

А. Д. ГАРНОВСКИЙ,  
И. С. ВАСИЛЬЧЕНКО,  
Д. А. ГАРНОВСКИЙ

ПРОГРЕСС  
В МОЛЕКУЛЯРНОМ  
ДИЗАЙНЕ  
МОНОЯДЕРНЫХ  
КОМПЛЕКСОВ  
ОСНОВАНИЙ ШИФФА



ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

---

Федеральное государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

НИИ физической и органической химии  
Южного федерального университета

**А. Д. ГАРНОВСКИЙ, И. С. ВАСИЛЬЧЕНКО,  
Д. А. ГАРНОВСКИЙ**

**ПРОГРЕСС  
В МОЛЕКУЛЯРНОМ ДИЗАЙНЕ  
МОНОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ  
ОСНОВАНИЙ ШИФФА**

Ростов-на-Дону  
Издательство Южного федерального университета  
2008

УДК 544  
ББК 24.5  
Г 20

*Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Южного федерального университета*

*Тематический обзор подготовлен и издан  
в рамках национального проекта «Образование»  
по «Программе развития федерального государственного образовательного  
учреждения высшего профессионального образования  
“Южный федеральный университет” на 2007–2010 гг.»*

**Гарновский А. Д.**  
Г 20 Прогресс в молекулярном дизайне моноядерных комплексов оснований Шиффа / А. Д. Гарновский, И. С. Васильченко, Д. А. Гарновский. – Ростов н/Д: Изд-во ЮФУ, 2008. – 80 с.  
ISBN 978-5-9275-0467-1

В работе обобщены данные по молекулярному дизайну разных типов моноядерных комплексов оснований Шиффа. Рассмотрены факторы варьирования тонкого строения азометиновых лигандных систем – звенность и число металлоциклов, природа донорных центров, альдегидных и аминных фрагментов, аддуктообразователей. Предложена новая систематизация Salen-комплексов.

В ряду отдельных типов хелатных структур учтены электронные конфигурации р- и d-металлов и природа органометаллических комплексообразователей. Выделены нестандартные структуры, включающие разнолигандные хелаты и молекулярные комплексы.

Предназначена специалистам в области координационной химии.

ISBN 978-5-9275-0467-1

**УДК 544  
ББК 24.5**

© Гарновский А. Д., 2008  
© Васильченко И. С., 2008  
© Гарновский Д. А., 2008  
© Южный федеральный университет, 2008  
© Оформление. Макет. Издательство  
Южного федерального университета, 2008

## Оглавление

Введение .....	4
<b>1. Комплексы оснований Шиффа с пятизвенными металлоциклами .....</b>	<b>5</b>
<b>2. Хелаты с шестизвенными металлоциклами .....</b>	<b>12</b>
2.1. Азот и азот-халькогенные донорные атомы .....	12
2.2. N, O-донорные центры .....	16
2.3. Аминные фрагменты.....	22
2.3.1. Координационно-неактивные заместители .....	22
2.3.2. Координационно-активные заместители .....	25
2.3.2.1. N-содержащие заместители.....	25
2.3.2.2. P-содержащие заместители .....	30
2.3.2.3. O-содержащие заместители .....	30
2.3.2.4. S-содержащие заместители .....	37
2.3.3. Salen-комплексы и их аналоги .....	39
2.3.3.1. Классические C-Salen-хелаты .....	40
2.3.3.2. Аза Salen-комплексы .....	51
2.3.3.3. Оксо Salen-хелаты .....	52
2.3.3.4. Халькоген Salen-комплексы .....	53
2.4. Комплексообразователи .....	54
2.5. Аддуктообразователи .....	55
<b>3. Нестандартные структуры .....</b>	<b>58</b>
3.1. Разнолигандные хелаты.....	58
3.2. Молекулярные комплексы.....	59
Выводы .....	62
Литература .....	63

## ВВЕДЕНИЕ

Основания Шиффа и их структурные аналоги – лигатирующие соединения, содержащие ациклические и циклические азометиновые  $C=N$ -связи, занимают важное место в современной координационной химии [1–6].

