

УДК 541.49

Металлокомплексы β-дикетонных производных

А. Д. Гарновский, И. Е. Уфлянд, И. С. Васильченко, А. И. Ураев,
А. С. Бурлов, А. В. Бичеров, Е. Л. Анпилова, О. Ю. Коршунов

АЛЕКСАНДР ДМИТРИЕВИЧ ГАРНОВСКИЙ — действительный член Российской академии естественных наук (РАЕН), доктор химических наук, профессор, заведующий отделом химии координационных соединений (ХКС) НИИ физической и органической химии Ростовского государственного университета (НИИ ФОХ РГУ), лауреат Государственной премии СССР и премии им. Л.А. Чугаева РАН, заслуженный деятель науки РФ, член редколлегии «Journal of Coordination chemistry». Область научных интересов: координационная химия — рациональный дизайн, синтез и исследование строения лигандов и металлокомплексов, конкурентная координация амбидентатных лигандных систем.

ИГОРЬ ЕФИМОВИЧ УФЛЯНД — член-корреспондент РАЕН, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии Ростовского государственного педагогического университета. Область научных интересов: координационная химия — синтез и исследование строения полимерных металлокомплексов.

ИГОРЬ СТАНИСЛАВОВИЧ ВАСИЛЬЧЕНКО — кандидат химических наук, научный сотрудник отдела ХКС НИИ ФОХ РГУ. Область научных интересов: координационная химия — направленный подбор и синтез конкурентно реагирующих лигандов и их координационных соединений.

АЛИ ИСХАКОВИЧ УРАЕВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела ХКС НИИ ФОХ РГУ. Область научных интересов: создание биомиметических моделей негемовых металлопротеинов на основе координационных соединений.

АНАТОЛИЙ СЕРГЕЕВИЧ БУРЛОВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела ХКС НИИ ФОХ РГУ. Область научных интересов: координационная химия — синтез и исследование строения лигандов и комплексных соединений азометинов и их структурных аналогов.

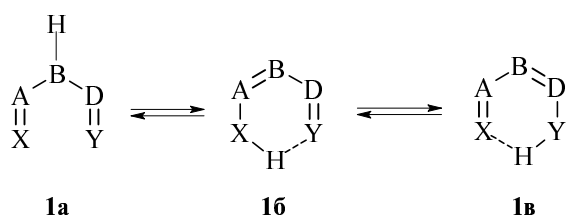
АЛЕКСАНДР ВИКТОРОВИЧ БИЧЕРОВ — кандидат химических наук, научный сотрудник отдела химии гетероциклических соединений НИИ ФОХ РГУ. Область научных интересов: подбор и синтез полидентатных лигандных систем на основе азот-, кислород- и серусодержащих гетероциклов.

ЕВГЕНИЯ ЛЕОНИДОВНА АНПИЛОВА — кандидат химических наук, научный сотрудник отдела ХКС НИИ ФОХ РГУ. Область научных интересов: синтез и исследование β-дикетонатов и их гетероаналогов.

ОЛЕГ ЮРЬЕВИЧ КОРШУНОВ — научный сотрудник отдела ХКС НИИ ФОХ РГУ. Область научных интересов: координационная химия — синтез и исследование строения азотсодержащих лигандов и металлокомплексов, моделирующих активные центры негемовых металлопротеинов.

344090 Ростов-на-Дону, просп. Стачки, д. 194/2, НИИ ФОХ РГУ, факс (8632)43-46-67,
E-mail garn@ipoc.rsu.ru

Важное место в современной координационной химии занимают металлокомплексы, полученные на основе β-дикетонатов и их производных типа **1** [1–4].



A = D = CR, PR₂; B = CR², N;
X, Y = NR³, O, S, Se; R-R³ = H, Alk, Ar, Het

Их модификация (рациональный дизайн) с целью направленного создания комплексов разного типа и строения осуществляется тремя путями: варьированием атомов β-дикетонного остова (A, B, D), природы донорных центров (X, Y, V) и характера заместителей R.

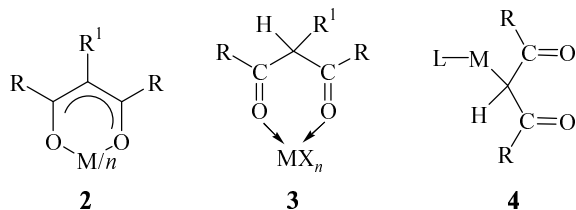
Кроме указанного, важное значение для формирования моно-, ди- и полиядерных комплексов обсуждаемых лигандов имеют условия синтеза и образование аддуктов комплексных соединений с N, P, O, S, Se — основаниями и кислотами Льюиса — за счет координационной ненасыщенности металлов и донорных центров.

Рассмотрению этих вопросов и посвящен этот краткий обзор.

Модификация β-дикетонного остова

Модификация осуществляется путем введения вместо атомов углерода в классический β-дикетонный остов N- и/или P-атомов [2, 3, 5–9].

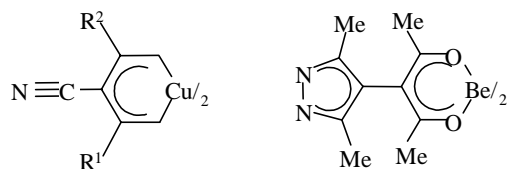
Особый интерес для координационной химии β-дикетонов представляет их амбидентатный характер — способность образовывать не только стандартные внутримолекулярные соединения (ВКС) — **2** с хелатной O,O'-координацией, но и разнообразные структурно-охарактеризованные O,C-координированные комплексы **3**, **4** [1–4].



X = Cl, Br; M = Hg, Au; L = асас; Cl, Pr¹₃

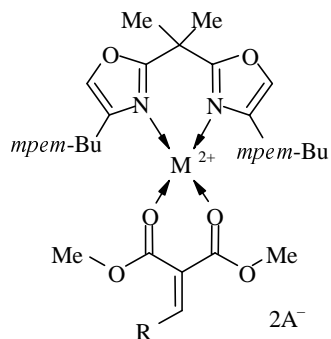
Этот аспект неоднократно обсуждался в монографиях [2, 10–12] и обзорах [3, 13–17].

Подчеркнем, что для β-дикетонов характерна кето-енольная таутомерия типа **1a–1б**, поэтому в зависимости от природы комплексообразователей и условий синтеза образуется структура **2** с делокализованными связями или кето-формы **3** и **4**, стабилизированные при координации и нехарактерные для свободных лигандов. При модификации В-R-фрагмента **1** образуются как ВКС, например **5** [18] и **6** [19], так и молекулярные комплексы типа **3–7** (M = Co [20], Cu [21]).



