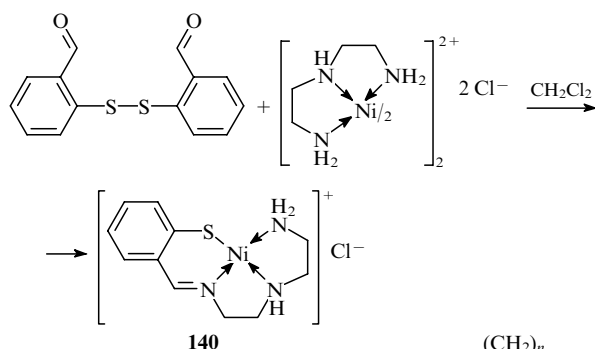
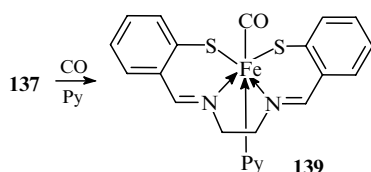


Комплексы **136**,²⁷⁷ **137**²⁷⁴ и **138**²⁷⁸ получены темплатным способом.



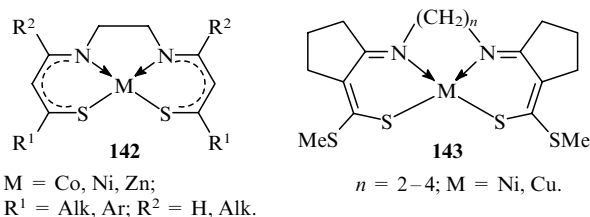
X = NTs, O, S.

Матричный синтез²⁷⁹ использован для получения хелатов тетрадентатных N,S-донорных азометиновых лигандов **139**,²⁷⁴ **140**²⁸⁰ и **141**.^{281, 282}

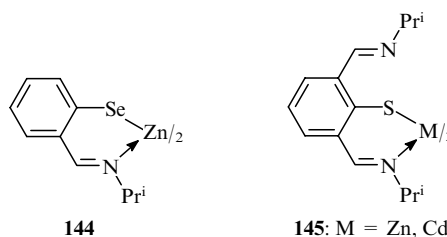


Данные о синтезе и строении структурных аналогов рассматриваемых ВКС — хелатов типа **142**, **143** — приведены

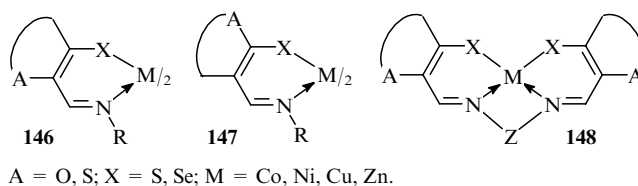
в публикациях, процитированных в обзоре²⁰ и в монографии²⁴.



Подчеркнем, что рациональный дизайн ВКС азометиновых N,S(Se)-доноров имеет принципиальное значение при синтезе труднодоступных комплексов селенсодержащих лигандов (например, **144**²⁸³) или комплексов **145**,²⁰ содержащих альтернативные лиганды.²⁸⁴⁻²⁸⁶ Последние играют важную роль в исследовании стереодинамики тетракоординированных азометиновых структур.²⁸⁶

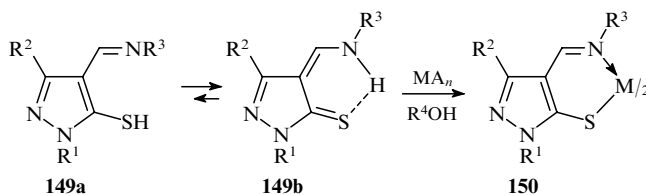


В конце 1960-х — начале 1970-х годов началось изучение способов синтеза, строения и свойств ВКС гетероароматических оснований Шиффа с N,S(Se)-донорными центрами типов **146-150**.^{8, 161, 287-290}



Интерес к этим комплексным соединениям не был утрачен и в последующие годы.^{20, 22, 24, 267, 269, 291-307}

Азометины из меркаптозамещенных гетероциклических альдегидов (например, соединение **149a**), существующие в тион-аминной форме **149b**,⁷⁷ более устойчивы, чем их ароматические аналоги, поэтому для синтеза ВКС **150** применяются в основном метод непосредственного взаимодействия лигандов с солями металлов.²⁴

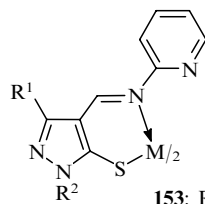
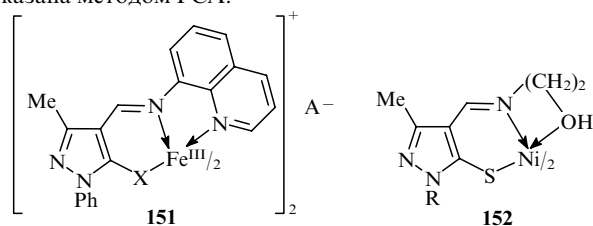


В отдельных случаях для получения хелатов типа **88** (X = S, Y = O) использовали метод темплатного синтеза.¹⁶¹

Среди рассматриваемых ВКС наибольшее внимание заслуживают комплексы типа **150** с аннелированным к металлоциклу пиразольным фрагментом.^{20, 288-307} В них комплексообразователями являются d-металлы (Co, Ni, Pd, Cu, Zn, Cd, Hg).²⁰ Наибольшие трудности долгое время вызывал синтез медных комплексов подобного типа, первый представитель которых (**150**, M = Cu; R¹ = Prⁱ; R² = Me, R³ = 2-Py) был получен только в 1992 г.²⁶⁹ Впоследствии эти хелаты стали вполне доступными.^{299-301, 303-307}

Осуществлен синтез отдельных ВКС тридентатных лигандов **149** (R³ = (CH₂)₂OH,^{185, 308} 2-пиридил,^{269, 294, 309}

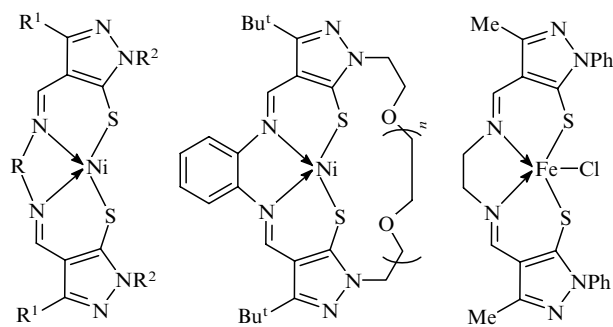
8-хинолил^{298–300}). Структура соединения **151** однозначно доказана методом РСА.²⁹⁸



153: R¹, R² = Alk, Ar; M = Ni, Cu.

Участие в связывании с металлом атома кислорода гидроксильной группы наблюдается в комплексе **152**.¹⁸⁵ Вместе с тем, потенциально тридентатный лиганд с пиридиновым фрагментом в соединении **153** согласно данным РСА является бидентатным.^{269, 292, 294}

К хелатам тетрадентатных N,S-донорных лигандов могут быть отнесены, например, комплексы никеля **154**,²⁹⁶ **155**²⁹¹ и железа **156**.²⁹⁸ Они были синтезированы при взаимодействии соответствующих лигандов с солями металлов (Ni(OAc)₂, MeOH; FeCl₃, EtOH).

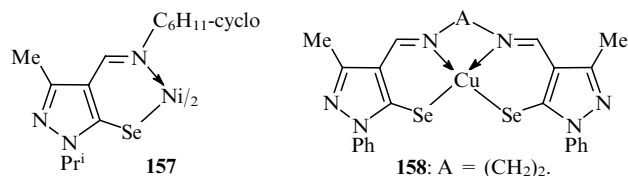


154: R = Alk;
R¹, R² = Me, Ph.

155: n = 1–5.

156

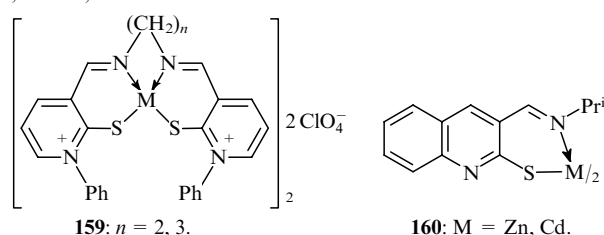
Известны отдельные примеры хелатов гетероароматических азометинов с шестичленным координационным узлом MN₂Se₂. К ним относятся комплексы никеля **157**³⁰⁹ и меди **158**.³⁰⁴



157

158: A = (CH₂)₂.

В заключение отметим, что при подборе азометиновых лигандов на базе гетероциклических альдегидов исследователи в основном ориентировались на пятичленные гетероциклы: фуран, тиофен, их бензоаналоги и азольные системы. Однако можно синтезировать ВКС, такие как комплексы **159**,³¹⁰ **160**,³¹¹



159: n = 2, 3.

160: M = Zn, Cd.

в которых хелатирующими лигандами являются основания Шиффа, полученные из шестичленных азидовых гетероароматических альдегидов.

Хелаты **160** играют важную роль при исследовании проблемы стереохимической нежесткости азометиновых металлокомплексов.^{285, 286}

3. Строение металлохелатов азометинов

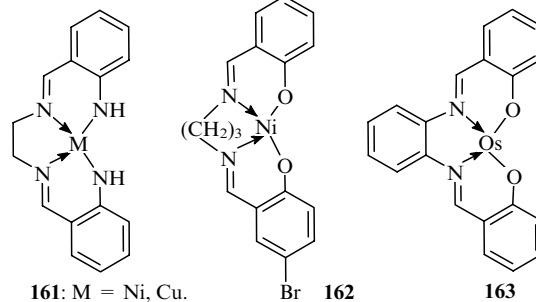
Большинство рассмотренных выше ВКС охарактеризовано методом РСА, что не оставляет сомнений в правильности приписанных им структур. Хотя детальное обсуждение данных РСА лежит за пределами объема настоящей публикации, кратко остановимся на структурных аспектах направленного создания азометиновых металлохелатов с заданной стереохимией путем варьирования тонкого строения лигандных систем и электронной конфигурации металлов-комплексообразователей.

Рентгеноструктурные исследования пятичленных металлохелатов из бидентатных шиффовых оснований, хотя и включают ограниченный круг объектов, позволяют сделать заключение, что ВКС с координационными узлами MN₄ и MN₂O₂ являются тетраэдрическими.^{20, 22, 24, 65} Металлохелаты с координационными узлами MN₂S₂ (M = Ni, Pd) — плоские с *цис*-расположением лигандов.^{79–86, 312}

Более детально изучены структуры хелатных азометиновых комплексов с шестичленным металлоциклами и тем же набором донорных центров.^{2, 4, 12, 14, 20–22, 313–319} Показано, что в ВКС с координационным узлом MN₄ (M = Co, Ni, Cu) реализуются предпочтительно тетраэдрические или искаженно тетраэдрические полиэдры.^{17, 20, 24}

Для координационного узла MN₂O₂ (M = Ni, Cu)^{12, 20, 21, 24, 313–315} наблюдаются преимущественно плоские структуры с *транс*-расположением лигандов. Для комплексов палладия характерна исключительно плоско-квадратная координация.²¹ Тетраэдрическая координация реализуется всегда в случае бериллия³¹⁷ и в основном в случае кобальта,³¹⁶ цинка, кадмия и ртути.^{285, 286} Для ВКС d⁸-элементов с координационным узлом MN₂S₂ наблюдается образование *цис*-плоских структур.^{20, 22, 24, 25} Эти особенности структур хелатных азометиновых комплексов неоднократно обсуждались в литературе, в том числе с позиций взаимного влияния металлов и лигандов²¹ и стереохимии металлохелатов типа ML₂.³²⁰

Внутрикомплексные соединения тетрадентатных бисазометиновых лигандов с алкиленовыми или ариленовыми мостиками имеют в основном плоские трициклические структуры. Кроме обсужденных выше охарактеризованных РСА хелатов бис(салицилиден)этилендиамина такое строение имеют комплексы **161**,¹⁵⁰ **162**,³¹⁸ **163**.³¹⁹

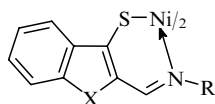


161: M = Ni, Cu.

162

163

Аннелирование к металлоциклу гетероароматических фрагментов приводит к тому, что координационный узел в ВКС типа MN₄, MN₂O₂ и MN₂S₂ приобретает конфигурацию тетраэдра.^{20–22, 24} Такие структуры характерны, например, для ВКС азометинов на основе бензофурана **164a** и пиразола **150**.²⁰

164a,b: X = O (a), S (b); R = Buⁿ, Ph.

При переходе от азометинов бензофуранового ряда **164a** к азометинам бензотиофенового ряда **164b** наблюдается сильное уплощение структуры.²⁰

При оценке влияния характера заместителя R⁴ на стереохимию ВКС азометининов типа **2** обычно выделяют эффекты, связанные с объемом этого заместителя, или эффект, обусловленный наличием в нем дополнительных донорных центров. Первый из указанных эффектов вызывает в большинстве случаев стерические искажения полиэдров,^{12, 21} второй — увеличивает координационное число (к.ч.) металла-комплексообразователя с 4 до 5 или 6.^{22, 24, 25} Руководствуясь этими представлениями, можно вести направленный синтез комплексов с заданной геометрией координационного узла.

Стерический эффект заместителей у атома азота (R⁴) обсужден в литературе^{12, 20, 21, 24} достаточно подробно, что позволяет рассмотреть только отдельные примеры его влияния на структуру азометининовых хелатов типа **2**.

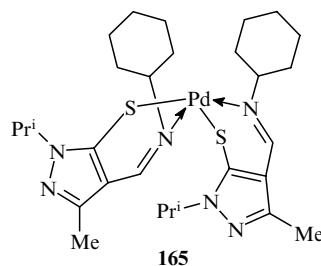
Никелевые хелаты **2** (M = Ni; R⁴ = H, Alk, Ar) обладают в кристаллической фазе в зависимости от объема заместителя R⁴ плоско-квадратной или искаженной тетраэдрической конфигурациями,^{21, 313} тогда как в растворе рассматриваемых ВКС наблюдается сложное конфигурационное равновесие, включающее плоскую, тетраэдрическую и октаэдрическую (межмолекулярно ассоциированную) структуры.²¹ Искажения тетраэдрической структуры в ВКС меди типа **2**, вызванные различными по стерическим эффектам заместителями у атома азота, строго доказаны методом PCA. Однако единой точки зрения на строение этих комплексов в растворах пока нет (ср.²¹). Полагают, что в растворах возможна реализация квадратно-пирамидальной или искаженно-тетраэдрической конфигурации, а также существование равновесия квадрат — тетраэдр.

Влияние природы способных к дополнительной координации заместителей у атома азота на структуру комплексов типа **2** является предметом исследования, начиная с 1960-х годов и до настоящего времени. При наличии таких заместителей главным образом повышается к.ч. центрального атома хелатов **2**, т.е. происходит переход от плоско-квадратной или тетраэдрической координации к пента- или гексакоординированным структурам. Это обстоятельство позволяет направленно синтезировать ВКС азометининов ряда с пирамидальными или октаэдрическими структурами.

В работах последних лет^{101, 105–115} большое внимание уделено изучению строения ВКС β-аминовинилиминов **48** с объемными ди-*изо*-пропилфенильными заместителями R³ у атома азота. В образовавшихся хелатах состава MLR³ доступность металла-комплексообразователя стерически затруднена.