Интерес к металлокомплексам этих «вечных» [7–10] лигандов связан с возможностью широкого варьирования их тонкого строения (рациональный дизайн [5]) и получения на этой основе полифункциональных материалов. Среди них отметим люминесцирующие комплексы [11, 12], магнитно-активные [13–15] и жидкокристаллические [16, 17] структуры, хемосенсоры [18–20] и другие практически полезные металлосодержащие азометиновые соединения [21]. Широко представлены содержащие  $C=N$ -связь бионеорганические объекты и их синтетические модели (биомиметика) [22–24]. Практически все соединения были синтезированы химическим и электрохимическим методами [2].

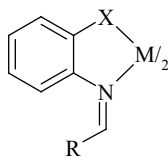
Настоящий обзор посвящен прогрессу, достигнутому в области дизайна мооядерных азометиновых комплексов, и базируется в основном на публикациях XXI века. При этом учтены все факторы, формирующие структуры молекул мооядерных координационных соединений оснований Шиффа. На этой основе проведена систематизация различных типов азометиновых комплексов\*.

---

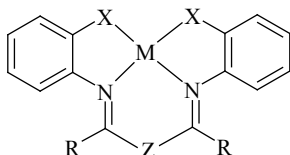
\* Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Минобразования науки РФ «Развитие научного потенциала (2006–2008 годы)» (РНП.2.1.1.1875), РФФИ (07-03-00256, 08-03-00154, 08-08-00223) гранта ЮФУ 05/6-129, Президента РФ НШ-353.2008.3.

## 1. КОМПЛЕКСЫ ОСНОВАНИЙ ШИФФА С ПЯТИЗВЕННЫМИ МЕТАЛЛОЦИКЛАМИ

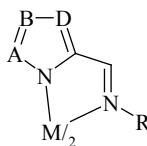
Практически общепринято, что в комплексах оснований Шиффа реализуются шестичленные металлоциклы [1, 2, 4, 8]. Такая ситуация действительно характерна для большинства хелатов оснований Шиффа и следует из дальнейшего изложения материала. Однако еще в ранних публикациях, процитированных в обзорах [5, 7, 9] и монографиях [2, 25], показана возможность реализации пятизвенных металлоциклических структур типов 1–3.



1



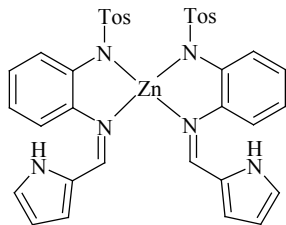
2



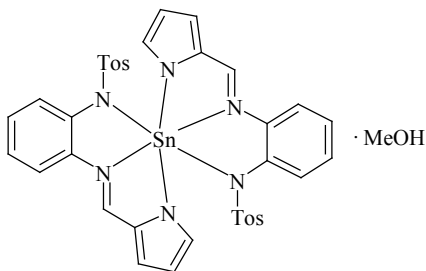
3: A, B, D = CR<sup>1</sup>, N;  
R = Alk, Ar, Het; R<sup>1</sup> = H, Alk

1, 2: X = NR<sup>1</sup>, O, S; Z = (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, Ar;  
R = Ar, Het; n = 0-6; R<sup>1</sup> = Ar, Tos;  
Tos = -SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-*p*

Металлохелаты типа 1 широко представлены комплексами с гетероциклическими координационно-активными R-заместителями [2, 5, 10]. Последние могут как участвовать, так и не участвовать в координационном взаимодействии [5, 25, 26]. Показательна ситуация с 1 (X = NTS, R = Pyr), образующего соединения 4 [27] и 5 [28] соответственно. Комплексы Salen типа 2 (X = O, Tos Z = Het = 2,6-Py) рассмотрены в обзоре [5].