5
R¹ = R² = Me, *mpem*-Bu

6



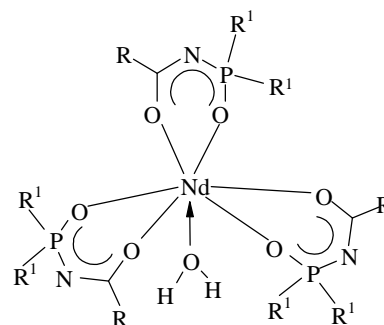
7

M = Cu.; R = Me, Ph; A = Cl, SbF₆

Важное место в модификации углеродного скелета β-дикетонов занимает аннелирование к хелатообра-

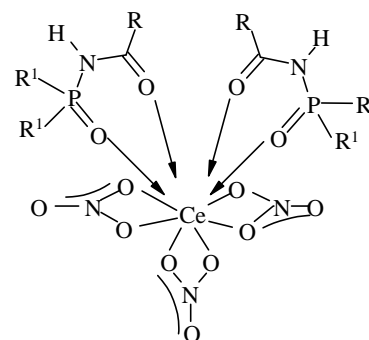
зующему циклу ароматических и гетерофрагментов [3, 22–25] или металлоорганических заместителей [3, 12].

Другой, весьма распространенный способ модификации рассматриваемого β-дикетонного фрагмента — введение вместо атомов углерода атомов азота и фосфора — **1** (A=CR, B=N, D=PR'₂, X=Y=O) [3, 7]. С такими лигандами, как и с β-дикетонами **1** (A=D=CR, B=N, X=Y=O), образуются комплексы, подобные **2–4**, например, приведенные в [3] структуры **8**, **9** и **10**.



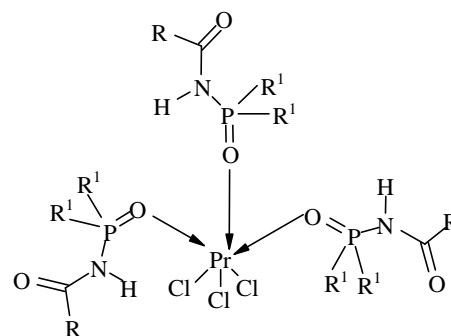
8

R = CCl₃; R¹ = OCH₃



9

R = Ph; R¹ = NMe₂

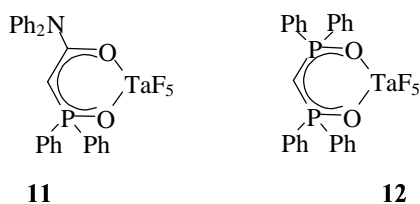


10

R = CCl₃; R¹ = Net₂

Практически все комплексы моно- и бисфосфорильных аналогов β-дикетонов **1** (A=CR, B=C, D=PR₂; A=D=PR₂, B=C) являются ВКС [5]. Показательна [6] в этом отношении ситуация с хелатами тантала(V) и фосфора(V), полученными на основе карбо-

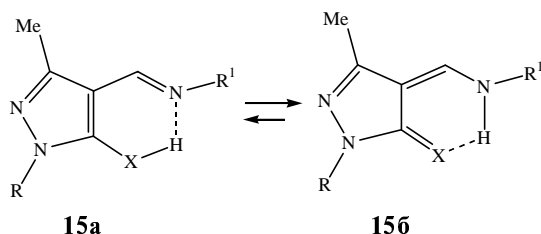
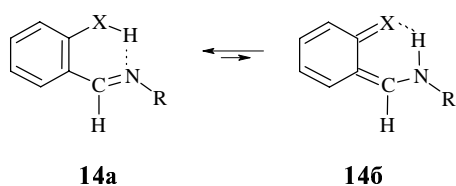
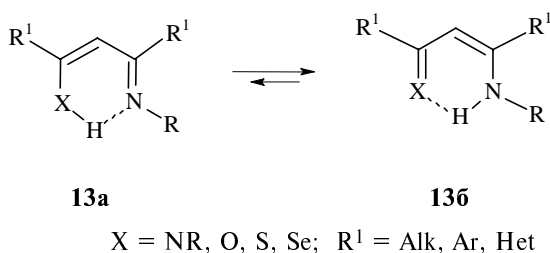
моилметиленфосфиноксидов **11** и метилendifосфиноксидов **12**.



Строение подобных комплексов достаточно подробно исследовано методом гетероядерной ЯМР-спектроскопии [6].

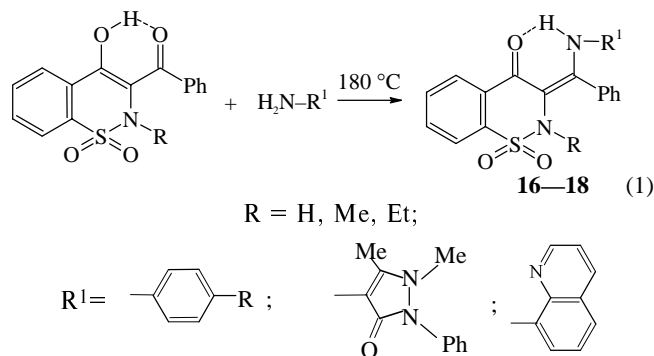
Варьирование природы донорных центров

В основе этого способа молекулярного дизайна рассмотренных выше лигандных систем лежит замена атомов кислорода на NR-, S- и Se-донорные центры [2, 7, 12]. При замещении одного из атомов кислорода β-дикетонa на NR-группу формируются широко представленные среди лигандов координационной химии β-аминовинилкетоны, тионы, селеноны **13**, а при аннелировании к хелатообразующему фрагменту ароматических, например **14**, или гетероциклических **15** фрагментов — *o*-гидрокси (меркапто- или гидроселено) азометины [2, 12, 26–29].



Соединения **13** и **15** существуют преимущественно в кето(тион)аминной (**б**), а **14** — в енол(тиол)иминной (**а**) таутомерных формах [30, 31]. Показательна ситуация с синтезом β-аминовинилкетонных производных

из β-дикетонa 1,2-бензотиазин-1,1-диоксидного ряда [реакция (1)] [25, 32, 33].



Методом PCA на примере **16** (рис. 1) [32] доказано, что соединения **16–18** существуют в виде представленных региомеров, с которыми реакция получения азометинов протекает за счет экзоциклической карбонильной группы.