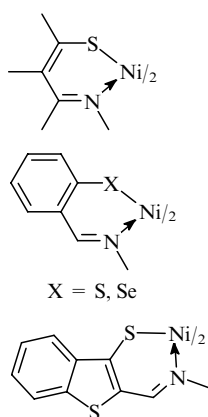
Лиганды с одинаковыми заместителями могут образовывать хелаты разных стереохимических типов.^{22, 24, 215} В комплексах пиридинсодержащих азометининов атом азота гетероцикла может участвовать в образовании связи с металлом (соединение **108**²¹³), а может и не участвовать (соединение **107**²¹²). В то же время хинолиновый атом азота обычно координирован металлом (соединения **111**,^{215, 216} **112**²¹⁷).

Зависимость стереохимии ВКС от природы металлов частично рассмотрена в начале этого раздела. В дополнение следует отметить нехарактерную для азометининовых хелатов d⁸-металлов с N,S-лигандным окружением структуру **165** с *транс*-расположением донорных атомов и конформацией координационного узла типа «зонтик».^{292, 293} Образование такой структуры связано с несколькими факторами. В комплексе палладия обычно осуществляется плоско-квадратная координация лигандов, однако наличие пиразольного фрагмента и объемных циклогексильных заместителей у атомов азота вносят структурные искажения.



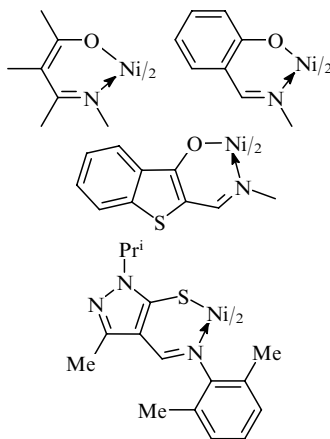
Влияние тонкого строения лигандных систем на структуру азометининовых металлохелатов отчетливо показывают результаты структурного анализа никелевых ВКС шиффовых оснований ароматических и гетероциклических o-гидроксис(меркапто)альдегидов. В исследованных комплексах встречаются три типа координации: планарная с *цис*- или *транс*-расположением лигандов и тетраэдрическая. Тип координации меняется при изменении гетероатома в хелатном цикле, введении объемных заместителей к азометининовому атому азота, а также при переходе от производных алифатических или ароматических альдегидов к гетероциклическим аналогам (рис 1).

Планарная геометрия
с *цис*-расположением
лигандов

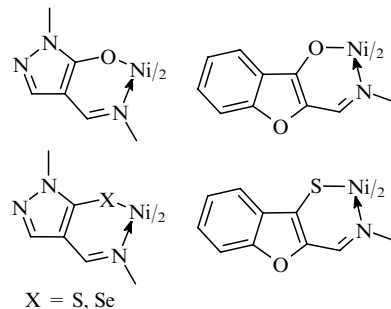


X = S, Se

Планарная геометрия
с *транс*-расположением лигандов



Тетраэдрическая геометрия

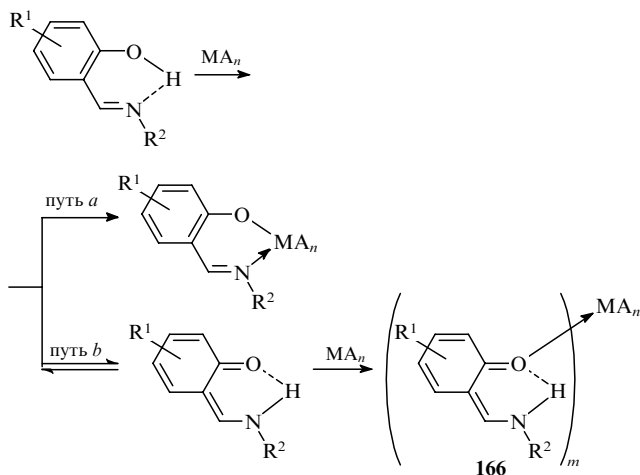


X = S, Se

Рис. 1. Типы координации комплексов никеля.

III. Молекулярные комплексы азометиновых лигандов

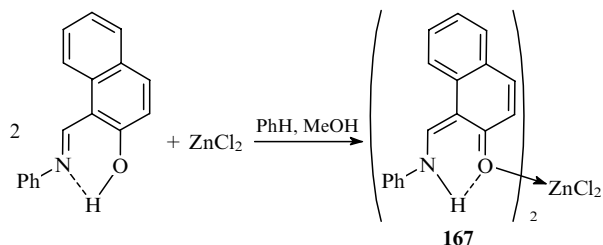
Хотя *o*-гидроксиазометины являются классическими хелатирующими лигандами (раздел II.2.б), на их основе, как было показано впервые в 1964 г.,³²¹ могут быть получены и молекулярные комплексы **166**.^{20, 22, 24, 28, 29, 322–325}



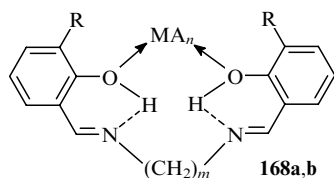
R = Alk, Ar; M = Cu, Zn, B, Al, Sn, Ti, Th; A = Hal, NO₃, NCS;
m = 1, 2; n = 2–4.

Направление реакции зависит от природы растворителя:³²³ если металлохелаты (раздел II.2.б) образуются преимущественно в средах с высокой диэлектрической проницаемостью (спирты, путь *a*), то молекулярные комплексы **166** получаются в основном в апротонных низкоосновных неполярных средах (углеводороды, их галогенпроизводные, простые эфиры или смеси этих растворителей) (путь *b*).

В отдельных случаях реакции протекают в смеси бензола со спиртами. Так, при непосредственном взаимодействии лигандов и ZnCl₂ получен комплекс **167**.³²⁶



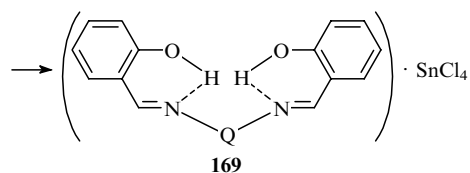
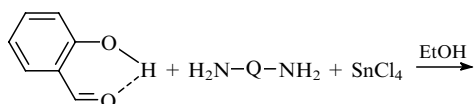
Аналогичным способом синтезированы молекулярные комплексы бис(салицилиден)алкилендиаминов **168a**³²⁷ и **168b**.³²⁸



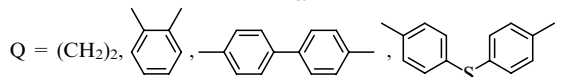
168a: R = H, M = Ca, A = NO₃, m = 3, n = 2;

168b: R = H, Me, OMe; M = Ti, Zr; A = F, Cl; m = 2, n = 4.

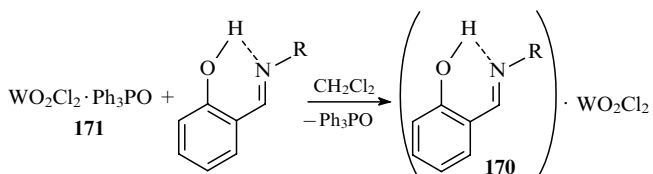
Методы темплатного синтеза используют реже, хотя таким способом получены аддукты **169**.³²⁹



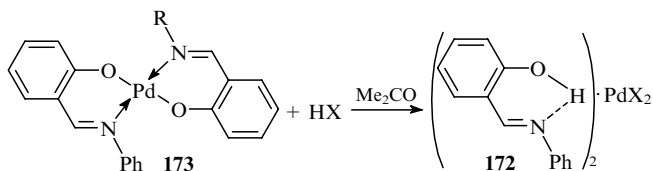
169



Молекулярный комплекс **170** синтезирован путем обмена лигандов в вольфрамовом комплексе **171**.³³⁰

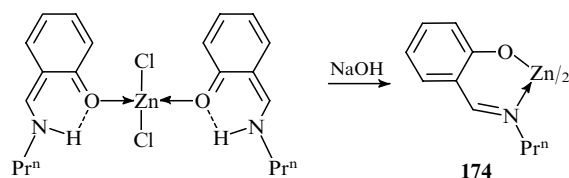


Показана возможность получения молекулярных комплексов **172** из хелатов **173** при действии на них галогеноводородов.³³¹



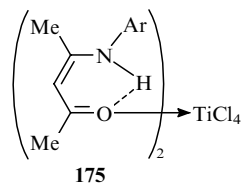
X = Cl, Br, I.

В недавней публикации³³² описано получение металлохелатов **174** из молекулярного комплекса, подобного комплексу **167**.

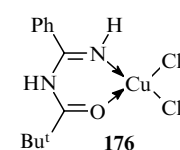


С учетом данных по синтезу молекулярного комплекса **172** (см.³³¹) следует считать доказанной возможность взаимопревращения ВКС — хелатов типа **2** — и молекулярных комплексов **3**.

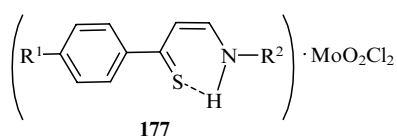
Из работ последних лет следует отметить публикации, в которых описаны аддукты галогенидов металлов с β-аминовинилкетонами **175**¹⁰¹ и их аналогами **176**³³⁴ и **177**.³³⁵



175



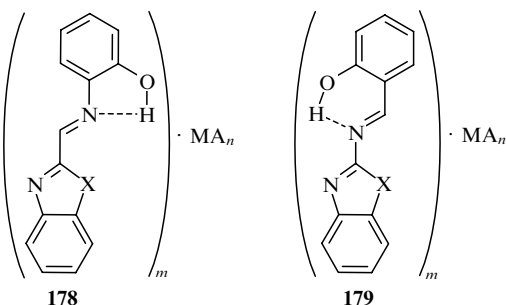
176



177

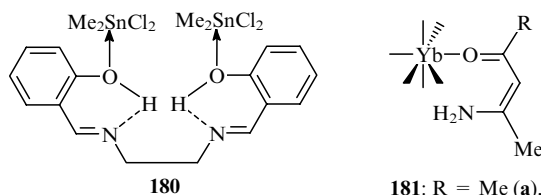
R¹ = H, Br; R² = C₇H₁₅, Bz, C₆H₄Me-4, C₆H₄OMe-4, C₆H₄Br-4.

Молекулярные комплексы **178**, **179** галогенидов металлов с гидроксизометинами, содержащими пяти- или шестичленные хелатирующие фрагменты,^{336–338} получены в результате взаимодействия соответствующих лигандов с хлоридами металлов в безводном бензоле ($M = \text{Sn, Ti}$) или метаноле ($M = \text{Cu, Zn, Cd}$). Палладиевые комплексы **178**, **179** синтезированы методом лигандного обмена из оснований Шиффа и $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$.



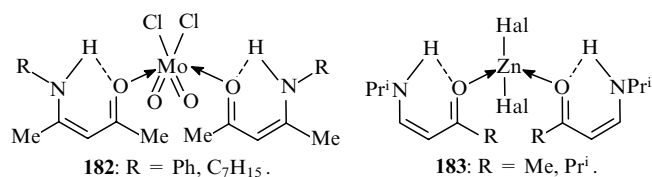
$X = \text{NR, O, S; } M = \text{Sn, Ti, Pd, Cu, Zn, Cd; } m = 1, 2; n = 2, 4$.

Для рассматриваемых молекулярных комплексов было предложено несколько типов структур.^{20, 27, 29, 322–324} С помощью рентгеноструктурных исследований было показано, что гидроксизометины и β -аминовинилкетоны в молекулярных комплексах **180**, **181a,b** ведут себя как монодентатные лиганды с О-донорным центром. Такой способ координации был впервые строго доказан методом РСА для комплексов бис(салицилиден)этилендиамина **180**³³⁹ и трис(ацетилацетонато)(4-аминопент-3-ен-2-он)иттербия **181a**.^{15, 340}



181: R = Me (a), Ph (b).

Полагают,³³⁹ что в комплексах **180**, как и в соединении **168a**,³²⁷ реализуется гидроксиминная форма лиганда. Однако, как было показано методом РСА с локализацией протонов, в комплексе **167** лиганд присутствует в виде хинонамидного таутомера.³²⁶ По данным рентгеноструктурных исследований в комплексах **182**^{341, 342} и **183**³⁴³ лиганды также находятся в форме β -аминовинилкетонов.



182: R = Ph, C_7H_{15} .

183: R = Me, Pr^i .

Подчеркнем, что использование ИК-спектроскопии для установления способа локализации координационной связи и обсуждения таутомерной формы гидроксизометиновых или β -аминовинилкетонатных лигандов является некорректным, поскольку оба типа координационного связывания (по атому азота связи $\text{C}=\text{N}$ или по атому кислорода карбонильной группы) имеют близкие частоты в ИК-спектрах. Недостаточно убедительными для решения этих задач являются и данные спектров ЯМР ^1H .³⁴⁴

Приведенные в этом разделе сведения могут служить основой направленного стереохимического²⁴ и региоселективного^{24, 345} синтеза азометиновых металлохелатов.

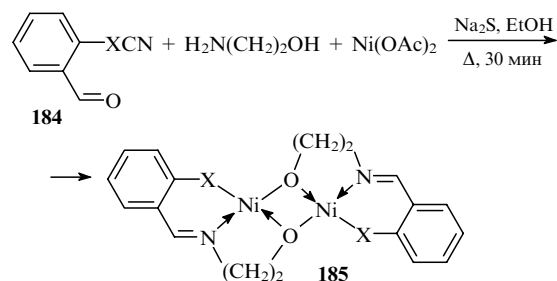
IV. Би- и полиядерные комплексы азометинов

Би- и полиядерные комплексы, включающие азометиновые лигандные системы, образуются в результате взаимодействия би- и полидентатных оснований Шиффа или их комплексов, а также полимерных азометинов, с источниками металлов, или при полимеризации металлокомплексных мономеров.

1. Би- и полиядерные комплексы полидентатных оснований Шиффа и их аналогов

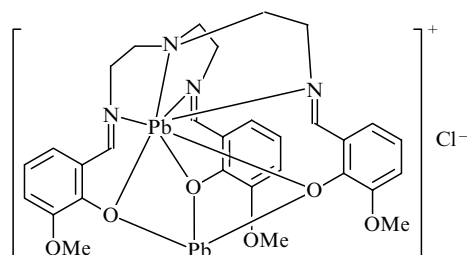
Целый ряд хелатирующих азометинов образуют не только моноядерные комплексы, но и би-, и полиядерные структуры. Они синтезированы и структурно охарактеризованы для ВКС, полученных на основе бидентатных оснований Шиффа из *o*-аминофенола **17**^{64, 346} и его тиааналога **31**,³⁴⁷ тридентатных иминоспиртов и имиотиоспиртов.^{24, 177}

Реакции замещенных бензальдегидов **184** с аминоэтанолом и ацетатом никеля приводят к биядерным хелатам **185**.³⁴⁸

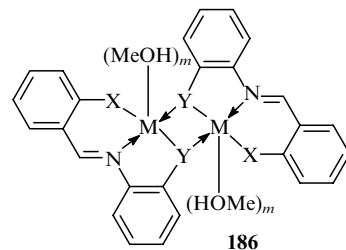


$X = \text{S, Se}$.