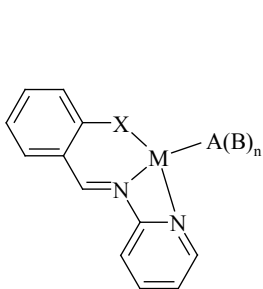


4

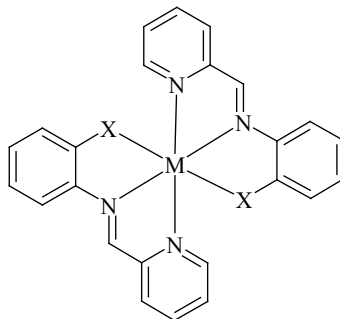


5

В отличие от пиррольного пиридиновый R-заместитель при  $X = O$  в основном участвует в связывании с металлом-комплексобразователем, повышая его координационное число (к.ч.). При этом образуются комплексы как с сохранением неорганических (A) и органических (B) фрагментов **6**, так и обычные хелатные структуры **7**.



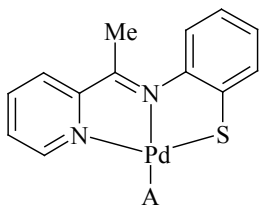
**6:**  $X = \text{NTos}, O$ ;  
 $A = \text{Cl}, \text{ONO}_2, \text{OCOMe}$ ;  
 $B = \text{Me}, \text{Bu}, \text{Ph}$



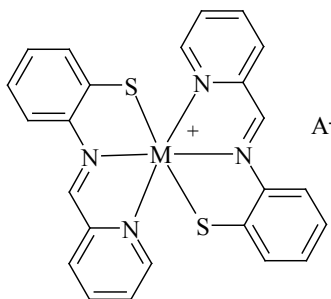
**7:**  $X = \text{NTos}, O$ ;  $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$

Среди **6** выделим недавно описанные комплексы  $\text{Cu(II)}$  ( $X = \text{NTos}$ ) [29] и  $X = O$ ,  $M = \text{Sn(IV)}$  [30],  $\text{Fe(II)}$  [31],  $\text{Pd(II)}$  [32] и  $\text{Cu(II)}$  [33, 34]. Координационные соединения типа **7** синтезированы и структурно охарактеризованы в случае  $X = \text{NTos}$  для  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Cu(II)}$  [29];  $X = O$ ,  $M = \text{Fe(II)}$  [35],  $\text{Ni(II)}$  [36],  $\text{Zn(II)}$  и  $\text{Cd(II)}$  [37]. Железо(III) образует катионный комплекс с перхлорат-анионом [35].

Кроме рассмотренных **1** ( $X = S$ ) [5, 10, 38], отметим РСА-охарактеризованные координационные соединения  $\text{Pd(II)}$  – **8**, содержание  $\text{OCOMe}$  (A) или Me (B)-фрагменты [32].

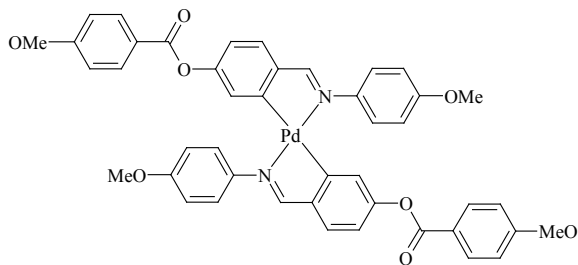


**8:**  $A = \text{OCOMe}, \text{Me}$

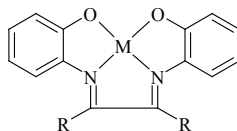


**9:**  $M = \text{Co}, A = \text{Cl}$ ;  $M = \text{Fe}, A = \text{BPh}_4$

Co(II)[39] и Fe(III)[40] образуют катионные комплексы типа 9. Привлекательна подобная 1 структура 10, в которой в результате циклопалладирования [2] образуются пятичленные C, N-металлохелатные структуры [41]. В отсутствие РСА данных неубедительна структура 11 (тип 2 при  $n = 0$ ) [42].