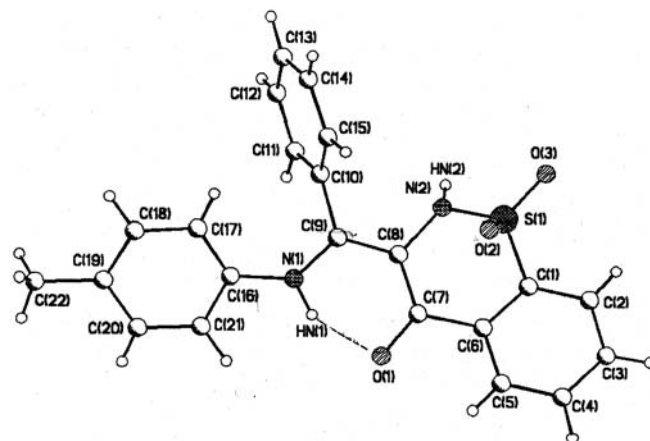
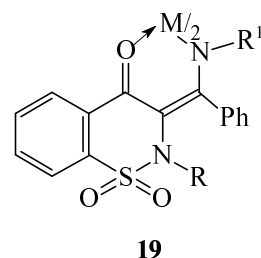


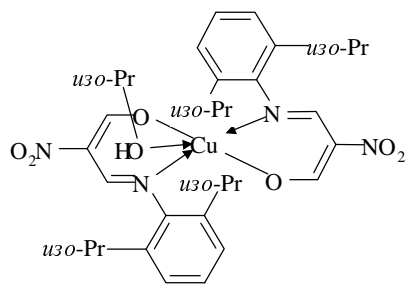
Рис.1. Строение молекулы соединения **16**

Строение комплексов, полученных на основе **16–18**, может быть представлено общей формулой **19** [25, 33].

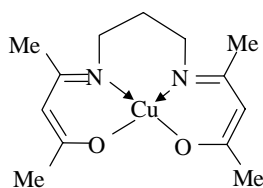


Значительный интерес представляют доказанные PCA *транс*- (планарные **20** [34]) и *цис*- (**21** [35], **22** [36] и **23** [37]) структуры β-аминовинилкетонaтов.

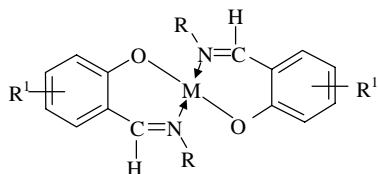
Определенный прогресс достигнут в изучении структуры металлохелатов *o*-гидроксиазометинов ВКС типа **24**, **25**.



20

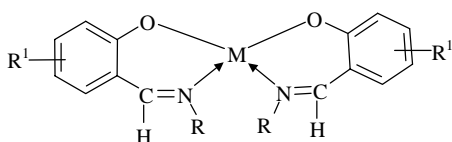


22



24

R = H, Alk, Ar, цикло-C₄H₄, Het



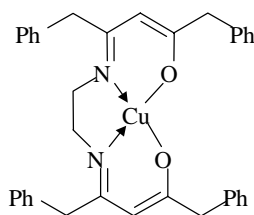
25

R¹ = H, Hal, OMe

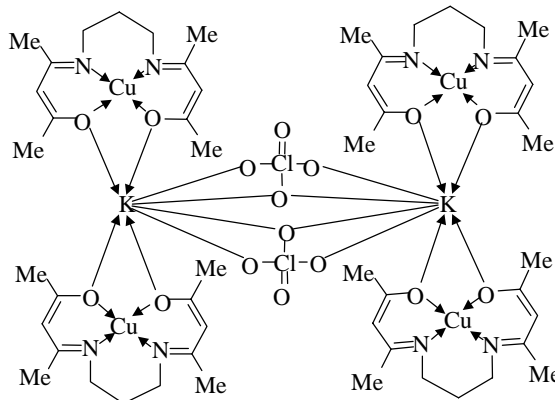
Большая часть подобных комплексов, как отмечалось [2, 12], имеет плоскую *транс*-конфигурацию **24**. Показательна в этом отношении ситуация с комплексами двухвалентной меди, содержащими в качестве R-заместителей открытоцепные [38–40] и насыщенные циклические [41–43], алифатические, а также ароматические [44–49] заместители.

Очевидно, из-за отсутствия пространственных препятствий со стороны R-заместителей при азометиновом азоте наблюдается нестандартная для этого типа ВКС *цис*-планарная структура **25** (R = H, M = Cu) [50]. Естественно, что последняя характерна для ВКС с алифатическими [51–56] и ароматическими R-R-мостиками [57–61].

Кроме ВКС для моноазотистых аналогов β-дикетонных описаны молекулярные комплексы (МК) **26**, **27**, в которых эти лиганды выступают в качестве монодентатных нейтральных азометиновых соединений,

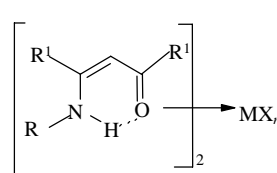


21

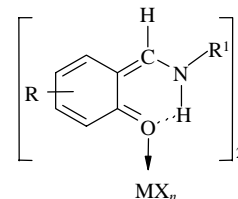


23

а координация осуществляется через атом кислорода [2, 12, 26–28].



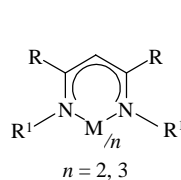
26



27

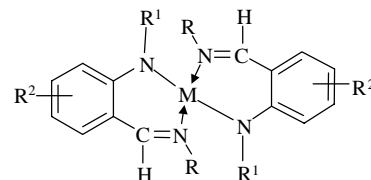
Структуры этих комплексов доказаны методом РСА, например, **26** (MX_n = MoO₂Cl₂) [62] и **27** (R¹ = H, цикло-C₄H₄) [63, 64]. При этом значительный интерес представляет обратимое взаимопревращение ВКС и МК [28, 64, 65].

При использовании в качестве лигандов диазотзамещенных β-дикетонных **1** (X = Y = NR², R¹ = H, Alk, Ar, Het) получены исключительно β-аминовинилимины типа **28** [2, 12, 26, 34, 66, 67] и ВКС шиффовых оснований с шестичленным координационным узлом MN₄ **29** [2, 12, 26–28].



28

R, R¹ = H, Alk, Ar

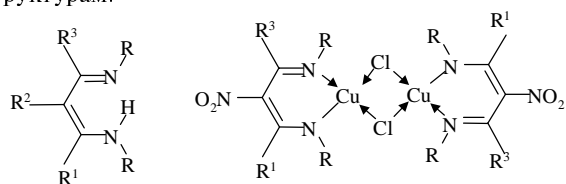


29

R = Alk, Ar;
R¹ = Alk, Ts (–SO₂C₆H₄CH₃–*n*)
R² = H, Hal, NO₂

Синтез, строение и свойства β-аминовинилиминовых металлохелатов обсуждены в недавно опублико-

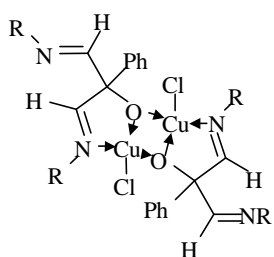
ванных обзорах [28, 66]. Вместе с тем отметим, что взаимодействие **30** с хлоридом двухвалентной меди в зависимости от R^2 приводит к биядерной **31** [67] и необычной, но доказанной PCA (рис. 2), **32** [34] структурам.