Комплекс свинца состава $[\text{Pb}_2\text{L}]\text{Cl}$ получен при взаимодействии триподального лиганда $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3\text{OMe}-3-\text{OH}-2)_3(\text{H}_3\text{L})$ с PbCl_2 в метаноле в присутствии основания.³⁴⁹

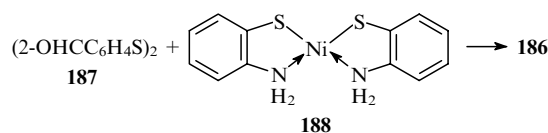


Биядерные комплексы **186** тридентатных азометиновых лигандов **2**, **24**, **280**, **350–353** синтезированы главным образом из лигандов и ацетатов соответствующих металлов.^{350–353}

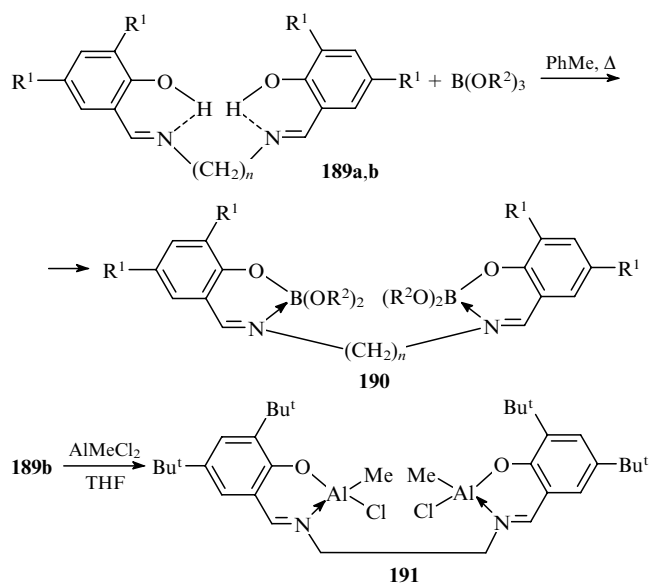


$M = \text{Co, Ni; } X, Y = \text{NTs, O, S; } m = 0, 1, 2$.

Биядерный никелевый комплекс **186** ($X = Y = \text{S, } M = \text{Ni, } m = 0$) получен темплатным методом из дисульфида **187** и комплекса **188**.²⁸⁰

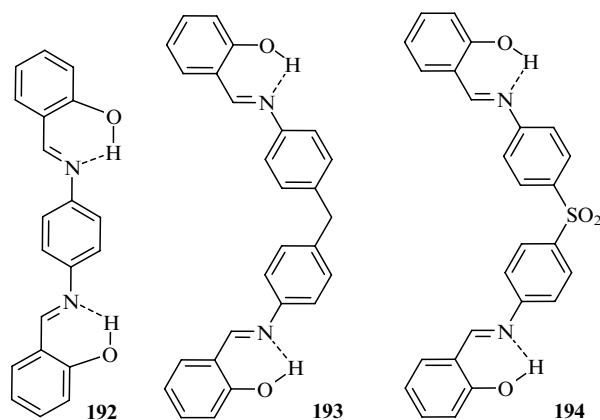


Тетрадентатные азометиновые лигандные системы типа бис(салицилиден)этилендиамин^{34,218} образуют не только моно-, но и биядерные хелаты.^{225, 251, 354–363} Они получены для бора,^{218, 357} алюминия,^{218, 354, 359} галлия,²¹⁸ индия,²¹⁸ титана,³⁵⁸ европия и иттрия,^{225, 357} кобальта,^{355, 363} хрома и молибдена,³⁴ железа,³⁵⁶ никеля и меди,³⁶¹ цинка.^{251, 360} Наиболее распространенными биядерными ВКС являются комплексы с мостиковыми бис(салицилиден)алкилиден-амино-лигандами **189a,b**, такие как **190**³⁵⁷ и **191**.³⁵⁴

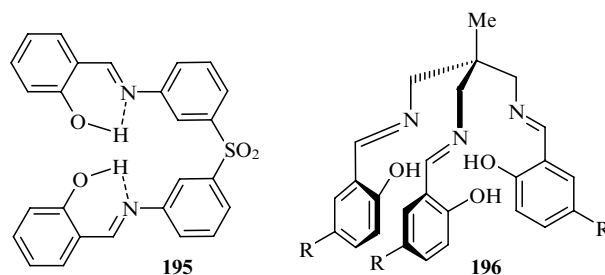


Возможно, эти биядерные структуры реализуются за счет образования межмолекулярных димеров при координации металлов и атомов кислорода соседних комплексных молекул.³⁴

Перспективными для создания би- и полиядерных азометиновых комплексов являются бисбидентатные основания Шиффа **192**,³⁶⁴ **193**,³⁶⁵ **194**³⁶⁵ и **195**.³⁶⁶

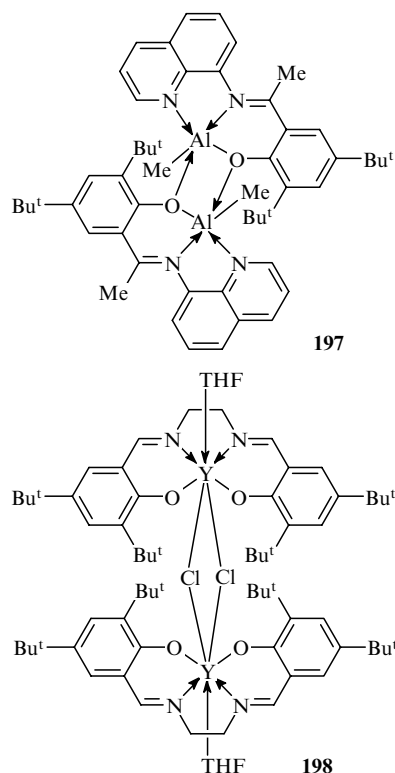


На основе соединений **192–194** получены биядерные структуры. Лиганд **195** дает тетраядерные комплексы. Триподальные гексадентатные лиганды **196** образуют двух- и трехядерные никелевые комплексы.³⁶⁷

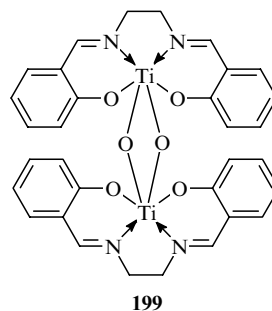


$\text{R} = \text{H, OMe.}$

Важную роль в формировании биядерных структур играют различные мостиковые атомы, такие как кислород (например, соединение **197**¹⁷⁵) или хлор (соединение **198**³⁶⁸).

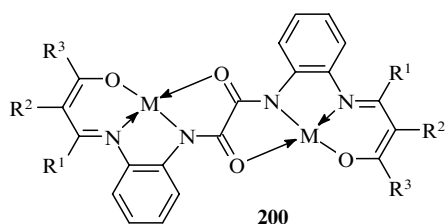


В ряде случаев атомарный кислород играет роль межмолекулярного мостика, образуя, например, оксотитановые димерные,^{369–372} тримерные и тетрамерные^{370, 373} комплексы тетрадентатных шиффовых оснований. Например, к димерным комплексам относится структура **199**.³⁷²



Описаны комплексы с кислородными мостиками, полученные на основе бидентатных шиффовых оснований, например комплексы ди-μ-оксодимарганца(IV) с *N*-алкилзамещенными салицилиденаминами.³⁷⁴ К комплексам рассматриваемого типа относятся также биядерные хелаты **200**,³⁷⁵

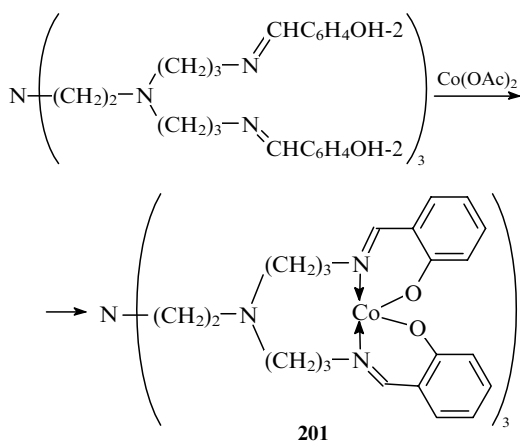
образованные сложным полидентатным лигандом, включающим два β-кетоиминатных фрагмента.



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

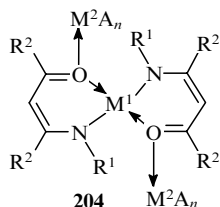
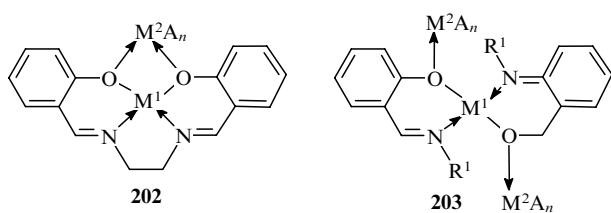
$R^3 = \text{Me, Ph, C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-4}; \text{M} = \text{Ni, Cu}.$

Трехъядерные комплексы с кислородными мостиками **201**^{376, 377} получены на основе дендримеров с салицил-иденаминатными группировками.



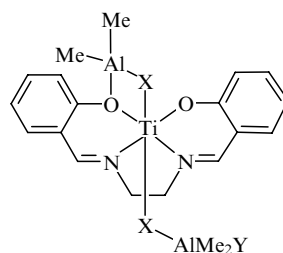
2. Би- и полиядерные комплексы металлосодержащих азометиновых лигандов

В 1960-х годах было показано,^{378–381} что при взаимодействии ВКС азометиновых лигандов M^1L_m с солями металлов M^2A_n могут быть получены двух- (**202**^{380, 381}) и трехъядерные (**203**,³⁷⁸ **204**³⁷⁹) структуры.

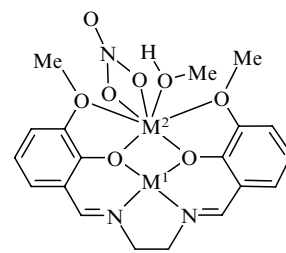


$R^1 = \text{Alk, Ar}; \text{M}^1 = \text{Ni, Cu}; \text{M}^2 = \text{Co, Ni, Cu, B, Al, Ti, Sn};$
 $\text{A} = \text{Hal, NO}_3.$

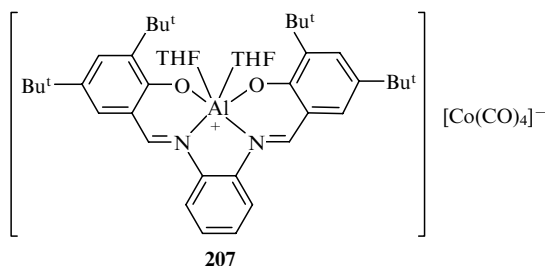
Метод непосредственного взаимодействия лигандов и источников металлов-комплексобразователей был использован и в более поздних работах для получения комплексов **205**,³⁵⁸ **206**³⁸² и **207**.³⁸³



205: $\text{X} = \text{Cl, Br}; \text{Y} = \text{Me, Cl}.$

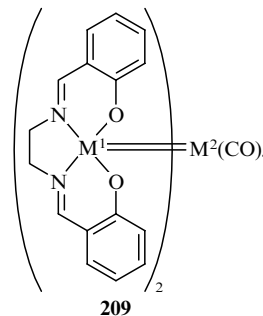
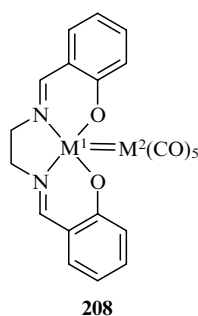


206: $\text{M}^1 = \text{Co, Ni, Cu, Zn};$
 $\text{M}^2 = \text{Na, K, Cs}.$



Отметим, что в рассматриваемых гетероядерных структурах соли щелочных металлов могут выступать в качестве кислот Льюиса (M^2A_n). Об этом, в частности, свидетельствует образование аддуктов **206** в реакциях салицил-альдиминных комплексов двухвалентных металлов (Co, Ni, Cu, Zn) с солями натрия, калия и цезия. Комплексы типа **206** на основе β-аминовинилиминатов описаны в работе³⁸⁴.

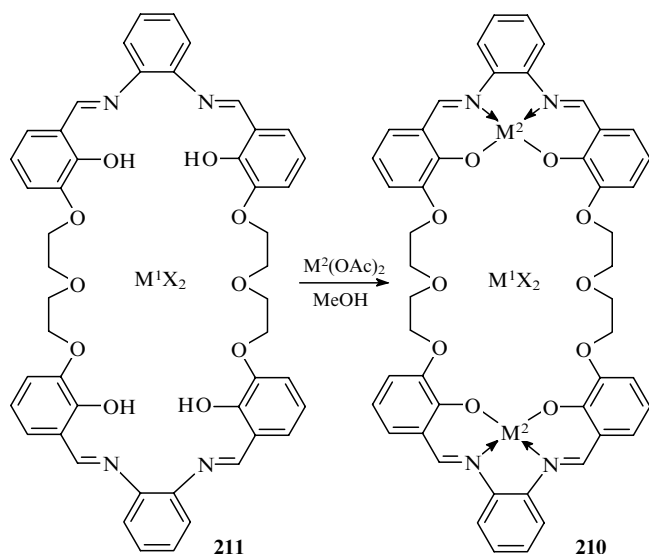
В отличие от ранее рассмотренных биядерных комплексов галогенидов **202**, полученных при взаимодействии лигандов с галогенидами металлов, координационные соединения карбониллов металлов синтезированы методом лигандного обмена.³⁸⁵ При этом выделены и структурно охарактеризованы два типа комплексных соединений, в которых реализуются связи M^1-M^2 и $\text{M}^1-\text{M}^2-\text{M}^1$, а именно $\text{M}^1\text{LM}^2(\text{CO})_5$ (**208**) и $(\text{M}^1\text{L})_2\text{M}^2(\text{CO})_4$ (**209**).



$\text{M}^1 = \text{Ge, Sn, Pb}; \text{M}^2 = \text{Cr, W}.$

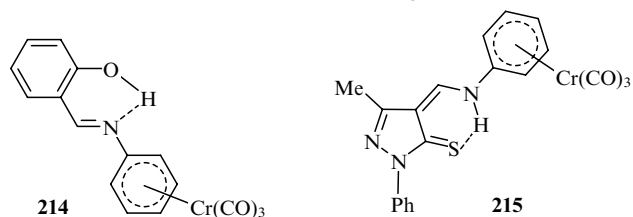
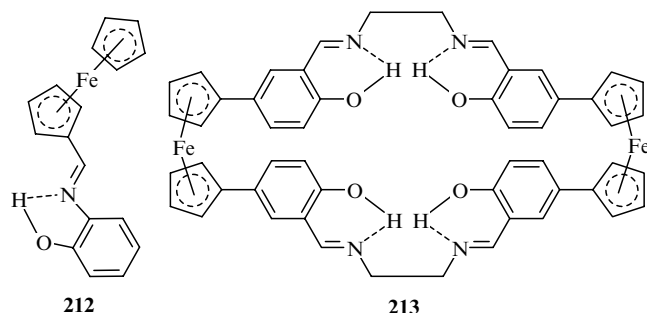
Биядерные комплексы могут быть получены при взаимодействии металлохелатов, например бис(салицилиден)этиленаминов или бис(трис)-β-дикетонатов, в хлороформе.^{386–391} В качестве металла M^1 в азометиновых ВКС выступают Ni(II)^{387–391} и Cu(II),^{386, 389, 391} а в качестве солей металлов (M^2A_n) — гексафторацетилацетонаты Ba и Mg,³⁹⁰ Y(III),^{386–389, 391} La(III)^{389, 391} и Gd(III).^{386, 389, 391} Строение полученных комплексов доказано методом РСА. Установлено, что, как и в случае комплексов **202**, координация лантаноидов осуществляется с участием координационно-ненасыщенных атомов кислорода аниона бис(салицилиден)-этилендиамина.