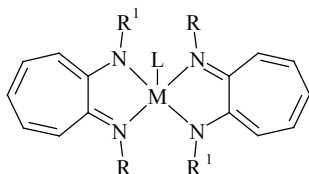
10



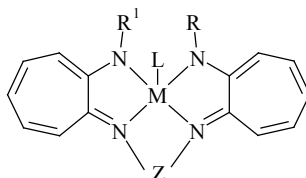
11

Комплексные соединения типа 3 рассмотрены в монографиях [2, 26] и обзорах [9, 25, 43].

Кроме указанных, пятичленные металлоциклы образуются в координационных соединениях, содержащих нестандартные альдегидные фрагменты. К ним относятся хелаты аминотрополониминов 12, 13 [10, 18, 44–46], оснований Шиффа пиридин-2-альдегида типа 14 ( $R = \text{Py}$ ) [47, 48] и 2,6-пиридиндиальдегида [49–53].



12:  $R = i\text{-Pr}, t\text{-Bu}, \text{Bz}, \text{Ar}$ ;  
 $R^1 = \text{Alk}, \text{ArTos}, \text{NaphtTos}$ ;  
 $\text{ArTs} = -\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}p$ ;  
 $\text{NaphtTs} = -\text{SO}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NMe}_2$ ;  
 $L = \text{Cl}, \text{NO}$



13:  $Z = (\text{CH}_2)_n$ ;  $n = 2-6$ ;  $L = \text{Cl}, \text{NO}$

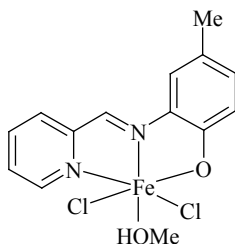
Получение лигандов для комплексов типа 12 и 13 осуществлено в результате многостадийных синтезов [18, 45, 46]. Комплексы 12, 13 получены из хлоридов металлов в тетрагидрофуране (ТГФ). Строение



этих комплексов доказано методом РСА [45]. Они представляют интерес в качестве люминофоров и флуоресцентных сенсоров [18, 46].

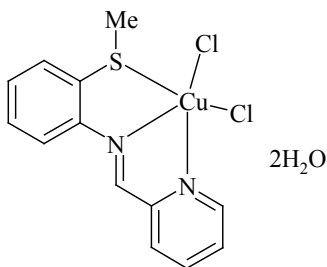
Среди описанных комплексов выделим структурно охарактеризованное соединение индия **13** ( $M = \text{In}$ ,  $R = i\text{-Pr}$ ,  $L = \text{Cl}$ ,  $Z = [\text{CH}_2]_3$ ), на основе которых в результате обмена хлора получена серия трициклических хелатов с  $L = \text{Me}$ ,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ,  $\text{OBu}$  [45]. Строение аналогичных комплексов галлия(III) охарактеризовано данными  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии [46].

Характерным комплексом типа **14** является хелат железа с координированным пиридиновым азотом [47].

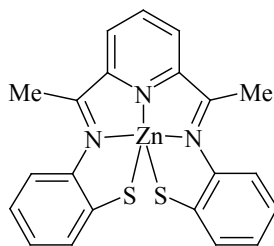


**14**

Хелаты анилов пиридин-2-альдегида представлены молекулярным хелатом **15** с координационным узлом  $\text{CuN}_2\text{SCl}_2$  [48].

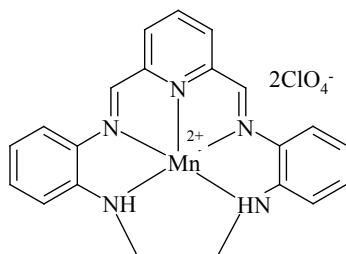


**15**

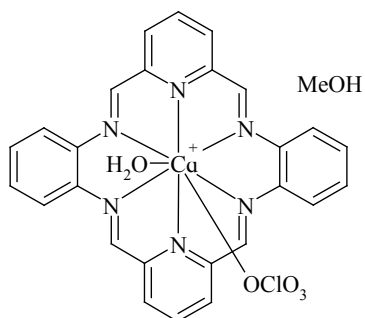


**16**

Первый структурно охарактеризованный комплекс **16** основания Шиффа 2,6-дикарбонилпроизводных пиридина с  $\text{N}_3\text{S}_2$  хелатным окружением был описан еще в 1973 г. [49]. Позже были представлены катионные комплексы с  $\text{MN}_5$  – **17** [50] и  $\text{MN}_6$  – **18** [51] металлоциклами.