30

31

$R = 2,6-(i\text{-}Pr)_2C_6H_4$
 $R^1 = R^3 = H; R^2 = NO_2, Ph$



32

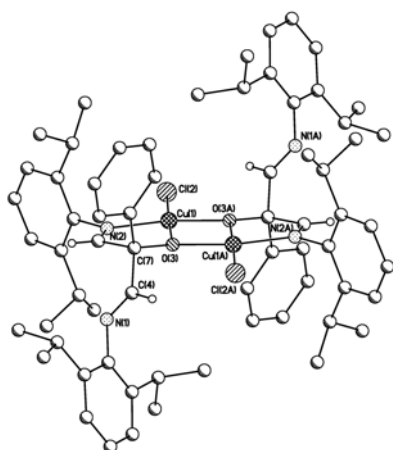
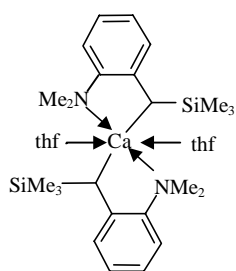
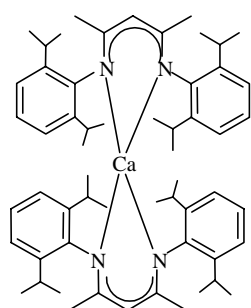


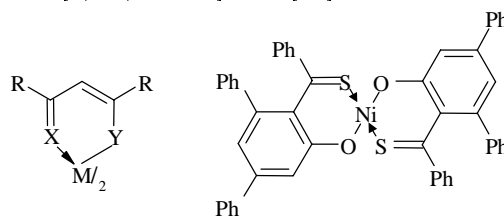
Рис. 2. Строение молекулы соединения **32**

В этой же связи подчеркнем, что из классических металлохелатов **28** ($M = Ca, n = 2$) в результате приведенного ниже превращения образуется хелатная структура **33**, имеющая необычное для β -аминовинилиминатов строение с C_1N_2 -координацией [68].



thf — тетрагидрофуран

Координационные соединения моно- и дихалькогенаналогов β -дикетонов **1** ($A = D = CR, B = CRR^1; X = O; Y = S, Se; X = Y = S, Se$) представлены ВКС типа **34** [2, 12, 69–72] и **35** [73].



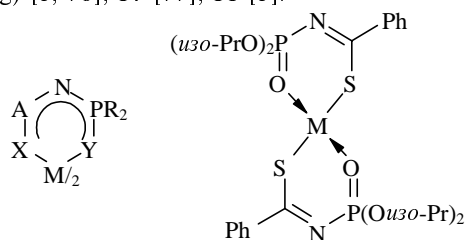
34

35

Близкими по строению к рассматриваемым комплексам являются координационные соединения типа **1** ($A = D = CR; B = N; X = O; Y = S$ [74]; $X = Y = S$ [75]).

Попытки получения других типов металлокомплексов для данных лигандных систем нам неизвестны.

Комплексы фосфоразотсодержащих моно- и дихалькогенпроизводных β -дикетонов являются преимущественно ВКС типа **36**; они достаточно подробно рассмотрены в публикациях [3, 7, 8, 76]. Остановимся лишь на отдельных примерах подобных структур, а именно **36** ($A = PR^1_2; X, Y = S, Se; M = Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Hg$) [3, 78], **37** [77], **38** [3].

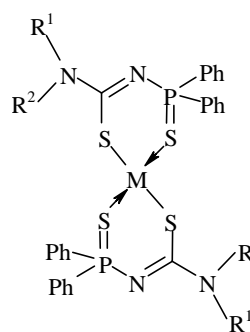


36

37

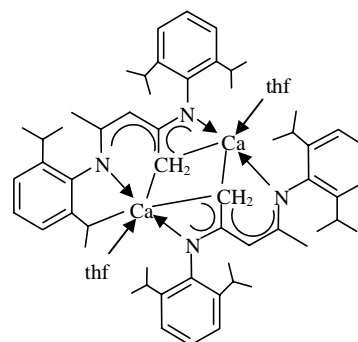
$A = CR, PR^1; X, Y = O, S, Se$

$M = Cu, Pb$



38

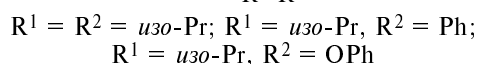
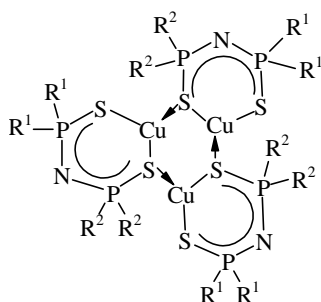
$R^1 = Ph, R^2 = H;$
 $R^1 = R^2 = Et;$
 $M = Co, Ni, Pd$



33

(2)

Наряду с указанными структурами для лигандов рассматриваемого типа описаны комплексы с моно- и бидентатной координациями отдельных атомов серы, например, **39** [3, 79].

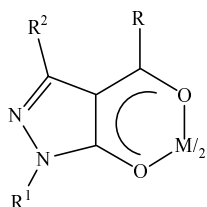


39

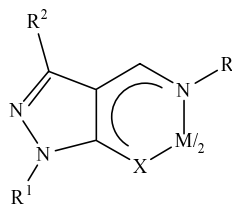
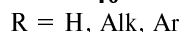
Подчеркнем, что донорные атомы серы в этой структуре ведут себя подобно атомам кислорода в классических β -дикетонатах [1–3, 14], как бидонорные центры.

Гетаннелирование к хелатообразующим фрагментам

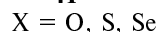
Этот способ модификации β -дикетонатных лигандов и их аналогов является весьма распространенным в координационной химии и приводит к направленному синтезу ВКС с управляемой геометрией металлоциклов. Особенно широко изучены хелаты гетарил- β -дикетонов **40** [1, 2, 12, 80–83] и азометинов [2, 12, 26–29, 84] с пиразольными фрагментами.



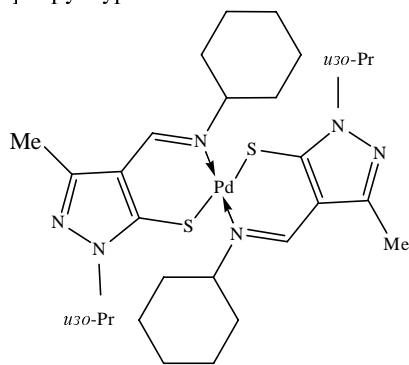
40



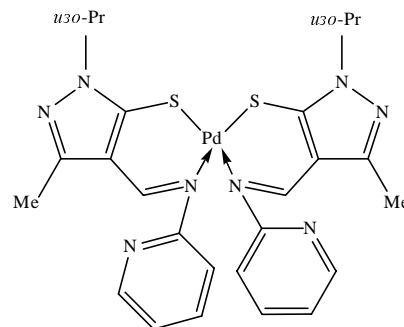
41



Подчеркнем, что гетаннелирование в основном приводит к тетраэдризации координационных соединений $3d$ -элементов типа **41** [2, 12, 26–29]. Однако известны отдельные примеры образования в результате специфического влияния природы металла (палладий) и заместителя R (объем) *транс*- **42** [85] и плоских *цис*- **43** [86] структур.