Двух- и трехъядерные комплексы синтезированы, исходя из координационных соединений краун-эфиров, содержащих хелатирующие гидроксизометиновые фрагменты.^{392–394} Примером таких соединений является гетеротрехъядерный комплекс **210**, синтезированный из гетеродвухъядерного комплекса **211**.³⁹²



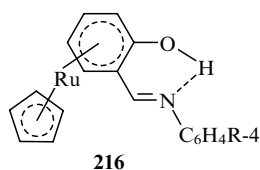
$M^1 = \text{Ba}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$; $M^2 = \text{Cu}, \text{Ni}$.

Отметим также, что в качестве азометиновых лигандов могут быть использованы основания Шиффа, содержащие металлоорганические фрагменты. К ним относятся производные ферроцена **212**^{395, 396} и **213**,³⁹⁷ а также бензолхром-трикарбонила **214**³⁹⁸ и **215**.³⁹⁹



Лиганды **212**, **213** и **214** образуют только металлохелаты, тогда как азометин **215** — молекулярные комплексы.

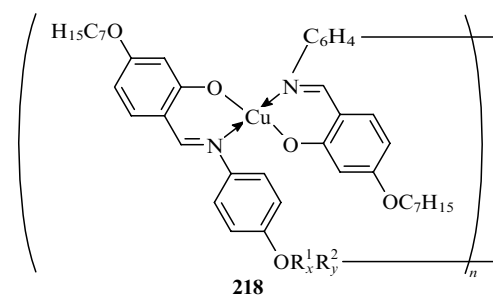
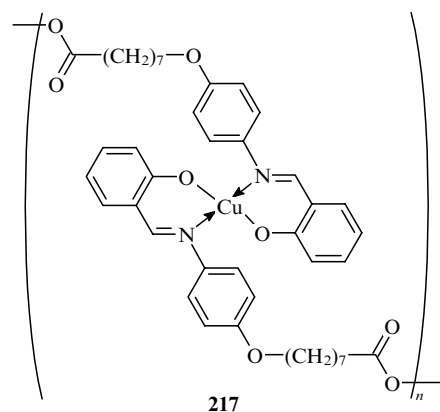
Для получения три- и олигоядерных координационных соединений перспективно использование в качестве лиганда рутениевого комплекса **216**.⁴⁰⁰ Первые могут быть синтезированы при взаимодействии лиганда **216** с ацетатами двухвалентных металлов, а вторые — на основе солей металлов в степени окисления 3 и выше.



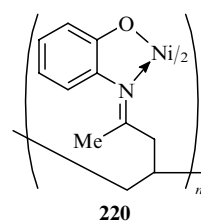
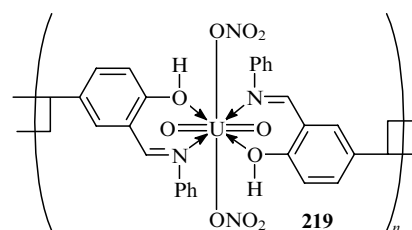
3. Азометиновые металлополимеры

Основными методами получения полимеров, содержащих ВКС оснований Шиффа и их аналогов, является синтез с использованием хелатирующих макролигандов и полимеризация металломономеров.^{31 – 33, 401 – 405}

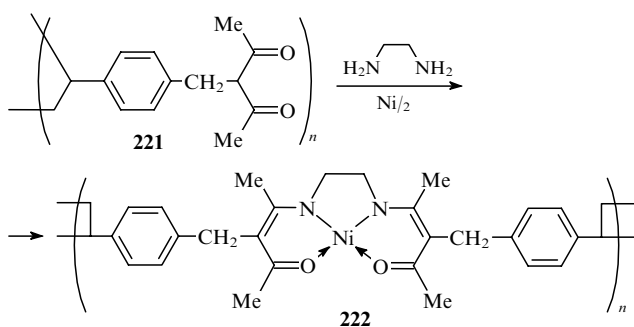
Хелатообразующие полимерные азометиновые лиганды применяют в тех же синтетических реакциях, что и мономерные шиффовы основания и их аналоги (см. разделы II, III). Так, при взаимодействии лигандов с солями металлов получены полимеры, содержащие хелаты (например **217**,⁴⁰⁶ **218**⁴⁰⁷) и молекулярные комплексы (**219**⁴⁰⁵). В результате обмена металлов синтезированы металлополимеры **220**.³²



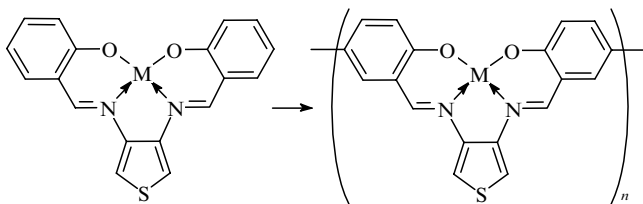
$R^1 = (\text{CH}_2)_{12}\text{O}$; $R^2 = (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$; $x = 0-100$; $y = 100-x$.



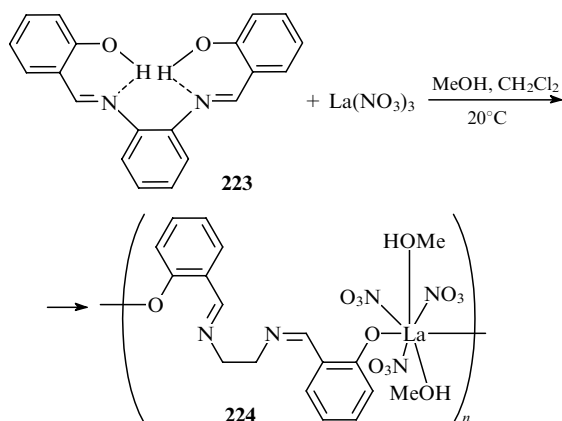
Методом темплатного синтеза из лиганда **221** получен полимер **222**.³² Этот метод особенно эффективен, когда металлополимеры не удается получить взаимодействием лигандов с солями металлов или путем обмена металлов.



Окислительная полимеризация мономерных ВКС используется для получения полимеров с бисалицилиденовыми производными ароматических^{408, 409} или гетероциклических^{410, 411} аминов.



В ряде случаев полимерные азометиновые комплексы образуются в ходе обычных синтезов. В частности, реакция лиганда **223** с нитратом La(III) приводит к полимерной структуре **224**, содержащей фрагменты молекулярных комплексов с координированным через кислород бис(алицилиден)этилендиаминатом.⁴¹²



В образовании полимерных комплексов шиффовых оснований могут участвовать и мостиковые фрагменты, например, кислород⁴¹³ или металлохелаты.⁴¹⁴

V. Заключение

Таким образом, на примере комплексных соединений металлов с азометиновыми лигандами хорошо видно, что использование приемов рационального дизайна при подборе лигандных систем и варьировании методов получения помогает проводить целенаправленный синтез комплексов, в которых заранее заданы способ локализации координационной связи и геометрия металлоциклов.

Помимо синтетических и структурных проблем, возникающих при изучении координационных соединений металлов с азометиновыми лигандами, большое значение имеют теоретические и прикладные аспекты: конкурентная координация,^{24, 27} стандартное и нестандартное связывание металлов с хелатирующими лигандами,^{28, 29} стабилизация в результате комплексообразования нехарактерных для сво-

бодных лигандных систем таутомерных форм,⁷⁷ внутрихелатная изомерия координационных узлов.^{24, 27}

Практическое значение комплексов шиффовых оснований и их структурных аналогов определяется возможностью направленного создания новых типов азометиновых координационных соединений, обладающих каталитическими, магнитно-аномальными и жидкокристаллическими свойствами. В этой связи особо подчеркнем, что металлохелаты оснований Шиффа, в которых металл-комплексобразователь экранирован объемными заместителями (соединения типа **48**: R¹ = C₆H₃Pr₂ⁱ), являются катализаторами нового поколения для процессов полимеризации и сополимеризации, энантиоселективного синтеза и окисления олефинов (преимущественно эпоксицирования). Кроме перечисленных в обзоре работ^{101, 105–136}, этой проблеме посвящены аналогичные по тематике исследования^{415–417}.

Эффективными катализаторами процессов олиго- и полимеризации, а также гидрирования, являются двух- и трехъядерные комплексы типа **204** (A = Hal; см. также работу⁴¹⁸). Они, как и биядерные хелаты **202** (MA_n — тригексафторацетилацетонаты лантаноидов),^{386, 419} и координационные соединения азометинов азольных свободных радикалов **89** и **90** (молекулярные ферромагнетики),⁴²⁰ обладают магнитно-аномальными свойствами.

Сведения об азометиновых металлокомплексах с жидкокристаллическими свойствами представлены в обзоре⁴²¹ и статьях^{422, 423}, опубликованных после его выхода.

На базе азометиновых металлохелатов успешно развиваются исследования по созданию биомиметических моделей активных центров негемовых металлопротеинов,^{267, 295, 299, 307, 424, 425} и это обстоятельство делает указанное направление весьма перспективным.

Авторы благодарны канд. хим. наук Д.А.Гарновскому, А.И.Ураеву и А.С.Бурлову за помощь и советы при написании обзора.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 00-15-97320).

Литература

1. C.Etting. *Liebigs Ann. Chem.*, **35**, 241 (1840)
2. R.H.Holm, G.W.Ewerett, A.Chakravorty. *Progr. Inorg. Chem.*, **7**, 83 (1966)
3. О.А.Осипов, В.И.Минкин, А.Д.Гарновский, В.А.Коган. *Азометины*. (Под ред. Ю.А.Жданова). Изд-во Рост. ун-та, Ростов н/Д, 1967
4. R.H.Holm, M.J.O'Connor. *Progr. Inorg. Chem.*, **14**, 214 (1971)
5. H.Hennig. *Z. Chem.*, **11**, 81 (1971)
6. L.F.Lindoy. *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **25**, 379 (1971)
7. M.Calligaris, G.Nardin, L.Randaccio. *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 385 (1972)
8. Я.Л.Гольдфарб, М.А.Калик. *Успехи химии*, **41**, 679 (1972)
9. M.D.Hodday, T.D.Smith. *Coord. Chem. Rev.*, **9**, 311 (1973)
10. O.H.S.Maslen, T.N.Waters. *Coord. Chem. Rev.*, **17**, 137 (1975)
11. C.Daul, C.W.Schlapfer, A.von Zelewsky. *Struct. Bonding (Berlin)*, **36**, 129 (1979)
12. Г.В.Панова, Н.К.Викулова, В.М.Потапов. *Успехи химии*, **49**, 1234 (1980)
13. H.Connors, C.A.McAuliffe, J.Tames. *Rev. Inorg. Chem.*, **3**, 199 (1981)
14. S.Yamada, A.Takeuchi. *Coord. Chem. Rev.*, **43**, 187 (1982)
15. M.Calligaris, L.Randaccio. In *Comprehensive Coordination Chemistry*. Vol. 2. (Ed. G.Wilkinson). Pergamon Press, Oxford, 1987. P. 715
16. A.Syamal, M.R.Maurya. *Coord. Chem. Rev.*, **95**, 183 (1989)
17. А.Д.Гарновский, В.А.Алексеев, А.С.Бурлов, В.С.Недзвецкий. *Журн. неорг. химии*, **36**, 886 (1991)
18. P.Guerriero, P.A.Vigato, D.F.Fenton, P.C.Hellier. *Acta Chem. Scand.*, **46**, 1025 (1992)