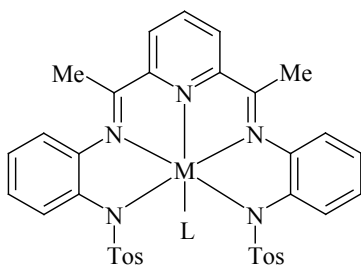


17

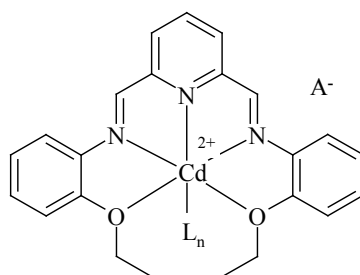


18

Нейтральное тетрахелатное  $N_5$  лигандное окружение имеет комплекс **19** [52].



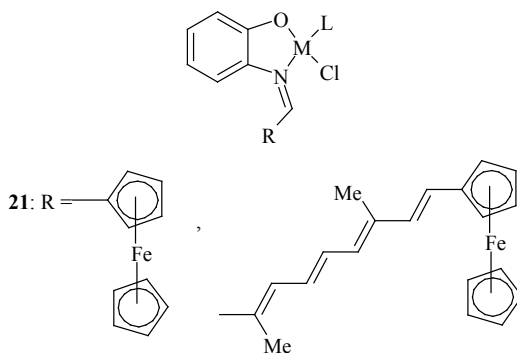
19: M = Zn, L = none; M = Cd, L = H<sub>2</sub>O



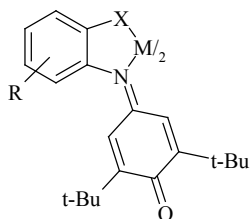
20: L = H<sub>2</sub>O, n = 2, A = ONO<sub>2</sub>, ClO<sub>4</sub>

Катионные кадмиевые хелаты с различными анионами представлены комплексами оснований Шиффа **20** [53].

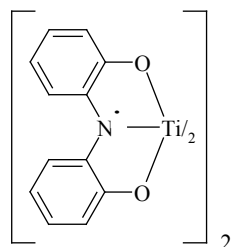
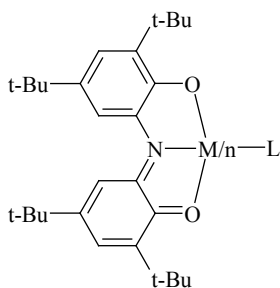
Среди нестандартных альдегидных составляющих отметим также ферроценилсодержащие **21** [5, 54] и п-хинонные **22** [55–57] фрагменты.



M = Pt, Pd, Ir, Ru; L =  $\text{PR}^1_3$ ;  $\text{R}^1$  = Et, *n*-Bu, Ph



Синтезирована и структурно охарактеризована серия трициклических комплексов **23** [57–60].

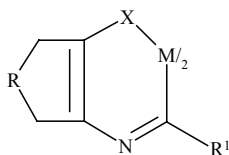


Они интересны тем, что  $\text{Al(III)}$  и  $\text{Ga(III)}$  комплексы, включающие анион-радикальный фрагмент, являются парамагнитными [58]. Для подобных хелатов  $\text{Ti(IV)}$ ,  $\text{Ge(IV)}$  и  $\text{Sn(IV)}$  характерен ферромагнитный обмен [57, 60]. Это необычное магнитное поведение комплексов *p*-металлов рассмотрено в обзоре [57].