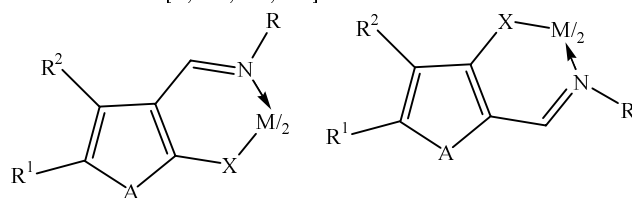


42



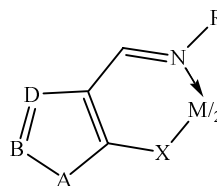
43

Кроме **19**, **42**, **43**, гетаннелированные азометиновые структуры представлены в ряду фундаментальных пятичленных гетероциклов **44** и **45**, других (по сравнению с **40–43**) азолов типа **46**, азинов **47** и их бензанаалогов **48** [2, 12, 26, 84].

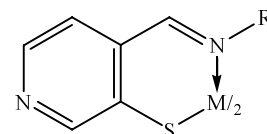
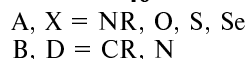


44

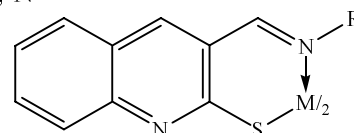
45



46



47



48

Строение ряда рассматриваемых в этом разделе комплексов изучено методом РСА, а для диамагнитных металлов и ЯМР-спектроскопией [2, 3, 84–86].

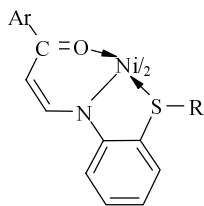
Пространственно- и координационно-активные заместители R

Объем фрагментов R является фактором управления стереохимическими свойствами комплексов [2, 12, 28, 87] и пространственной доступности металлоцентров [29, 66, 88] в хелатах типа **24**, **25**, **28**, **29**.

С первым аспектом связана возможность реализации, в зависимости от объема R и природы металла, для тетракоординированных ВКС преимущественно *транс*-плоских или тетраэдрических структур [87], от второго фактора во многом зависит возможность проявления комплексами каталитических свойств (поли- и сополимеризация и др.) [66] и способность участвовать в стереоселективных органических превращениях

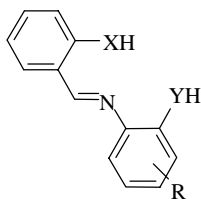
(гидратировании, силилировании, альдольных реакциях, реакции Дильса—Альдера и др.) [88].

Координационно-активные заместители, содержащие N, P, O, S, Se — донорные атомы, в основном повышают координационное число металлов — комплексообразователей и способствуют образованию пента- и гексакоординированных структур [2, 12, 28]. Показательна в этом отношении октаэдрическая структура никелевого комплекса **49**, полученного на основе β-аминовинилкетонов с фенилтиоэфирным заместителем [89].

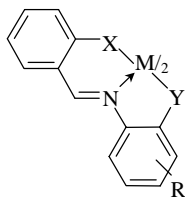


49

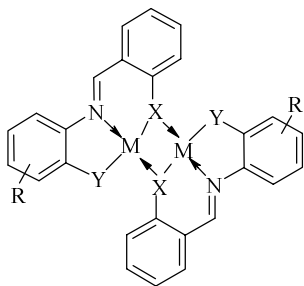
Наличие координационно-активных заместителей во многих случаях, например **50** (R = H), приводит к образованию не только моно- **51**, но и биядерных **52** структур [2, 12, 28].



50



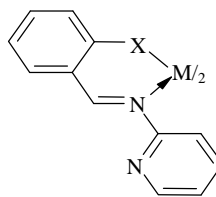
51



52

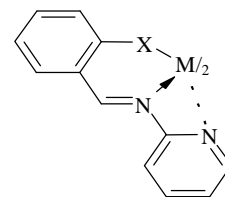
X, Y = NR¹, O, S

Способность R образовывать дополнительные металлоциклы зависит от числа звеньев в последних [2, 12, 28, 90]. Так, заместитель с высокой донорной активностью — пиридин редко координирует с металлоцентром, образуя в основном структуры типа **53** (потенциально возможный дополнительный хелатный узел — четырехчленный **54**) [2, 12, 28]. Вместе с тем в подобных комплексах с хинолиновым заместителем **55** или удаленным метиленовой группой пиридиновым фрагментом **56** образуются устойчивые пятичленные металлоциклы [28].

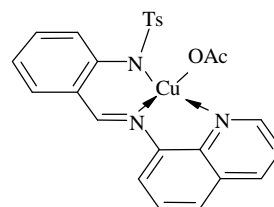


53

X = NTs, O, S; M = Cu, Ni

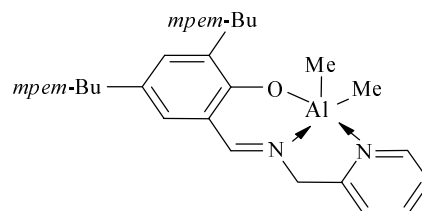


54



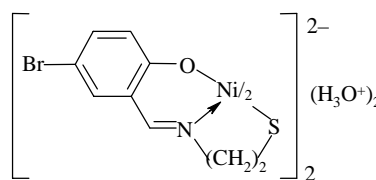
55

Ts = -SO₂C₆H₄CH₃-n

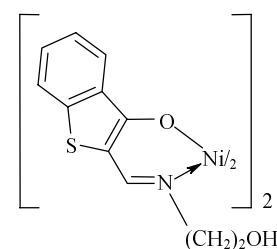


56

Остается не ясным, почему в одних комплексах, полученных на основе азометиновых лигандов с аминными или спиртовыми (тиоспиртовыми) фрагментами, образуются дополнительные металлоциклы **57**, а в других металлохелатах координация ЭН отсутствует **58** (Э = NR, O, S) [2, 12, 28].

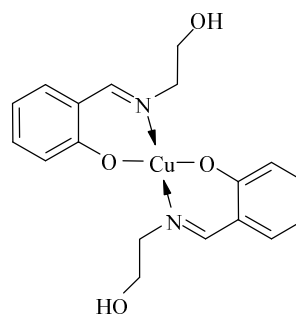


57

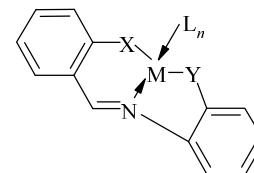


58

Конкретным примером последних является комплекс **59**, структура которого недавно доказана методом PCA [91].



59



60

L_n = Py, Phen, Bipy
X, Y = O, S

В ряде случаев наблюдается депротонирование ЭН-группы, например в электрохимически синтезированном комплексе типа **60** [92].