19. J.Costamagna, J.Vargas, R.Latorre, A.Alvarado, G.Mena. *Coord. Chem. Rev.*, **119**, 67 (1992)
20. A.D.Garnovskii, A.L.Nivorozhkin, V.I.Minkin. *Coord. Chem. Rev.*, **126**, 1 (1993)
21. Г.М.Ларин. *Координац. химия*, **19**, 335 (1993)
22. А.Д.Гарновский. *Координац. химия*, **19**, 394 (1993)
23. S.R.Collinson, D.E.Fenton. *Coord. Chem. Rev.*, **148**, 19 (1996)
24. А.Д.Гарновский, И.С.Васильченко, Д.А.Гарновский. *Современные аспекты синтеза металлокомплексов*. ЛаПО, Ростов н/Д, 2000
25. А.Д.Гарновский. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **30** (10), 3 (1987)
26. А.Д.Гарновский. *Координац. химия*, **14**, 579 (1988)
27. А.Д.Гарновский, Д.А.Гарновский, И.С.Васильченко, А.С.Бурлов, А.П.Садименко, И.Д.Садеков. *Успехи химии*, **66**, 434 (1997)
28. А.Д.Гарновский. *Журн. неорг. химии*, **43**, 1491 (1998)
29. A.D.Garnovskii, A.P.Sadimenko, M.I.Sadimenko, D.A.Garnovskii. *Coord. Chem. Rev.*, **173**, 31 (1998)
30. А.Д.Гарновский, А.П.Садименко, А.И.Ураев, И.С.Васильченко, Д.А.Гарновский. *Координац. химия*, **26**, 334 (2000)
31. А.Д.Помогайло, В.С.Савостьянов. *Металлосодержащие мономеры и полимеры на их основе*. Химия, Москва, 1988
32. А.Д.Помогайло, И.Е.Уфлянд. *Макромолекулярные хелаты*. Химия, Москва, 1991
33. A.D.Pomogailo, V.S.Savost'yanov. *Synthesis and Polymerization of Metal-Containing Monomers*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1994
34. D.J.Darensbourg, J.D.Draper. *Inorg. Chem.*, **37**, 5383 (1998)
35. *Руководство по неорганическому синтезу*. (Под ред. Г.М.Брауэра). Мир, Москва, 1985
36. *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*. (Ed. W.A.Herrmann). Georg Thieme, Stuttgart, 1996–1997
37. В.А.Алексеев, А.Д.Гарновский, В.А.Коган, Т.А.Юсман, О.А.Осипов. *Координац. химия*, **3**, 1174 (1977)
38. В.Г.Залетов, И.С.Васильченко, О.А.Лукова, В.А.Алексеев, Т.А.Юсман, А.С.Бурлов, Д.А.Гарновский, А.Д.Гарновский. *Журн. неорг. химии*, **39**, 295 (1994)
39. B.I.Kharisov, L.M.Blanco, A.D.Garnovskii, A.S.Burlov, L.I.Kuznetsova, L.V.Korovina, D.A.Garnovskii, T.Dick. *Polyhedron*, **17**, 381 (1998)
40. J.Romero, J.A.Garcia-Vazquez, M.L.Duran, A.Castiñeiras, A.Sousa, A.D.Garnovskii, D.A.Garnovskii. *Acta Chem. Scand.*, **51**, 672 (1997)
41. А.Д.Гарновский, Х.Ромеро, Х.А.Гарсия-Васкес, М.Л.Дуран, А.Кастинейрас, А.Соса, А.С.Бурлов, А.Д.Гарновский. *Координац. химия*, **24**, 392 (1998)
42. A.D.Garnovskii, L.M.Blanco, B.I.Kharisov, D.A.Garnovskii, A.S.Burlov. *J. Coord. Chem.*, **48**, 219 (1999)
43. A.D.Garnovskii, B.I.Kharisov, V.V.Skopenko, L.M.Blanco-Jerez, V.N.Kokozay, A.S.Kuzharov, D.A.Garnovskii, O.Yu.Vasilyeva, A.S.Burlov, V.A.Pavlenko. *Direct Synthesis of Coordination and Organometallic Compounds*. (Eds A.D.Garnovskii, B.I.Kharisov). Elsevier, Amsterdam, 1999
44. А.Д.Гарновский, В.А.Алексеев, А.С.Бурлов, Н.И.Дорохова, О.А.Лукова, В.С.Недзвецкий. *Тезисы докладов XVII Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений*. Ч. 3. Минск, 1990. С. 408
45. А.Д.Гарновский, О.А.Лукова, В.А.Алексеев, В.Н.Комиссаров, В.В.Литвинов, Н.Н.Харабаев. *Журн. неорг. химии*, **37**, 1299 (1992)
46. Р.Я.Олехнович, М.С.Коровов, С.Н.Любченко, Е.В.Сухоленко, Т.А.Рыскина, Л.Е.Ниворожкин, А.П.Олехнович, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **62**, 901 (1992)
47. О.А.Лукова, Т.А.Юсман, В.В.Литвинов, В.Е.Кузнецов, Н.Н.Харабаев, А.Д.Гарновский. *Координац. химия*, **19**, 853 (1993)
48. Л.П.Олехнович, С.Н.Любченко, И.Н.Щербаков, С.В.Курбатов, В.А.Коган. *Росс. хим. журн.*, **40** (4–5), 139 (1996)
49. J.A.Castro, J.E.Vilasanchez, J.Romero, J.A.Garcia-Vazquez, M.L.Duran, A.Sousa, E.E.Castellano, J.Zukerman-Schpector. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **612**, 83 (1992)
50. J.A.Castro, J.Romero, J.A.Garcia-Vazquez, A.Castiñeiras, M.L.Duran, A.Sousa. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **615**, 155 (1992)
51. J.A.Castro, J.Romero, J.A.Garcia-Vazquez, M.L.Duran, A.Sousa, E.E.Castellano, J.Zukerman-Schpector. *Polyhedron*, **11**, 235 (1992)
52. J.A.Castro, J.Romero, J.A.Garcia-Vazquez, A.Sousa, E.E.Castellano, J.Zukerman-Schpector. *Polyhedron*, **12**, 31 (1993)
53. J.A.Castro, J.Romero, J.A.Garcia-Vazquez, A.Castiñeiras, A.Sousa. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 601 (1993)
54. J.A.Castro, J.Romero, J.A.Garcia-Vazquez, A.Sousa, E.E.Castellano, J.Zukerman-Schpector. *J. Coord. Chem.*, **28**, 125 (1993)
55. J.A.Castro, J.Romero, J.A.Garcia-Vazquez, A.Sousa, E.E.Castellano, J.Zukerman-Schpector. *J. Coord. Chem.*, **28**, 165 (1993)
56. А.П.Томилов, И.Н.Черных, Ю.М.Каргин. *Электрохимия элементоорганических соединений. Элементы I, II, III групп Периодической системы и переходные металлы*. Наука, Москва, 1985
57. В.Ю.Кукушкин, Ю.Н.Кукушкин. *Теория и практика синтеза координационных соединений*. Наука, Ленинград, 1990
58. Н.Н.Богдашев, А.Д.Гарновский, В.П.Григорьев, О.А.Осипов. *Изв. Сев.-Кавк. научн. центра высш. шк. Естеств. науки*, (2), 28 (1973)
59. Н.Н.Богдашев, А.Д.Гарновский, О.А.Осипов, В.П.Григорьев, Н.М.Гонтмахер. *Журн. общ. химии*, **46**, 675 (1976)
60. В.В.Скопенко, А.Д.Гарновский, В.Н.Кокозей, А.С.Кужаров, Г.Гохон-Зорилла, А.С.Бурлов, О.Ю.Васильева, В.А.Павленко, Б.И.Харисов, М.Л.Бланко-Херес, Д.А.Гарновский. *Прямой синтез координационных соединений*. Вентури, Киев, 1997
61. J.A.Castro, J.Romero, J.A.Garcia-Vazquez, M.L.Duran, A.Castiñeiras, A.Sousa, D.E.Fenton. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3255 (1990)
62. А.Д.Гарновский, О.А.Осипов, Л.В.Орлова, В.И.Минкин. *Журн. неорг. химии*, **10**, 2821 (1965)
63. А.Д.Гарновский, О.А.Осипов, В.И.Минкин, Л.В.Орлова, Л.И.Кузнецова. *Докл. АН СССР*, **178**, 598 (1968)
64. В.В.Зеленцов, И.К.Сомова, Р.Ш.Куртанидзе, Т.В.Николаева, Ю.В.Ракитин. *Координац. химия*, **6**, 89 (1980)
65. А.Д.Гарновский, А.С.Анцышкшина, Г.Г.Садиков, И.С.Васильченко, Д.А.Гарновский, А.И.Ураев, М.А.Порай-Кошиц. *Журн. неорг. химии*, **40**, 1977 (1995)
66. А.Д.Гарновский, Н.И.Дорохова, В.В.Луков. *Координац. химия*, **19**, 54 (1993)
67. J.A.Castro, J.Romero, J.A.Garcia-Vazquez, A.Masias, A.Sousa, U.Englert. *Polyhedron*, **12**, 1391 (1993)
68. J.A.Castro, J.Romero, J.A.Garcia-Vazquez, A.Castiñeiras, A.Sousa. *Transition Met. Chem.*, **19**, 343 (1994)
69. А.Д.Гарновский, В.А.Коган, О.А.Осипов, С.Г.Кочин, Л.И.Кузнецова, Г.К.Митина. *Журн. общ. химии*, **41**, 1370 (1971)
70. А.Д.Гарновский, О.А.Осипов, Д.Д.Далгатова, А.Н.Симонов, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **34**, 3407 (1964)
71. P.Bhattacharyya, M.L.Loza, J.Parr, A.M.Z.Slavin. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2917 (1999)
72. O.Briel, A.Fehn, K.Polborn, W.Beck. *Polyhedron*, **18**, 225 (1999)
73. D.Chatterjee, S.Mukherjee, A.Mitra. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **154**, 5 (2000)
74. T.Kawamoto, Y.Kushi. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3137 (1992)
75. M.Hossain, S.Ghosh, S.K.Chattopadhyay. *Transition Met. Chem.*, **22**, 497 (1997)
76. F.Fülöp, J.Mattinen, K.Pihlaja. *Tetrahedron*, **46**, 6545 (1990)
77. V.I.Minkin, A.D.Garnovskii, J.Elguero, A.R.Katritzki, O.Denisko. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **76**, 157 (2000)
78. С.Г.Кочин, А.Д.Гарновский, В.А.Коган, О.А.Осипов, Т.Г.Сушко. *Журн. неорг. химии*, **14**, 1428 (1969)
79. T.Kawamoto, Y.Kushi. *Chem. Lett.*, 297 (1992)
80. T.Kawamoto, Y.Kushi. *Chem. Lett.*, 893 (1992)
81. T.Kawamoto, I.Nagasawa, H.Kuma, Y.Kushi. *Inorg. Chem.*, **35**, 2427 (1996)
82. T.Kawamoto, H.Kuma, Y.Kushi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2121 (1996)
83. T.Kawamoto, I.Nagasawa, H.Kuma, Y.Kushi. *Inorg. Chim. Acta*, **265**, 163 (1997)
84. T.Kawamoto, H.Kuma, Y.Kushi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 1599 (1997)

85. T.Kawamoto, H.Kuma, Y.Kushi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 1337 (1998)
86. T.Kawamoto, Y.Kushi. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3022 (2000)
87. A.A.El-Bindari. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **28**, 1743 (1998)
88. L.E.Lindoy, S.E.Livingstone. *Inorg. Chim. Acta*, **1**, 365 (1967)
89. C.-G.Zhang, I.A.Guzci, J.H.Espenson. *Inorg. Chem.*, **40**, 2437 (2001)
90. L.A.Tyler, M.A.Olmstead, P.K.Mascharak. *Inorg. Chem.*, **40**, 5408 (2001)
91. H.Jamadas, Q.Fernando, H.Freiser. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3056 (1964)
92. L.E.Lindoy, D.H.Busch, V.Goedecken. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 683 (1972)
93. P.Karsten, C.Maichle-Mosmer, J.Strale. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623**, 1644 (1997)
94. D.C.Liles, M.McPartlin, P.A.Taskes. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7704 (1977)
95. A.S.Salameh, H.A.Tayim. *Polyhedron*, **2**, 829 (1983)
96. А.Д.Гарновский, Л.С.Минкина, Л.В.Сахашник, В.П.Курбатов, О.А.Осипов. *Журн. общ. химии*, **41**, 1884 (1971)
97. И.Д.Садеков, Г.М.Абакаров, С.Г.Курень, А.Д.Гарновский, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **56**, 2168 (1986)
98. И.Д.Садеков, Г.М.Абакаров, А.А.Шнейдер, С.Г.Курень, А.Г.Старинов, А.Д.Гарновский, В.И.Минкин. *Химия гетероцикл. соединений*, 120 (1989)
99. А.Д.Гарновский, В.П.Курбатов, Г.Н.Липунова, Г.И.Сигейкин. *Координац. химия*, **17**, 1011 (1991)
100. M.F.Lappert, D.-S.Liu. *J. Organomet. Chem.*, **500**, 203 (1995)
101. L.Kakaliou, W.J.Scalon, B.X.Quian, S.W.Balk, M.R.Smith III, D.H.Morty. *Inorg. Chem.*, **38**, 5964 (1999)
102. R.Wollmerhaus, M.Rahim, S.Xin, R.Tomaszewski, N.J.Taylor, S.Collins. *Organometallics*, **19**, 2161 (2000)
103. N.Kuhn, S.Fuhs, M.Steimann. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 359 (2001)
104. S.V.Kryatov, A.Y.Nazarenko, M.B.Smith, E.V.Rybak-Akimova. *Chem. Commun.*, 1174 (2001)
105. W.-K.Kim, M.J.Fevola, L.M.Liable-Sands, A.L.Rheingold, K.H.Theopold. *Organometallics*, **17**, 4541 (1998)
106. P.L.Holland, W.B.Tolman. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7270 (1999)
107. B.Quian, S.W.Baek, M.R.Smith III. *Polyhedron*, **18**, 2405 (1999)
108. M.Cheng, D.M.More, J.J.Reczek, B.M.Chamberlain, E.B.Lobkovsky, G.W.Coates. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 8738 (2001)
109. X.Dai, T.H.Warren. *Chem. Commun.*, 1998 (2001)
110. M.Stender, B.E.Eichler, N.J.Hardman, P.P.Power, J.Prust, M.Noltemeyer, H.W.Roesky. *Inorg. Chem.*, **40**, 2794 (2001)
111. B.A.Jazdzewsky, P.L.Holland, M.Pink, V.G.Young, D.J.E.Spencer, W.B.Tolman. *Inorg. Chem.*, **40**, 6097 (2001)
112. H.Hao, C.Cui, H.W.Roesky, G.Bai, H.-G.Schmidt, M.Noltemeyer. *Chem. Commun.*, 1118 (2001)
113. M.Stender, R.J.Wright, B.E.Eichler, J.Prust, M.M.Olmstead, H.W.Roesky, P.P.Power. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3465 (2001)
114. S.Yokota, Y.Tachi, S.Itoh. *Inorg. Chem.*, **41**, 1342 (2002)
115. D.J.E.Spencer, N.W.Aboelella, A.M.Reynolds, P.L.Holland, W.B.Tolman. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 2108 (2002)
116. U.Fekl, K.I.Goldberg. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 6804 (2002)
117. А.И.Ураев, А.Л.Ниворожкин, В.П.Курбатов, К.А.Лысенко, М.Ю.Антипин, А.Д.Гарновский. *Координац. химия*, **26**, 947 (2000)
118. W.Clegg, S.J.Coles, E.K.Cope, F.S.Mair. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 796 (1998)
119. C.F.Caro, P.B.Hitchcock, M.F.Lappert. *Chem. Commun.*, 1433 (1999)
120. V.C.Gibson, J.A.Segal, A.J.P.White, D.J.Williams. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7120 (2000)
121. P.J.Bailey, C.M.E.Dick, S.Fabre, S.Parsons. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1655 (2000)
122. B.X.Quian, D.L.Ward, M.R.Smith III. *Organometallics*, **17**, 3070 (1998)
123. C.E.Radzewich, I.A.Guzci, R.F.Jordan. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8673 (1999)
124. F.Cosledan, P.B.Hitchcock, M.F.Lappert. *Chem. Commun.*, 705 (1999)
125. P.B.Hitchcock, M.F.Lappert, D.-S.Liu. *J. Organomet. Chem.*, **488**, 241 (1995)
126. L.W.M.Lee, W.E.Piers, M.R.J.Elsegood, W.Clegg, M.Parvez. *Organometallics*, **18**, 2947 (1999)
127. D.Drees, J.Magull. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 814 (1994)
128. D.Drees, J.Magull. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, 948 (1995)
129. P.B.Hitchcock, S.A.Holmes, M.F.Lappert, S.Tian. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2691 (1994)
130. P.B.Hitchcock, M.F.Lappert, D.-S.Liu. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1699 (1994)
131. P.B.Hitchcock, M.F.Lappert, D.-S.Liu. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2637 (1994)
132. M.Rahim, N.J.Taylor, S.Xin, S.Collins. *Organometallics*, **17**, 1315 (1998)
133. B.X.Qian, W.J.Scanlon, M.R.Smith III, D.H.Motry. *Organometallics*, **18**, 1693 (1999)
134. V.C.Gibson, C.Newton, C.Redshaw, G.A.Solan, A.J.P.White, D.J.Williams. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1895 (2001)
135. P.L.Holland, W.B.Tolman. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6331 (2000)
136. P.H.M.Bulzelaar, R.de Gelder, A.W.Gal. *Organometallics*, **17**, 4121 (1998)
137. M.Cheng, E.B.Lobkovsky, G.W.Coates. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 11018 (1998)
138. M.Cheng, A.B.Atygalle, E.B.Lobkovsky, G.W.Coates. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11583 (1999)
139. А.И.Ураев, В.П.Курбатов, Л.С.Тыльченко, А.Л.Ниворожкин, К.А.Лысенко, Х.А.Курданов, М.Ю.Антипин, А.Д.Гарновский. *Докл. АН*, **383**, 71 (2002)
140. А.Д.Гарновский, Т.А.Юсман, Б.М.Красовицкий, О.А.Осипов, Н.Ф.Левченко, Б.М.Болотин, Н.И.Чернова, В.А.Алексеев. *Журн. общ. химии*, **46**, 2706 (1976)
141. А.Д.Гарновский, В.А.Алексеев, В.А.Коган, Б.М.Болотин, О.А.Осипов, Т.А.Юсман, Н.И.Чернова. *Координац. химия*, **3**, 500 (1977)
142. В.А.Алексеев, А.С.Бурлов, Б.М.Болотин, О.А.Лукова, В.С.Недзвецкий, А.Д.Гарновский. *Координац. химия*, **17**, 76 (1991)
143. А.Д.Гарновский, А.С.Бурлов, Т.А.Юсман, В.Г.Залетов. *Координац. химия*, **21**, 62 (1995)
144. J.A.Garcia-Vazquez, J.Romero, M.L.Duran, A.Sousa, A.D.Garnovskii, A.S.Burlov, D.A.Garnovskii. *Polyhedron*, **17**, 1547 (1998)
145. C.Squires, D.J.White, P.A.Tasker, J.Campbell. In *The 34th International Conference on Coordination Chemistry*. Edinburgh, 2000. P. 0616
146. A.laCour, M.Findeisen, K.Hansen, R.Hazell, L.Hennig, C.E.Olsen, L.Pedersen, O.Simonsen. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2045 (1997)
147. А.Д.Гарновский, Л.П.Олехнович, В.А.Алексеев, О.А.Лукова, В.Н.Комиссаров. *Журн. общ. химии*, **60**, 1920 (1990)
148. T.Matsugi, S.Matsui, S.Kojoh, Y.Takagi, Y.Inoui, T.Fuita, N.Kashiwa. *Chem. Lett.*, 566 (2001)
149. M.Green, P.A.Tasker. *J. Chem. Soc. A.*, 2531 (1970)
150. G.Brewer, J.Jasinski, W.Mahany, L.May, S.Prytkov. *Inorg. Chim. Acta*, **232**, 183 (1995)
151. A.L.Nivorozhkin, H.Toftlund, P.L.Jorgensen, L.E.Nivorozhkin. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1215 (1996)
152. P.A.Cameron, V.C.Gibson, C.Redshaw, J.A.Segal, G.A.Solan, A.J.P.White, D.J.Williams. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1472 (2001)
153. D.J.H.Emslie, W.E.Piers, R.McDonald. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 293 (2002)
154. S.Matsui, Y.Tohi, M.Mitani, J.Saito, H.Makio, H.Tanaka, M.Nitabaru, T.Nakato, F.Fujita. *Chem. Lett.*, 1065 (1999)
155. J.Saito, M.Mitani, J.Mohri, S.Ishii, Y.Yoshida, T.Matsugi, S.Kojoh, N.Kashiwa, T.Fujita. *Chem. Lett.*, 576 (2001)
156. M.Mitani, J.-i.Mohri, Y.Yoshida, J.Saito, S.Ishii, K.Tsuru, S.Matsui, R.Furuyama, T.Nakano, H.Tanaka, S.-i.Kojoh, T.Matsugi, N.Kashiwa, T.Fujita. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 3327 (2002)
157. F.E.Kuhn, M.U.Rauch, G.M.Lobmeier, G.R.Artus, W.A.Herrmann. *Chem. Ber.*, **130**, 1427 (1997)
158. B.Nowicka, A.Samotus, J.Szklarzewicz, F.V.Heinemann, H.Kisch. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4009 (1998)
159. M.H.Chisholm, J.C.Gallucci, H.Zhen, J.C.Huffmann. *Inorg. Chem.*, **40**, 5051 (2001)
160. C.Evans, D.Luneau. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 83 (2002)
161. В.А.Брень, Ж.В.Брень. *Координац. химия*, **4**, 1499 (1978)