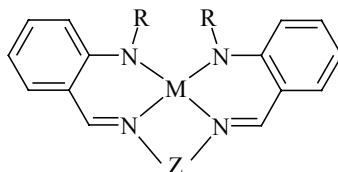
Хелаты серосодержащих оснований Шиффа типа **1** ( $\text{X} = \text{S}$ ) обсуждены в монографии [2] и обзорах [5, 10]. Из не учтенных в [5] публикаций отметим исследование [39], в которой синтезирован и охарактеризован PCA комплекс кобальта(III)  $[\text{CoL}_2\text{Cl}]$ , представляющий интерес в качестве модели нитрилгидратазы ( $\text{HL} = \text{N-2-mercaptophenyl-2'-pyridylmethyl-enimine}$ ).

## 2. ХЕЛАТЫ С ШЕСТИЗВЕННЫМИ МЕТАЛЛОЦИКЛАМИ

Такие типы координационных соединений в основном представлены металлохелатными структурами **25**. Обычно эти комплексы содержат ароматические фрагменты (R), донорные атомы (X) и координационно-активные или неактивные N-заместители (R<sup>1</sup>). Несмотря на то, что большинство комплексов оснований Шиффа, включающих шестичленные металлоциклы, представлены N, O-лигандным окружением [1–11], металлохелаты с MN<sub>4</sub> и MN<sub>n</sub>S(Se)<sub>m</sub> координационными узлами представляют большой интерес. Один из первых примеров синтеза бициклических комплексов типа **25** (R = цикло-C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>, X = Ntos, R<sup>1</sup> = Ar) представлен в [61].



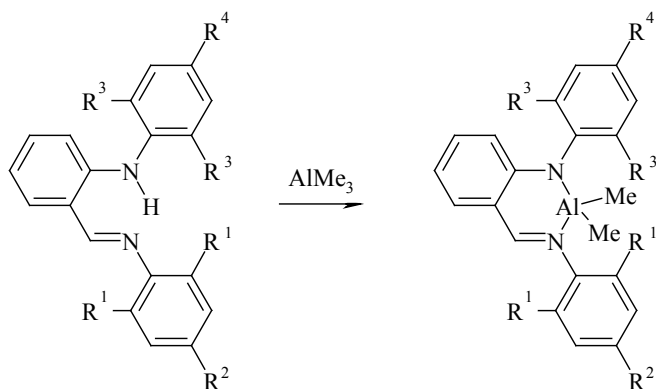
**25:** R = цикло-C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, Het;  
R<sup>1</sup> = Alk, Ar, Het; X = NR<sub>2</sub>, O, S,  
Se; R<sup>2</sup> = H, Alk, Tos



**26:** R = H, Alk, Tos; Z = (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>

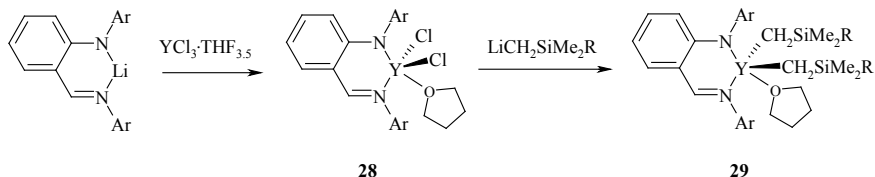
### 2.1. Азот и азот-халькогенные донорные атомы

Трициклические хелаты **26** (R = H) были описаны в статье [62]. Ряд подобных хелатов **25** и **26** рассмотрены в монографии [2] и обзорах [5, 6]. Среди них выделим серию комплексов типа **26** (R = Ts; M = Ni(II) [63, 64], Cu(II) [65] и Zn(II) [66]). Заслуживают внимания недавно синтезированные и структурно охарактеризованные диалкилалюминиевые комплексы с N-Ar-N-азометиновыми лигандами **27** [67].