ся многоядерные структуры, например трехъядерный комплекс Cu^{II} **62** [94]. N-Основанием в этом случае выступают бис(азольные) системы.

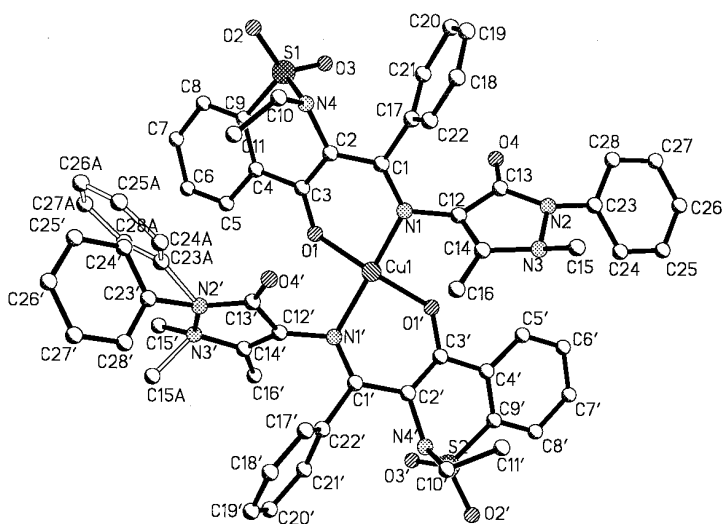
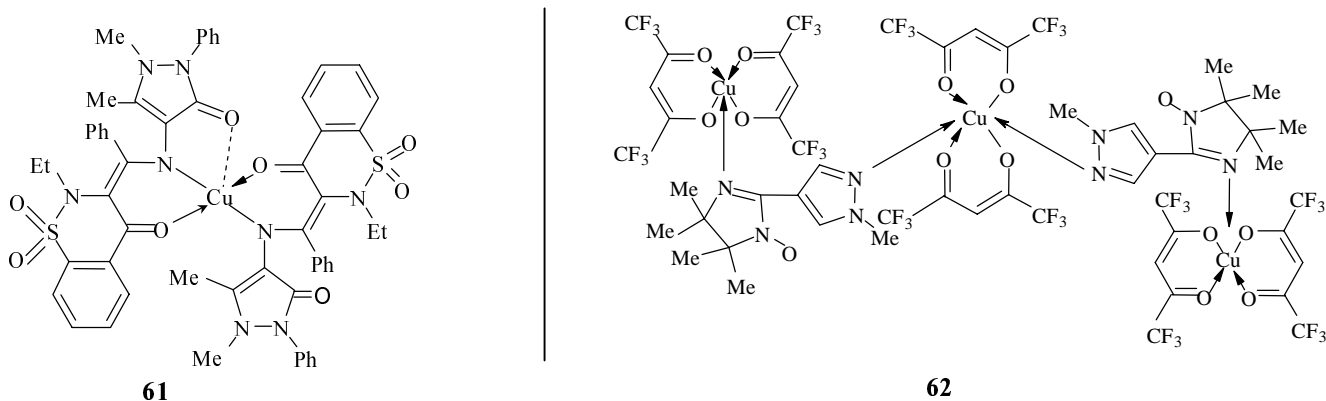


Рис. 4. Строение молекулы соединения **61**

Отметим, что даже введение в качестве R сильных O-доноров иногда приводит к структурам, в которых карбонильная группа антипиринового фрагмента не участвует в координации **61** (рис. 4).

При этом участие в связывании меди второй C=O-группы сомнительно. В пользу этого соображения свидетельствует большое расстояние (Cu—O 3,41 Å), указывающее на слабость Cu...O=C-связи [33].

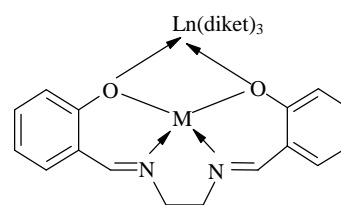
Аддукты β-дикетонатов и их аналогов с основаниями и кислотами Льюиса

Этот способ модификации увеличивает КЧ металлов и обеспечивает возможность получения ди- и полиядерных структур металлокомплексов β-дикетонатов и их аналогов.

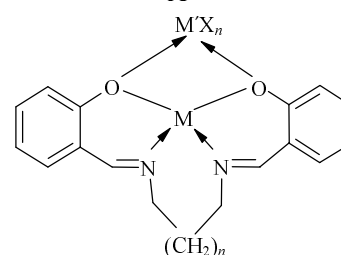
Наиболее распространенными N-основаниями, используемыми для получения аддуктов, являются азины (пиридин, хинолин) и бисазины (дипиридил, фенантролин) [4, 93]. В этом случае образуются моноядерные структуры. Если же в азотистых основаниях N-донорные атомы расположены в *мета*- или *пара*-положениях, то на основе β-дикетонатов формируют-

Наиболее распространенным способом получения ди- и полиядерных структур являются реакции β-дикетонатов и комплексов азометинов с координационно-ненасыщенными O-донорными центрами в качестве оснований [2, 12, 28]. Показательно взаимодействие трис(β-дикетонатов) лантаноидов с бис(салицилиден)анилинами, приводящее к получению гетероядерных аддуктов типа **63** [28, 93, 95].

Большое число гетероядерных комплексов **64** получено в ходе того же превращения при использовании в качестве Льюисовских кислот галогенидов различных металлов. Эта реакция известна более 30 лет [96–99], но только в последнее время строение подобных комплексов было доказано методом PCA. В качестве M выступает Cu^{II} , а $\text{M}' = \text{Na}$ [100], Hg [101–103], Zn [104–107], Cd [108–110].



diket – β-дикетонатанион
63



X = Hal; n = 1 ÷ 3

64

Описанные соединения помогают решать проблемы конкурентной координации — различного способа связывания металлов с ди- и полидентатными, в том числе хелатирующими, лигандами [14] и являются полезными для создания специальных гетерометаллических покрытий [4, 93] и молекулярных магнетиков [111].