162. Е.Н.Шепеленко, Л.С.Минкина, С.Г.Кочин, А.В.Хохлов, В.А.Брень, А.Д.Гарновский. *Журн. общ. химии*, **57**, 2342 (1987)
163. В.Н.Икорский, В.И.Овчаренко, К.Э.Вострикова, Н.В.Первухина, Н.В.Подберезская. *Журн. неорг. химии*, **37**, 1177 (1992)
164. К.Э.Вострикова, В.И.Овчаренко, Г.В.Романенко, В.Н.Икорский, Н.В.Подберезская, В.А.Резников, Л.Б.Володарский. *Журн. неорг. химии*, **37**, 1755 (1992)
165. V.I.Ovcharenko, K.E.Vostrikova, A.V.Podoplelov, R.Z.Sagdeev, G.V.Romanenko, V.N.Ikorski. *Polyhedron*, **13**, 2781 (1994)
166. V.I.Ovcharenko, K.E.Vostrikova, A.V.Podoplelov, G.V.Romanenko, V.N.Ikorski, V.A.Reznikov. *Polyhedron*, **16**, 1279 (1997)
167. V.N.Ikorski, V.I.Ovcharenko, Yu.G.Shvedenkov, G.W.Romanenko, S.V.Fokin, R.Z.Sagdeev. *Inorg. Chem.*, **37**, 4360 (1998)
168. А.Б.Будников, В.И.Овчаренко, Н.В.Первухина, В.Н.Икорский, И.А.Григорьев, И.А.Кирилук, Р.Н.Мусин. *Журн. неорг. химии*, **44**, 1131 (1999)
169. V.I.Ovcharenko, V.N.Ikorski, G.V.Romanenko, V.A.Reznikov, L.B.Volodarskii. *Inorg. Chim. Acta*, **187**, 67 (1991)
170. В.И.Овчаренко, С.В.Фокин, Г.В.Романенко, В.Н.Икорский, В.А.Резников, А.В.Подоплелов. *Журн. структ. химии*, **38**, 750 (1997)
171. J.A.Garcia-Vazquez, J.Romero, A.Sousa. *Coord. Chem. Rev.*, **193–195**, 691 (1999)
172. T.Sogo, J.Romero, A.Sousa, A.de Blas, M.L.Duran, E.E.Castellano. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **43**, 611 (1988)
173. L.Sacconi, F.Mani, A.Bencini. In *Comprehensive Coordination Chemistry. Vol. 5*. Pergamon Press, Oxford, 1987. P. 2
174. T.Gupta, M.K.Saha, S.Sen, S.Mitra, A.J.Edwards, W.Clegg. *Polyhedron*, **18**, 197 (1999)
175. P.A.Cameron, V.C.Gibson, C.Redshaw, J.A.Segal, A.J.P.White, D.J.Williams. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 415 (2002)
176. U.Casellato, P.A.Vigato. *Coord. Chem. Rev.*, **23**, 31 (1977)
177. В.А.Коган, В.В.Зеленцов, О.А.Осипов, А.С.Бурлов. *Успехи химии*, **48**, 1208 (1979)
178. M.Melnik. *Coord. Chem. Rev.*, **42**, 259 (1982)
179. L.Z.Flores-Lopez, M.Parra-Hake, R.Somanathan, P.J.Walsh. *Organometallics*, **19**, 2153 (2000)
180. C.R.Rao, A.Sreedhara, P.V.Rao, M.B.Verghese, K.Rissanen, E.Kolehmainen, N.K.Lokanath, M.A.Sridhar, J.C.Prasad. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2383 (1998)
181. J.Skarzевski, E.Ostrychacz, R.Siedlecka. *Tetrahedron: Asymmetry*, **10**, 3457 (1999)
182. В.С.Сергиенко, В.Л.Абраменко, М.А.Порай-Кошиц, А.Д.Гарновский. *Журн. структ. химии*, **31** (5), 45 (1990)
183. J.Liimatainen, A.Lehtonen, R.Sillanpaa. *Polyhedron*, **19**, 1133 (2000)
184. R.L.De, K.Samanta, K.Maiti, E.Keller. *Inorg. Chim. Acta*, **316**, 113 (2001)
185. А.Д.Гарновский, А.Э.Мистрюков, В.А.Брень, В.С.Сергиенко, С.Г.Кочин, И.С.Васильченко, Л.С.Минкина, В.П.Рыбалкин, А.Л.Ниворожкин, М.А.Порай-Кошиц, А.Г.Стариков, О.Г.Элдерт. *Журн. неорг. химии*, **37**, 1513 (1992)
186. А.Д.Гарновский, В.С.Сергиенко, В.А.Брень, И.С.Васильченко, А.Э.Мистрюков, В.П.Рыбалкин, Л.С.Минкина, С.Г.Кочин, М.А.Порай-Кошиц. *Журн. неорг. химии*, **38**, 252 (1993)
187. C.P.Raptopoulou, A.N.Papadopoulos, D.A.Malamatari, E.Ioannidis, G.Moisitis, A.Terzis, D.P.Kessissoglou. *Inorg. Chim. Acta*, **272**, 283 (1998)
188. D.A.Neumayer, J.A.Belot, R.L.Feezel, C.Reedy, C.L.Stern, T.J.Marks. *Inorg. Chem.*, **37**, 5625 (1998)
189. В.В.Зеленцов, К.М.Суворова. *Журн. общ. химии*, **38**, 480 (1968)
190. V.E.Kaasjager, J.van den Broeke, R.K.Henderson, W.J.J.Smeets, A.L.Spek, W.L.Driessen, E.Bouwmann, J.Reedijk. *Inorg. Chim. Acta*, **316**, 99 (2001)
191. В.В.Зеленцов, К.М.Суворова. *Координац. химия*, **25**, 47 (1999)
192. E.Labisbal, J.A.Garcia-Vazquez, J.Romero, A.Sousa, A.Castineiras, C.Maihle-Mossmar, U.Russo. *Inorg. Chim. Acta*, **223**, 87 (1994)
193. P.R.Wei, D.A.Atwood. *Inorg. Chem.*, **37**, 4934 (1998)
194. E.Labisbal, A.de Blas, J.A.Garcia-Vazquez, J.Romero, M.L.Duran, A.Sousa, N.A.Bailey, D.E.Fenton, P.B.Leeson, R.V.Parish. *Polyhedron*, **11**, 227 (1992)
195. C.Pettinari, F.Marchetti, R.Pettinari, D.Martini, A.Drozdzov, S.Troyanov. *Inorg. Chim. Acta*, **325**, 103 (2001)
196. X.Y.Chen, F.J.Femia, J.W.Babich, J.Zubieta. *Inorg. Chim. Acta*, **308**, 80 (2000)
197. X.Y.Chen, F.J.Femia, J.W.Babich, J.Zubieta. *Inorg. Chim. Acta*, **316**, 33 (2001)
198. C.Bolzati, M.Porchia, G.Baldoni, A.Boschi, E.Malago, L.Uccelli. *Inorg. Chim. Acta*, **315**, 205 (2001)
199. M.R.Mauria, M.N.Jayaswal, V.G.Puranik, P.Chakrabarti, S.Gopinathan, G.Gopinathan. *Polyhedron*, **16**, 3977 (1997)
200. E.Labisbal, J.Romero, J.A.Garcia-Vazquez, C.Gomez, A.Sousa. *Polyhedron*, **13**, 1735 (1994)
201. Д.А.Гарновский, А.Соуса, Г.И.Сигейкин, И.С.Васильченко, В.П.Курбатов, А.Д.Гарновский. *Журн. общ. химии*, **66**, 147 (1996)
202. Д.А.Гарновский, А.С.Бурлов, А.Д.Гарновский, И.С.Васильченко, А.Соуса. *Журн. общ. химии*, **66**, 1546 (1996)
203. Д.А.Гарновский, А.Соуса, А.С.Анцышкина, Г.Г.Садиков, И.С.Васильченко, С.Г.Сигейкин, А.С.Бурлов, А.Кастинеирас. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2093 (1996)
204. Д.А.Гарновский, А.С.Анцышкина, Г.Г.Садиков, А.Соуса, А.С.Бурлов, И.С.Васильченко, А.Д.Гарновский. *Журн. неорг. химии*, **43**, 1852 (1998)
205. М.Т.Тошев, В.С.Юсупов, С.О.Саидов, З.Т.Каримов, Х.Б.Дустов, М.М.Каримов, К.Н.Зеленин, Н.А.Парпиев. *Координац. химия*, **18**, 974 (1992)
206. E.Labisbal, J.A.Garcia-Vazquez, A.Macias, J.Romero, A.Sousa, U.Englett, D.E.Fenton. *Inorg. Chim. Acta*, **203**, 67 (1993)
207. M.Bernal, J.A.Garcia-Vazquez, J.Romero, C.Gomez, M.L.Duran, A.Sousa, A.Sousa-Pedrares, D.J.Rose, K.P.Maresca, J.Zubieta. *Inorg. Chim. Acta*, **295**, 39 (1999)
208. B.K.Santra, R.A.N.Reddy, M.Nethaji, A.R.Chakravarty. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3553 (2001)
209. А.С.Бурлов, Д.А.Гарновский, Л.И.Кузнецова, Н.В.Волбушко, О.Ю.Коршунов, О.Т.Асмаев, Б.И.Харисов, Л.М.Бланко, А.Д.Гарновский. *Координац. химия*, **24**, 915 (1998)
210. E.Labisbal, J.Romero, M.L.Duran, J.A.Garcia-Vazquez, A.Sousa, U.Russo, R.Pritchard, M.Renson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 755 (1993)
211. N.M.Atherton, D.E.Fenton, G.J.Hewson, C.H.McLean, R.Bastida, J.Romero, A.Sousa, E.E.Castellano. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1059 (1988)
212. A.Castineiras, J.A.Castro, M.L.Duran, G.J.Newson, C.H.Mc Lean, R.Bastida, A.Sousa, E.E.Castellano. *Polyhedron*, **8**, 2543 (1989)
213. И.С.Васильченко, А.С.Анцышкина, Д.А.Гарновский, Г.Г.Садиков, М.А.Порай-Кошиц, С.Г.Сигейкин, А.Д.Гарновский. *Координац. химия*, **20**, 824 (1994)
214. M.Nath, A.Kumar, S.Vashistha. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **28**, 893 (1999)
215. И.С.Васильченко. Дис. канд. хим. наук. РГУ, Ростов н/Д, 2000
216. И.С.Васильченко, А.С.Анцышкина, А.С.Бурлов, Г.Г.Садиков, А.И.Ураев, А.Л.Ниворожкин, Д.А.Гарновский, В.С.Сергиенко, В.П.Курбатов, О.Ю.Коршунов, А.Д.Гарновский. *Журн. неорг. химии*, **44**, 1278 (1999)
217. О.Ю.Коршунов, А.И.Ураев, И.Н.Щербаков, И.А.Антонова, В.П.Курбатов, А.Д.Гарновский. *Журн. неорг. химии*, **45**, 1491 (2000)
218. D.A.Atwood, M.J.Harvey. *Chem. Rev.*, **101**, 37 (2001)
219. S.J.Dzuga, V.L.Goedken. *Inorg. Chem.*, **25**, 2858 (1986)
220. P.L.Gurian, L.K.Cheatham, J.W.Ziller, A.R.J.Barron. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1449 (1991)
221. I.Taden, H.-C.Kang, W.Massa, J.Okuda. *J. Organomet. Chem.*, **540**, 189 (1997)
222. Y.-Z.Shen, Y.Pan, L.-Y.Wang, G.Dong, X.-P.Jin, X.-Y.Huang, H.Hu. *J. Organomet. Chem.*, **590**, 242 (1999)
223. M.S.Hill, D.A.Atwood. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 67 (1998)
224. R.Anwander, T.Priemeier, O.Runte. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1385 (1996)
225. D.A.Atwood, J.A.Jegier, D.Rutherford. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 2093 (1997)
226. D.K.Dey, M.K.Saha, M.K.Das, N.Bhartiya, R.K.Bansal, G.Rosair, S.Mitra. *Polyhedron*, **18**, 2687 (1999)
227. S.J.Coles, M.B.Hursthouse, D.G.Kelly, A.J.Toner. *Polyhedron*, **19**, 177 (2000)

228. M.Bermejo, M.Fondo, A.Garcia-Deibe, M.Rey, J.Sanmartin, A.Sousa, M.Watkinson, C.A.McAuliffe, R.C.Pritchard. *Polyhedron*, **15**, 4185 (1996)
229. R.I.Kurshy, M.H.Khan, S.H.R.Abdi, P.Iyer, A.K.Bhatt. *J. Mol. Catal., A: Chem.*, **120**, 101 (1997)
230. J.du Bois, S.Graig, S.Tomooka, J.Hong, E.M.Carreira. *Acc. Chem. Res.*, **30**, 364 (1997)
231. A.Vogt, S.Wolowiec, R.L.Prasad, A.Gupta, J.Skarzewski. *Polyhedron*, **17**, 1231 (1998)
232. D.T.Rosa, V.G.Young, D.Coucovanis. *Inorg. Chem.*, **37**, 5042 (1998)
233. J.F.Larrow, E.N.Jacobsen. *Org. Synth.*, **75**, 1 (1997)
234. J.F.Larrow, E.Roberts, T.R.Verhoeven, K.M.Ryan, C.H.Senanayake, P.J.Reider, E.N.Jacobsen. *Org. Synth.*, **76**, 46 (1998)
235. M.Maneiro, M.R.Bermejo, A.Sousa, M.Fondo, A.M.Gonzales, A.Sousa-Pedraes, C.M.McAuliffe. *Polyhedron*, **19**, 47 (2000)
236. A.Haikarainen, J.Sipilä, P.Pietikäinen, A.Pajunen, P.Matikainen. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 991 (2001)
237. A.Star, I.Goldberg, B.Fuchs. *J. Organomet. Chem.*, **630**, 67 (2001)
238. K.Nakajima, M.Kojima, M.Tsachimoto, Y.Yoshikawa, J.Fujita. *Chem. Lett.*, 1593 (1994)
239. G.R.Haas, J.W.Kolis. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 5923 (1998)
240. R.L.Paddock, S.B.T.Nguyen. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11498 (2001)
241. S.M.Malinak, D.T.Rosa, D.Coucovanis. *Inorg. Chem.*, **37**, 1175 (1998)
242. I.M.Saez, G.H.Mehl, E.Sinn, P.Styring. *J. Organomet. Chem.*, **551**, 299 (1998)
243. R.I.Kureshy, N.N.Khan, S.H.R.Abdi. *Tetrahedron: Asymmetry*, **4**, 1693 (1993)
244. R.I.Kureshy, S.H.R.Abdi. *J. Mol. Catal., A: Chem.*, **96**, 117 (1995)
245. R.I.Kureshy, M.H.Khan, S.H.R.Abdi, A.K.Bhatt. *J. Mol. Catal., A: Chem.*, **110**, 33 (1996)
246. G.Dyker, B.Holzer, G.Henkel. *Tetrahedron: Asymmetry*, **10**, 3297 (1999)
247. T.-W.Wong, T.C.Lau, W.-T.Wong. *Inorg. Chem.*, **38**, 6181 (1999)
248. J.J.Stephanos, L.M.Jackson, A.W.Addison. *J. Inorg. Biochem.*, **73**, 137 (1999)
249. A.A.Khandar, K.Nejati. *Polyhedron*, **19**, 607 (2000)
250. S.Akine, T.Taniguchi, T.Nabeshima. *Chem. Lett.*, 682 (2001)
251. A.L.Singer, D.A.Atkwood. *Inorg. Chim. Acta*, **277**, 157 (1998)
252. G.Morris, H.Zhou, C.L.Stern, S.T.Nguyen. *Inorg. Chem.*, **40**, 3222 (2001)
253. S.I.Arshankov, A.L.Pozniak. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **481**, 201 (1981)
254. S.A.Serron, C.M.Haar, S.P.Nolan, L.Brammer. *Organometallics*, **16**, 5120 (1997)
255. P.Viswanathamurti, K.Natarajan. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **28**, 437 (1998)
256. F.Mevellec, S.Collet, D.Deniaud, A.Reliquet, J.-C.Meslin. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 3128 (2001)
257. A.Basak, K.R.Rudha. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 7231 (2000)
258. И.С.Васильченко, С.Г.Кочин, В.А.Анисимова, Л.И.Хмельницкий, А.Д.Гарновский. *Химия гетероцикл. соединений*, 666 (1986)
259. И.С.Васильченко, В.В.Кузьменко, В.Г.Залетов, К.М.Индричан, А.Д.Гарновский. *Координац. химия*, **15**, 1615 (1989)
260. A.Shafir, D.Fiedler, J.Arnold. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 555 (2002)
261. U.Casellato, S.Tamburini, P.Tomasin, P.A.Vigato. *Inorg. Chim. Acta*, **262**, 117 (1997)
262. N.Brianese, U.Casellato, S.Tamburini, P.Tomasin, P.A.Vigato. *Inorg. Chim. Acta*, **272**, 235 (1998)
263. J.Sanmartin, M.R.Bermejo, A.M.Garcia-Deibe, M.Maneiro, C.Lage, J.Costa-Filho. *Polyhedron*, **19**, 185 (2000)
264. A.Erxleben, D.Schumacher. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3039 (2001)
265. E.Hoyer, B.Lorenz. *Z. Chem.*, **8**, 28 (1968)
266. Л.П.Олехнович, В.П.Курбатов, О.А.Осипов, Л.С.Минкина, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **38**, 2593 (1968)
267. А.Л.Ниворожкин, А.И.Ураев, А.С.Бурлов, А.Д.Гарновский. *Росс. хим. журн.*, **40** (4–5), 162 (1996)
268. А.Д.Гарновский, Н.В.Гэрбэлэу, С.Г.Кочин, В.Б.Арион, Л.С.Минкина, К.М.Индричан, И.С.Васильченко, М.Д.Ревенко, Л.Е.Константиновский. *Докл. АН СССР*, **306**, 872 (1989)
269. А.Е.Мистрыков, И.С.Васильченко, В.С.Сергиенко, А.Л.Ниворожкин, С.Г.Кочин, М.А.Порай-Кошиц, Л.Е.Ниворожкин, А.Д.Гарновский. *Mendeleev Commun.*, 301 (1992)
270. И.С.Васильченко, А.Э.Мистрыков, С.Г.Кочин, В.С.Сергиенко, М.А.Порай-Кошиц, А.Д.Гарновский. *Журн. неорг. химии*, **37**, 1047 (1992)
271. А.Д.Гарновский, А.Е.Мистрыков, С.Г.Кочин, В.С.Сергиенко, И.С.Васильченко, М.А.Порай-Кошиц. *Mendeleev Commun.*, 110 (1991)
272. А.Д.Гарновский, Н.В.Гэрбэлэу, С.Г.Кочин, Л.С.Минкина, И.С.Васильченко, В.Б.Арион, К.М.Индричан. *Координац. химия*, **15**, 1330 (1989)
273. Л.Е.Ниворожкин, В.П.Курбатов, Л.С.Минкина, М.С.Коробов, Л.П.Олехнович, О.А.Осипов, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **41**, 2726 (1971)
274. P.J.Marini, K.S.Murray, B.O.West. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 143 (1983)
275. K.Badyal, W.R.McWhinnie, T.A.Hammar, H.Chen. *Organometallics*, **16**, 3194 (1997)
276. E.Bowman, R.K.Henderson, J.Reedijk, N.Veldman, A.L.Spek. *Inorg. Chim. Acta*, **287**, 105 (1999)
277. G.D.Fallon, B.M.Gatehouse. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1344 (1975)
278. А.Д.Гарновский, С.Г.Кочин. *Журн. общ. химии*, **65**, 829 (1995)
279. Н.В.Гэрбэлэу. *Реакции на матрицах*. Штиинца, Кишинев, 1980
280. N.Coswami, D.M.Eichorn. *Inorg. Chem.*, **38**, 4329 (1999)
281. A.Christensen, H.S.Jensen, V.McKee, C.J.McKenzie, M.Munch. *Inorg. Chem.*, **36**, 6080 (1997)
282. S.Brooker. *Coord. Chem. Rev.*, **222**, 33 (2001)
283. В.И.Минкин, Л.Е.Ниворожкин, Л.Е.Константиновский. *Координац. химия*, **3**, 174 (1977)
284. М.С.Коробов, Г.С.Бородкин, Л.Е.Ниворожкин, В.И.Минкин. *Докл. АН СССР*, **309**, 366 (1989)
285. В.И.Минкин, Л.Е.Ниворожкин, М.С.Коробов. *Успехи химии*, **63**, 303 (1994)
286. В.И.Минкин, Л.Е.Ниворожкин. *Росс. хим. журн.*, **40** (4–5), 12 (1996)
287. Я.Л.Гольдфарб, С.А.Озолин, В.П.Литвинов. *Журн. общ. химии*, **37**, 2220 (1967)
288. А.Д.Гарновский, В.П.Курбатов, Б.А.Порай-Кошиц, О.А.Осипов, Л.Я.Квитко, Л.С.Минкина, Е.М.Софьина, А.Ф.Солошко-Дорошенко. *Журн. общ. химии*, **40**, 2338 (1970)
289. О.А.Осипов, Л.С.Минкина, А.Д.Гарновский, В.П.Курбатов, Е.М.Софьина. *Журн. общ. химии*, **42**, 926 (1972)
290. Л.Е.Ниворожкин, Л.Е.Константиновский, В.И.Минкин, О.А.Осипов, А.Д.Гарновский, В.П.Курбатов, И.Я.Квитко. *Журн. неорг. химии*, **20**, 3012 (1975)
291. N.Malhotra, H.Toftlund, D.Bojesen, J.Becher. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1349 (1989)
292. A.S.Antsyshkina, M.A.Poraj-Koshitz, A.L.Nivorozhkin, I.S.Vasil'chenko, L.E.Nivorozhkin, A.D.Garnovskii. *Inorg. Chim. Acta*, **180**, 151 (1991)
293. А.С.Анцышкіна, М.А.Порай-Кошиц, А.Л.Ниворожкин, Л.Е.Ниворожкин, В.Н.Острякова, А.Д.Гарновский. *Журн. неорг. химии*, **35**, 154 (1991)
294. А.С.Анцышкіна, М.А.Порай-Кошиц, И.С.Васильченко, А.Л.Ниворожкин, А.Д.Гарновский. *Докл. АН*, **330**, 54 (1993)
295. S.Mandal, G.Das, R.Singh, R.Shukla, P.K.Bharadwaj. *Coord. Chem. Rev.*, **160**, 191 (1997)
296. А.Л.Ниворожкин, Л.Е.Константиновский, Л.Е.Ниворожкин, В.И.Минкин, Т.Г.Тахиров, О.А.Дьяченко, Д.Б.Тагиев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 327 (1990)
297. B.Adhikari, O.P.Anderson, A.la Cour, R.Hazell, S.M.Miller, C.E.Olsen, H.Toftlund. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4539 (1997)
298. A.L.Nivorozhkin, A.I.Uraev, G.I.Bondarenko, A.S.Antsyshkina, V.P.Kurbatov, A.D.Garnovskii, C.I.Turte, N.D.Brashoveanu. *Chem. Commun.*, 1711 (1997)
299. А.И.Ураев, А.Л.Ниворожкин, А.С.Анцышкіна, О.Ю.Коршунов, И.Г.Бондаренко, И.С.Васильченко, В.П.Курбатов, А.Д.Гарновский. *Докл. АН*, **356**, 212 (1997)