ЛИТЕРАТУРА

- Pettinari C., Drozdov A., Marchetti F. *Comprehensive Coordination Chemistry*. Ed. by A.V.P. Lever. New York-London: Elsevier, 2003, v. 1, p. 97.
- Synthetic Coordination and Organometallic Chemistry*. Ed. by A.D. Garnovskii, V.I. Kharisov. New York: Marcel Dekker, 2003, 520 p.
- Скопенко В.В., Гарновский А.Д., Амирханов В.М. и др. *Успехи химии*, 2003, т. 73 (в печати).
- Кузьмина Н.П., Миронов А.В., Рогачев А.Ю. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, 2004, т.48, № 1, с.15.
- Попов Л.Д., Швец А.А., Коган В.А. *Координационная химия*, 1989, т. 15, с. 1299.
- Ильин Е.Г., Буслаев Ю.А. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, 1996, т. 40, № 4—5, с. 66.
- Амирханов В.М. Дисс... докт. хим. наук: Киев: Киевск. Нац. ун-т, 2002.
- Lu T.O., Woollins J.D. *Coord. Chem. Rev.*, 1998, v. 176, p. 451.
- Sekar P., Ibers J.A. *Inorg Chem.*, 2003, v. 42, p. 6294.
- Siedle A.R. *Comprehensive Coordination Chemistry*. Ed. by G. Wilkinson. Oxford: Pergamon Press, 1987, v. 2, p. 365.
- Kawagushi S. *Variety in Coordination Modes Ligands in Metal Complexes*. Berlin: Springer Verlag, 1988.
- Гарновский А.Д., Васильченко И.С., Гарновский Д.А. *Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы*. Ростов-на-Дону: изд-ние Лаб. персп. планирования, 2000, 355 с.
- Гарновский А.Д., Гарновский Д.А., Бурлов А.С., Васильченко И.С. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, 1996, т. 40, № 4—5, с. 19.
- Гарновский А.Д., Гарновский Д.А., Васильченко И.С. и др. *Успехи химии*, 1997, т. 66, с. 434.
- Гарновский А.Д. *Ж. неорг. химии*, 1998, т. 43, с. 1491.
- Garnovskii A.D., Sadimenko A.P., Sadimenko M.I., Garnovskii D.A. *Coord. Chem. Rev.*, 1998, v. 173, p. 31.
- Garnovskii A.D., Kharisov B.I., Blanco L.M. e. a. *J. Coord. Chem.*, 1999, v. 46, p. 365.
- Sievernail C.M., Yap G., Sommer R.D. e. a. *Polyhedron*, 2001, v. 20, p. 3113.
- Boldog I., Rusanov E.B., Chernega A.N. e. a. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 2001, v. 40, p. 3435.
- Evans D.A., Rovis T., Kozłowski M.C. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, v. 121, p. 1994.
- Evans D.A., Rovis T., Kozłowski M.C. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, v. 122, p. 9134.
- Goetz G.J., Tayeb A., Matt D. *Acta Cryst.*, 1995, v.C. 51, p. 53.
- du Plessis W.C., Wosloo T.G., Swarts J.C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2001, p. 2507.
- Bichero A.V., Kharisov B.I., Blanco L.M. e. a. *J. Coord. Chem.*, 2001, v. 54, p. 337.
- Анпилова Е.Л. Дисс... канд. хим. наук: Ростов-на-Дону, НИИФОХ РГУ, 2004.
- Garnovskii A.D., Nivorozhkin A.L., Minkin V.I. *Coord. Chem. Rev.*, 1993, v. 126, p. 1.
- Гарновский А.Д. *Коорд. химия*, 1993, т. 19, с. 394.
- Гарновский А.Д., Васильченко И.С. *Успехи химии*, 2002, т. 71, с. 1064.
- Hernandez-Molina R., Mederos A. In [1], p. 411.
- Брень В.А., Минкин В.И. *Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технол.*, 1982, т. 25, с. 663.
- Minkin V.I., Garnovskii A.D., Elguero J. e. a. *Advan. Heterocycl. Chem.*, 2000, v. 76, p. 157.
- Анцышук А.С., Садилов Г.Г., Кориунов О.Ю. и др. *Коорд. химия*, 2003, т. 29, с. 782.
- Гарновский А.Д., Анцышук А.С., Анпилова Е.Л. и др. *Ж. неорг. химии*, 2003, т. 45, с. 1992.
- Ураев А.И., Курбатов В.П., Тыльченко Л.С. и др. *Докл. АН*, 2002, т. 383, с. 71.
- Pukkinen J.T., Lautikainen R., Ahgren A.J. e. a. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 2000, p. 277.
- Baxter D.V., Caulton K.G., Chiang W.-Ch. *Polyhedron*, 2001, v. 20, p. 2589.
- Cai Yu-P., Su C.-Yo., Xu An-wu. e. a. *Ibid.*, 2001, v. 20, p. 657.
- Fernandez-G J.M., Ruiz Q. L., Toscano R.A. *Transit. Met. Chem.*, 2000, v. 25, p. 511.
- Zang L.Z., Bu P.-Yu., Wang Li-Ju e. a. *Acta Cryst., Sec. C. Cryst. Struct. Commun.*, 2001, v. 57, p. 1166.
- Fernandez-G J.M., Lopez-Duran F.A., Hernandez S. e. a. *J. Molec. Struct.*, 2002, v. 612, p. 69.
- Fernandez-G J.M., Acevedo-Arauz E., Cetina-Rosado R. e. a. *Transit. Met. Chem.*, 1999, v. 24, p. 18.
- Aguilar-Martines M., Saloma-Aguilar R., Navarrete-Vazquez A. e. a. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2001, p. 2346.
- Dubs M., Goris H., Schoneker B. *Steroids*, 2000, v. 65, p. 305.
- Unver H., Durlu T.N. *J. Chem Cryst.*, 2001, v. 31, p. 479.
- Burges J., Fawcett J., Paima V. *Acta Crystallogr., Sec. C., Cryst. Struct. Commun.*, 2001, v. 57, p. 277.
- Marsh R.E., Spek A.L. *Ibid.*, 2001, v. 57, p. 800.
- Zhou X.-Ge, Huang J.-S., Zhou Z.-Ya. *Inorg Chim. Acta*, 2002, v. 331, p. 194.
- Unver H.J. *Molec. Struct.*, 2002, v. 641, p. 35.
- De R.L., Guha S., Mukherjee A.K. *Indian J. Chem., Sect. A*, 2002, v. 41, p. 1380.
- Kong D., Hie Yu., Xie Yu. *J. Chem. Crystallogr.*, 1999, v. 29, p. 295.
- Arici C., Ercan F., Atakoi C. e. a. *Acta Crystallogr., Sec. C., Cryst. Struct. Commun.*, 1999, v. 55, p. 1654.
- Arici C., Ercan F., Kurtaran R. e. a. *Ibid.*, 2001, v. 57, p. 812.
- Chen H., Yao H.H., Huang W.T. e. a. *Solid State Sciences*, 1999, v. 1, p. 119.
- Yonemura M., Usuki N., Nakamura Y. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2000, p. 3624.
- Manonmani J., Thirumugan R., Kandaswamy M. e. a. *Polyhedron*, 2000, v. 18, p. 2011.
- Atria A.M., Morena Y., Epodine E. e. a. *Inorg. Chim. Acta*, 2002, v. 335, p. 1.
- Marinovich A.F., Mahony R.S., Waters J.M. e. a. *Croat. Chem. Acta*, 1999, v. 72, p. 685.
- Sasaki M., Manseki K., Horiuchi H. e. a. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2000, p. 259.
- Pajunen A., Matikajnen A., Sipila Y. e. a. *Acta Crystallogr., Sec. C., Cryst. Struct. Commun.*, 2000, v. 56, p. 321.
- Baggio R., Gariand M.T., Atria A.M. e. a. *Ibid.*, 2001, v. 57, p. 19.
- Che Chi-M., Kwong H.L., Chu W.-C. e. a. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2002, p. 1456.
- Сергиенко В.С., Гарновский А.Д., Абраменко В.Л., Порай-Кошиц М.А. *Коорд. химия*, 1987, т. 13, с. 1695.
- Сергиенко В.С., Мистрюков А.Э., Литвинов В.В. и др. *Там же*, 1990, т. 16, с. 168.