300. А.И.Ураев, В.П.Курбатов, А.Д.Гарновский. *Координац. химия*, **23**, 159 (1997)
301. А.И.Ураев, А.Л.Ниворожкин, О.Ю.Коршунов, Г.И.Бондаренко, И.С.Васильченко, В.П.Курбатов, В.Г.Власенко, А.Т.Шуваев, А.Д.Гарновский. *Координац. химия*, **25**, 79 (1999)
302. S.Knoblach, R.Benedix, M.Ecke, T.Gelbrich, J.Sieler, R.Somoza, H.Hennig. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1393 (1999)
303. А.И.Ураев, А.Л.Ниворожкин, Г.И.Бондаренко, К.А.Лысенко, О.Ю.Коршунов, В.Г.Власенко, А.Т.Шуваев, В.П.Курбатов, М.Ю.Антипин, А.Д.Гарновский. *Докл. АН*, **367**, 67 (1999)
304. А.И.Ураев, А.Л.Ниворожкин, Г.И.Бондаренко, К.А.Лысенко, О.Ю.Коршунов, В.Г.Власенко, А.Т.Лысенко, В.П.Курбатов, М.Ю.Антипин, А.Д.Гарновский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1892 (2000)
305. В.А.Варнек, Л.Н.Мазалов, А.И.Ураев, А.Л.Ниворожкин, А.Д.Гарновский. *Журн. структ. химии*, **41**, 427 (2000)
306. A.I.Uraev, V.G.Vlasenko, B.I.Kharisov, L.M.Blanco, A.T.Shuvaev, I.S.Vasil'chenko, A.D.Garnovskii, N.V.Elizondo. *Polyhedron*, **19**, 2361 (2000)
307. A.I.Uraev, A.L.Nivorozhkin, T.S.Tylchenko, V.P.Kurbatov, K.A.Lysenko, M.Yu.Antipin, V.G.Vlasenko, A.D.Garnovskii. In *New Approaches in Coordination and Organometallic Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Nizhny Novgorod, 2002. P. 183
308. А.Д.Гарновский, С.Г.Кочин, Л.С.Минкина, И.С.Васильченко, Л.Е.Константиновский. *Координац. химия*, **15**, 258 (1989)
309. Т.Г.Тахиров, О.А.Дьяченко, Д.Б.Тагиев, А.Л.Ниворожкин, Л.Е.Ниворожкин, В.И.Минкин. *Координац. химия*, **17**, 505 (1991)
310. M.Gullotti, L.Casella, A.Pintar, E.Suardi, P.Zanello, S.Mangani. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1979 (1989)
311. A.L.Nivorozhkin, L.E.Nivorozhkin, L.E.Konstantinovskiy, V.I.Minkin. *Mendeleev Commun.*, 78 (1991)
312. О.А.Дьяченко, Л.О.Атовмян, С.М.Алдошин, В.А.Коган, С.Г.Кочин, О.А.Осипов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2130 (1975)
313. Э.А.Гилинская, М.А.Порай-Кошиц. В кн. *Кристаллохимия. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1970. С. 5
314. И.Д.Самусь, Г.Г.Таран, М.Д.Мазис, Ф.И.Фунг, В.И.Цапков, М.С.Попов, Н.М.Самусь. *Координац. химия*, **20**, 123 (1994)
315. Y.Elernan, M.Kabak, M.N.Tahir. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **52**, 1154 (1996)
316. Y.Elernan, M.Kabak, M.N.Tahir. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **52**, 2434 (1996)
317. F.Cecconi, E.Chinea, C.A.Chilardi, S.Midollini, A.Orlandini. *Inorg. Chim. Acta*, **260**, 77 (1997)
318. M.Kabak, A.Ermali, E.Kavlakoglu, Y.Elernan, T.N.Durlu. *Acta Cryst., Sect. C*, **55**, 1650 (1999)
319. Z.-M.Chieu, T.-W.Wong, W.-L.Man, W.-T.Wong, S.-M.Peng, T.-C.Lau. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 12720 (2001)
320. Н.Н.Харабаев. *Координац. химия*, **17**, 579 (1991)
321. В.А.Коган, О.А.Осипов, А.Д.Гарновский. *Журн. неорг. химии*, **9**, 494 (1964)
322. А.Д.Гарновский. *Координац. химия*, **18**, 675 (1992)
323. А.Д.Гарновский, Д.А.Гарновский, А.С.Бурлов, И.С.Васильченко. *Росс. хим. журн.*, **40** (4–5), 19 (1996)
324. А.Д.Гарновский. *Координац. химия*, **24**, 215 (1998)
325. В.А.Коган, О.А.Осипов, В.И.Минкин, В.П.Соколов. *Журн. неорг. химии*, **10**, 83 (1965)
326. В.С.Сергиенко, А.Э.Мистрюков, В.В.Литвинов, М.И.Княжанский, А.Д.Гарновский, М.А.Порай-Кошиц. *Координац. химия*, **16**, 168 (1990)
327. J.T.Bullock, M.F.C.Ladd, D.C.Povey, H.-A.Tajmir-Rajmir. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **35**, 2013 (1979)
328. S.J.Coles, M.B.Hurthouse, D.G.Kelly, A.J.Toner, N.M.Walker. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3489 (1998)
329. N.S.Biradar, V.N.Kulkarni. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 3781 (1971)
330. K.Yamanouchi, S.Yamada. *Inorg. Chim. Acta*, **11**, 223 (1974)
331. А.Е.Андронов, Ю.Н.Кукушкин, Ю.В.Мурашкин. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **19**, 1479 (1976)
332. M.A.Torzilli, S.Colquhoun, D.Doucet, R.H.Beer. *Polyhedron*, **21**, 697 (2002)
333. К.В.Астахов, И.Е.Букулов. *Журн. неорг. химии*, **7**, 2082 (1962)
334. J.K.Eberhardt, R.Frolich, S.Venne-Dunker, E.-U.Wurthwein. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1739 (2000)
335. В.Л.Абраменко, А.Д.Гарновский. *Координац. химия*, **14**, 783 (1988)
336. Л.И.Кузнецова, А.Д.Гарновский, О.А.Осипов, Ю.В.Колодяжный, Н.Н.Вирановская. *Журн. общ. химии*, **42**, 566 (1972)
337. Л.И.Кузнецова, А.С.Бурлов, Н.В.Волбушко, О.Ю.Коршунов, В.Г.Залетов, А.Д.Гарновский. *Журн. общ. химии*, **68**, 1338 (1998)
338. A.S.Burlov, B.I.Kharisov, L.M.Blanco, L.I.Kuznetsova, D.A.Garnovski, N.V.Volbushko, A.D.Garnovskii. *Rev. Soc. Quim. Mexico*, **43**, 143 (1999)
339. L.Randaccio. *J. Organomet. Chem.*, **55**, C58 (1973)
340. M.F.Richardson, P.W.R.Corfield, D.E.Sands, R.E.Sievers. *Inorg. Chem.*, **9**, 1632 (1970)
341. В.С.Сергиенко, А.Д.Гарновский, М.А.Порай-Кошиц, В.Л.Абраменко. *Координац. химия*, **11**, 1407 (1985)
342. В.С.Сергиенко, А.Д.Гарновский, В.Л.Абраменко, М.А.Порай-Кошиц. *Координац. химия*, **13**, 1695 (1987)
343. N.Bresciani Pahor, L.Randaccio, E.Libertini. *Inorg. Chim. Acta*, **45**, L11 (1980)
344. F.A.Bottino, E.Libertini, O.Pugliesi, A.Recca. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 1725 (1979)
345. А.Д.Гарновский. *Укр. хим. журн.*, **65** (5), 27 (1999)
346. В.К.Бельский, В.В.Зеленцов, Т.Б.Николаева. *Координац. химия*, **15**, 1088 (1989)
347. T.Kawamoto, Y.Kuchi. *Chem. Lett.*, 1057 (1992)
348. А.Д.Гарновский, С.Г.Кочин, И.С.Васильченко, Л.С.Минкина, А.Э.Мистрюков, В.С.Сергиенко, М.А.Порай-Кошиц. *Журн. общ. химии*, **59**, 2797 (1989)
349. P.Bhattacharyya, J.Parr, A.T.Ross, A.M.Z.Slawin. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3149 (1998)
350. А.С.Бурлов, А.С.Анцышкина, Х.Ромеро, Д.А.Гарновский, А.Гарсия-Васкес, А.Соуса, А.Д.Гарновский. *Журн. неорг. химии*, **40**, 1480 (1995)
351. A.D.Garnovskii, A.S.Burlov, D.A.Garnovskii, I.S.Vasil'shenko, A.S.Antsyshkina, G.G.Sadikov, A.Sousa, J.A.Garcia-Vazquez, J.Romero, M.L.Duran, A.Sousa-Pedraes, C.Gomez. *Polyhedron*, **18**, 863 (1999)
352. А.С.Анцышкина, Г.Г.Садиков, А.С.Бурлов, Е.Л.Королева, Д.А.Гарновский, И.С.Васильченко, В.С.Сергиенко, А.Д.Гарновский. *Координац. химия*, **26**, 779 (2000)
353. А.С.Анцышкина, Г.Г.Садиков, А.С.Бурлов, И.С.Васильченко, А.Д.Гарновский, В.С.Сергиенко. *Журн. неорг. химии*, **45**, 1811 (2000)
354. M.A.van Aelstyn, T.S.Keizer, D.L.Klopotek, S.Liu, M.A.Munoz-Hernandez, P.Wei, D.A.Atwood. *Organometallics*, **19**, 1796 (2000)
355. R.Hernandez-Molina, A.Mederos, P.Gili, S.Dominguez, F.Lloret, J.Cano, M.Julve, C.Ruiz-Perez, X.Solans. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4327 (1997)
356. M.K.Chandra Babu, B.U.Nair, T.Ramasami, M.Yamasaki, T.Shibachara. *Chem. Lett.*, 975 (1997)
357. R.D.Archer, H.-Y.Chen, L.C.Thompson. *Inorg. Chem.*, **37**, 2089 (1998)
358. S.J.Coles, M.B.Hurthouse, D.G.Kelly, A.J.Toner, N.M.Walker. *J. Organomet. Chem.*, **580**, 304 (1999)
359. S.Liu, M.-A.Munoz-Hernandez, P.Wei, D.A.Atwood. *J. Mol. Struct.*, **550–551**, 467 (2000)
360. O.Atakol, H.Nazir, M.Aksu, F.Erkan, B.Cicek. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **30**, 709 (2000)
361. L.A.Dakin, P.C.Ong, J.I.Panek, R.J.Staples, P.Stavropoulos. *Organometallics*, **19**, 2896 (2000)
362. M.Vazquez, M.R.Bermejo, M.Fondo, A.M.Gonzalez, J.Mahia, L.Sorag, D.Gatteschi. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1863 (2001)
363. B.Chiari, A.Cinit, O.Crispu, F.Demartin, A.Pasini, O.Piovesana. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3611 (2001)
364. F.Demirchan, F.Sarikahia, Y.Sarikahia. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **29**, 1231 (1999)
365. N.Yoshida, K.Ishikawa. *Chem. Commun.*, 1091 (1997)
366. N.Yoshida, H.Oshio, T.Ito. *Chem. Commun.*, 63 (1998)
367. H.Ohta, K.Harada, K.Irie, S.Kashino, T.Kambe, G.Sakane, T.Shibahara, S.Takamizawa, W.Mori, M.Nonoyama, M.Hirotsu, M.Kojima. *Chem. Lett.*, 842 (2001)
368. W.J.Ewans, C.H.Fujimoto, J.W.Ziller. *Chem. Commun.*, 311 (1999)
369. M.Mazzanti, J.-M.Rosset, C.Florani, A.Chiesi-Villa, C.Guatini. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 953 (1989)

370. E.Gallo, E.Solari, F.Franceschi, C.Floriani, A.Chiesi-Villa, C.Rizzoli. *Inorg. Chem.*, **34**, 2495 (1995)
371. Y.N.Belokon', S.Caveda-Cepas, B.Green, N.S.Ikonnikov, V.N.Khrustalev, V.S.Larichev, M.A.Moscalenko, M.North, C.Orizu, V.I.Tararov, M.Tasinazzo, G.I.Timofeeva, L.W.Yashkina. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3968 (1999)
372. M.Tsushimoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 2101 (2001)
373. F.Franceschi, E.Gallo, E.Solari, C.Floriani, A.Chiesi-Villa, C.Rizzoli, N.Re, A.Sgamelloti. *Chem. Eur. J.*, **2**, 1466 (1996)
374. H.Torayama, H.Asada, M.Fujiwara, T.Matsushita. *Polyhedron*, **17**, 3859 (1998)
375. E.M.Opozda, E.Sledziewska, W.Lasocha, K.Goubitz, H.Shenk. *Polyhedron*, 281 (1998)
376. R.Moors, F.Vogtle. *Chem. Ber.*, **126**, 2133 (1993)
377. H.-F.Chow, T.K.K.Mong, F.Nongrum, C.Wan. *Tetrahedron*, **54**, 8543 (1998)
378. В.А.Коган, В.П.Соколов, С.Г.Кочин. *Журн. общ. химии*, **36**, 1857 (1966)
379. В.Т.Панюшкин, В.П.Курбатов, А.Д.Гарновский, О.А.Осипов, В.И.Минкин, К.Н.Коваленко. *Журн. неорг. химии*, **12**, 819 (1967)
380. S.J.Gruber, C.M.Harris, E.Sinn. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **3**, 495 (1967)
381. E.Sinn, C.M.Harris. *Coord. Chem. Rev.*, **4**, 391 (1969)
382. D.Cunningham, P.McArdl, M.Mitchell, N.N.Chonchubhair, M.O'Gara, F.Franceschi, C.Florian. *Inorg. Chem.*, **39**, 1639 (2000)
383. Y.D.Y.L.Getzler, V.Mahadevan, E.B.Lobkovsky, G.W.Coates. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1174 (2002)
384. I.E.Uflyand, V.P.Kurbatov, A.D.Pomogailo. *Transition Met. Chem.*, **17**, 501 (1992)
385. D.Agustin, G.Rima, H.Gornitzka, J.Barrau. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 693 (2000)
386. I.Ramade, O.Kahn, Y.Jeannin, F.Robert. *Inorg. Chem.*, **36**, 930 (1997)
387. A.Gleizes, M.Julve, N.Kuzmina, A.Alikhanyan, F.Lloret, I.Malkeroval, J.L.Sanz, F.Seconcq. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1169 (1998)
388. А.С.Алиханян, И.П.Малкерова, И.П.Кузьмина, А.Г.Глейз, М.Хульве, Г.Л.Санз, И.Л.Еременко. *Журн. неорг. химии*, **44**, 969 (1999)
389. И.П.Кузьмина, А.Ю.Рогачев, Ф.М.Спиридонов, Е.М.Дедловская, В.А.Кецко, А.Г.Глейз, Дж.Баттистон. *Журн. неорг. химии*, **45**, 1468 (2000)
390. М.В.Рязанов, С.И.Троянов, И.П.Малкерова, А.С.Алиханян, И.П.Кузьмина. *Журн. неорг. химии*, **46**, 256 (2001)
391. И.П.Кузьмина, Н.В.Рязанов, В.А.Кецко, А.Г.Глейз. *Журн. неорг. химии*, **47**, 30 (2002)
392. F.C.J.M.van Veggel, M.Bos, S.Harkema, W.Verboom, D.N.Reinhoudt. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **28**, 746 (1989)
393. F.C.J.M.van Veggel, W.Verboom, D.N.Reinhoudt. *Chem. Rev.*, **94**, 279 (1994)
394. Y.Maeda, M.Suzuki, S.Hirose, S.Hayami, T.Oniki, S.Sugihara. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 2837 (1998)
395. В.А.Коган, А.Н.Морозов. *Росс. хим. журн.*, **40** (4–5), 91 (1996)
396. J.W.Yang, L.C.Xiu, H.L.Yuan, Z.Y.Han, A.M.Xi. *J. Organomet. Chem.*, **543**, 63 (1997)
397. C.D.Hall, N.Sachsinger, S.C.Nyburg, J.W.Steed. *J. Organomet. Chem.*, **561**, 209 (1998)
398. А.И.Ураев, А.Д.Гарновский. *Журн. общ. химии*, **66**, 1025 (1996)
399. А.И.Ураев, А.Л.Нивороzhкин, А.С.Френкел, А.С.Антсышклина, М.А.Порай-Кoshitz, Л.Е.Константиновский, Г.К.-И.Магомедов, А.Д.Гарновский. *J. Organomet. Chem.*, **368**, 303 (1989)
400. D.E.Wheeler, N.W.Baetz, G.N.Holder, S.T.Hill, S.Milos, K.A.Luczak. *Inorg. Chim. Acta*, **328**, 210 (2002)
401. S.K.Sahni, J.Reedijk. *Coord. Chem. Rev.*, **59**, 1 (1984)
402. А.Д.Помогайло, И.Е.Уфлянд. *Координац. химия*, **14**, 147 (1988)
403. И.Е.Уфлянд, А.Д.Помогайло. *Успехи химии*, **60**, 1532 (1991)
404. I.E.Uflyand, A.D.Pomogailo. *J. Coord. Chem.*, **24**, 183 (1991)
405. А.Д.Помогайло, И.Е.Уфлянд. *Росс. хим. журн.*, **40** (4–5), 55 (1996)
406. E.A.Soto Bustamante, Y.H.Galyametdinov, K.Greiesar, E.Schumacher, W.Haase. *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 1337 (1998)
407. M.Biswar, A.Mukherjee. *Adv. Polym. Sci.*, **115**, 91 (1993)
408. N.Chantarasiri, T.Tuntulani, P.Tongraung, R.Seangprasertkit-Magee, W.Wannarong. *Eur. Polym. J.*, **36**, 695 (2000)
409. N.Chantarasiri, T.Tuntulani, N.Chanma. *Eur. Polym. J.*, **36**, 889 (2000)
410. J.L.Reddinger, J.R.Reynolds. *Macromolecules*, **30**, 673 (1997)
411. J.L.Reddinger, J.R.Reynolds. *Chem. Mater.*, **10**, 1236 (1998)
412. W.H.Xie, M.J.Heeg, P.G.Wang. *Inorg. Chem.*, **38**, 2541 (1999)
413. H.Nishide, H.Hizuma, E.Tsushida, J.Mc Breen. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 1123 (1999)
414. J.A.Cronin, S.M.Palmer, R.D.Archer. *Inorg. Chim. Acta*, **251**, 81 (1996)
415. V.C.Gibson, C.Newton, C.Redshaw, A.G.Solan, A.J.P.White, D.J.Williams. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 827 (1999)
416. P.A.Cameron, V.C.Gibson, D.J.Irvine. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 2141 (2000)
417. D.J.Darensbourg, J.A.C.Yarbrough. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 6335 (2002)
418. И.Е.Уфлянд. Дис. д-ра хим. наук. РГУ, Ростов н/Д, 1995
419. M.Sakamoto, K.Manseki, H.Okawa. *Coord. Chem. Rev.*, **219–221**, 379 (2001)
420. В.И.Овчаренко, Р.З.Сагдеев. *Успехи химии*, **68**, 381 (1999)
421. S.A.Hadson, P.M.Maitlis. *Chem. Rev.*, **93**, 861 (1993)
422. О.Н.Кадкин, Ю.Г.Галаметдинов, А.И.Рахматуллин, В.Ю.Маврин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 381 (1999)
423. A.Bacilieri, U.Caruso, B.Panunzi, A.Roviello, A.Sirigu. *Polymer*, **41**, 6423 (2000)
424. E.I.Solomon, M.J.Baldwin, M.D.Lowery. *Chem. Rev.*, **92**, 521 (1992)
425. A.G.Blackman, W.B.Tolman. *Struct. Bonding (Berlin)*, **97**, 179 (2000)

EFFICIENT DESIGN OF COORDINATION COMPOUNDS OF METALS WITH AZOMETHINIC LIGANDS

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

Institute of Physical and Organic Chemistry, Rostov State University

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

Data on the modern state of coordination chemistry of chelating azomethinic systems — *o*-amino-(hydroxy)azomethines, β -aminovinyl ketones, β -aminovinylimines, their sulfur- and seleno-containing analogues are summarised. It was shown that fine structure variation of azomethine ligands allows targeted synthesis of chelate and molecular mono-, di- and polynuclear, homo- and heterometallic structures.

Bibliography — 425 references.

Received 30th September 2002