64. *Torzilli M.A., Golguhain S., Doucet D., Beer R.H.* Polyhedron, 2002, v. 21, p. 697.
65. *Андронов А.Е., Кукушкин Ю.Н., Мурашкин Ю.В.* Изв. высш. учеб. заведений. Хим. и хим. технол., 1976, т. 19, с. 1479.
66. *Bourget-Merle L., Lappert M.F., Severn J.R.* Chem. Rev., 2002, v. 102, p. 3031.
67. *Ураев А.И., Ниворожский А.Л., Курбатов В.П. и др.* Коорд. химия, 2000, т. 26, с. 947.
68. *Harder S.* Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 2003, v. 115 (29), p. 3553.
69. *Cox M., Darken J.* Coord. Chem. Rev., 1971, v. 7, p. 29.
70. *Livingston S.E.* Ibid, p. 59.
71. *Uhlemann E.Z.* Chem., 1971, Bd. 11, S. 401.
72. *Saunweber R., Robi C., Weigard W.* Inorg. Chim. Acta, 1998, v. 269, p. 83.
73. *Lorenz B., Zimmermann T., Hubener R. e. a.* Z. Anorg. allg. Chem., 1993, Bd. 619, S. 1905.
74. *Che De-Ji, Li C., Yao X.-L.* J. Chem. Soc. Dalton. Trans., 1999, p. 2863.
75. *Houlton A., Mingos D.M., Williams D.J.* Chem. Comm., 1994, p. 503.
76. *Забиров Н.Г., Шамсвалеев Ф.М., Черкасов Р.А.* Усп. химии, 1991, т. 60, с. 2189.
77. *Конькин А.Л., Штырлин В.Г., Забиров Н.Г.* Ж. неорган. химии, 1996, т. 41, с. 1156.
78. *Abbat G.L., Aragoni M.C., Arca M. e. a.* J. Chem. Soc. Dalton Trans, 2003, p. 1515.
79. *Necas M., Foretan M.R., Marek J.* New J. Chem., 2001, v. 25, p. 1256.
80. *Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М.* Экстракция металлов ацилпиразолонами. М.: Наука, 1977.
81. *Федоров Л.А.* Спектроскопия ЯМР органических аналитических реагентов и их комплексов с ионами металлов. Москва: Наука, 1987, 296 с.
82. *Mijazaki S., Mukai S., Umetani S. e. a.* Inorg. Chem., 1989, v. 28, p. 3014.
83. *Emelius L.C., Cupertino D.C., Harris S.G.* J. Chem. Soc. Dalton Trans, 2001, p. 1239.
84. *Garnovskii A.D., Sadimenko A.P.* Adv. Het. Chem., 1998, v. 72, p. 1.
85. *Анцышкина А.С., Порай-Кошиц М.А., Васильченко И.С. и др.* Ж. неорган. химии, 1991, т. 35, с. 154.
86. *Анцышкина А.С., Порай-Кошиц М.А. и др.* ДАН СССР, 1993, т. 330, с. 54.
87. *Ларин Г.М.* Коорд. химия, 1993, т. 19, с. 335.
88. *Che Ch.-M., Huang J.-S.* Coord. Chem. Rev., 2003, v. 242, p. 97.
89. *Ураев А.И., Курбатов В.П., Ниворожский А.Л. и др.* Изв. АН. Сер. хим., 2002, с. 1771.
90. *Васильченко И.С.* Дисс.... канд. хим. наук. Ростов-на-Дону: РГУ, 2000.
91. *De R.L., Samanta K., Samanta C.* Indian J. Chem., Sect. A, 1999, v. 38, p. 1010.
92. *Labisbal E., Garcia-Vazquez J.A., Romero J. e. a.* Inorg. Chim. Acta, 1994, v. 223, p. 87.
93. *Кузьмина Н.П.* Дисс.... докт. хим. наук. Москва: МГУ, 2003.
94. *Фикин С.В., Романенко Г.В., Шведенков Ю.Г.* Ж. структ. химии, 2002, т. 43, с. 891.
95. *Ryazanov M., Nikifirov V., Lloret F. e. a.* Inorg Chem., 2002, v. 41, p. 1817.
96. *Коган В.А., Соколов В.П., Кочин С.Г., Минкин В.И.* Ж. общ. химии, 1966, т. 36, с. 1857.
97. *Панюшкин В.Т., Курбатов В.П., Гарновский А.Д. и др.* Ж. неорг. химии, 1967, т. 12, с. 819.
98. *Gruber S.J., Harris C.M., Sinn E.* Inorg. Nucl. Chem. Lett., 1967, v. 3, p. 495.
99. *Sinn E., Harris C.M.* Coord. Chem. Rev., 1969, v. 4, p. 391.
100. *Gunningham D., Mc Ardle P., Mitchell M. e. a.* Inorg. Chem., 2000, v. 39, p. 1639.
101. *Atakol O., Arici C., Tahir M.N., Kennar A.* Acta Crystallogr., Sec. C., Cryst. Struct. Commun., 1999, v. 55, p. 1416.
102. *Kaynak F.B., Ulku D., Atakol O. e. a.* Ibid., 1999, v. 57, p. 1784.
103. *Ercan I., Ercan F., Atakol O.* Ibid., 2002, v. 58, p. 137.
104. *Tatar L., Atakol O., Ulku D. e. a.* Ibid., 1999, v. 55, p. 923.
105. *Ercan F., Arci C., Ulku D. e. a.* Ibid., 1999, v. 55, p. 930.
106. *Atakol O., Dumus S., Arci C.* Main Group. Metal Chemistry, 2000, v. 23, p. 791.
107. *Svoboda I., Arci C., Naziz H. e. a.* Acta Crystallogr., Sec. E., Struct. Rep Online., 2001, v. 57, p. 584.
108. *Kara H., Elerman Y., Prout K.Z.* Naturforsch. B., Chem. sci, 2000, Bd. 55, S. 1131.
109. *Kahn M.L., Rajendiran T.M., Jeannin Y.C.R.* Acad sci, Sec. Ilc: Chim., 2000, v. 3, p. 131.
110. *Arcia A.M., Moreno Y., Spodine E. e. a.* Inorg. Chim. Acta, 2002, v. 335, p. 1.
111. *Ramade I., Kahn O., Jeannin Y., Roberts F.* Inorg. Chem., 1997, v. 36, p. 930.