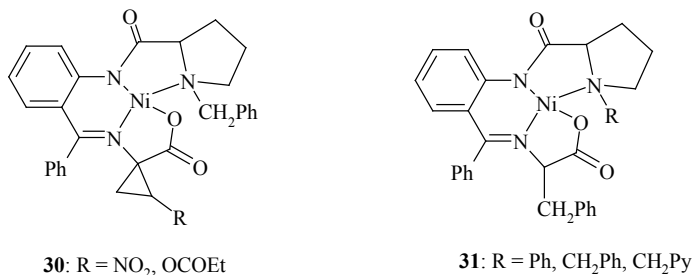


- 27:**  $R^1 = R^3 = i\text{-Pr}$ ,  $R^2 = R^4 = \text{H}$  (a);  
 $R^1 = R^3 = \text{Me}$ ,  $R^2 = R^4 = \text{H}$  (b);  
 $R^1 = i\text{-Pr}$ ,  $R^2 = R^3 = \text{H}$ ,  $R^4 = \text{Me}$  (c);  
 $R^1 = R^3 = \text{H}$ ,  $R^2 = R^4 = \text{Me}$  (d)

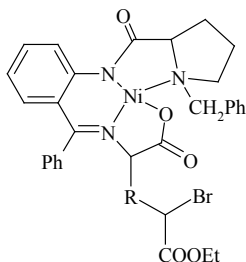
На основе подобных лигандных систем получена серия иттриевых ТГФ – аддуктов, содержащих при указанном комплексообразователе хлоридные **28** или метилкремнийуглеводородные **29** фрагменты [68].



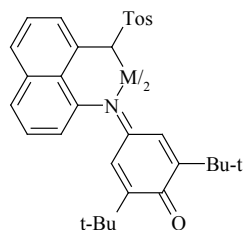
Азометиноаминный фрагмент входит в состав лигатирующих N, N, O-доноров, образующих трициклические структуры **30** [69, 70].



Близкая структурно-координационная ситуация характерна для комплексов типа **31** [71–73] и **32** [74].

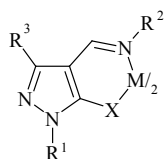


**32:** R = CH<sub>2</sub>CBrOCOEt,  
PhNHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCOMe-*p*

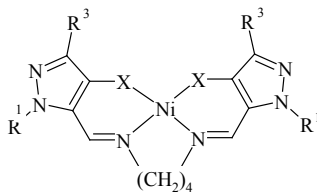


**33**

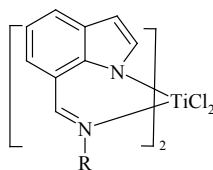
Среди нестандартных структур комплексов оснований Шиффа с координационным узлом MN<sub>4</sub> выделим хелаты, полученные на основе азометинов моно-*N*-тозилированного 1,8-фенилендиамина и парахинона **33** [75], 4-имино-5-аминопиразола **34** (X = NH) [76] и **35** (X = NH) [77], а также 7-формилиндола **36** [78].



**34:** X = NR, O, S, Se

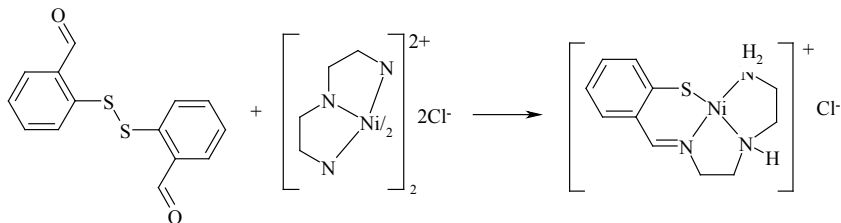


**35**

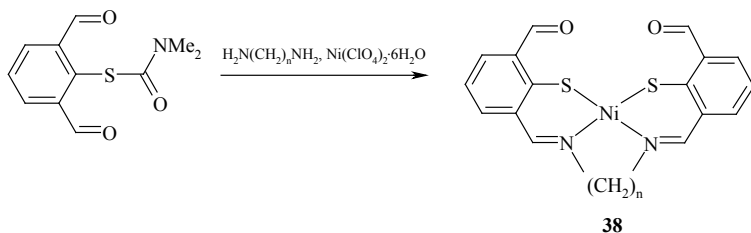


**36**

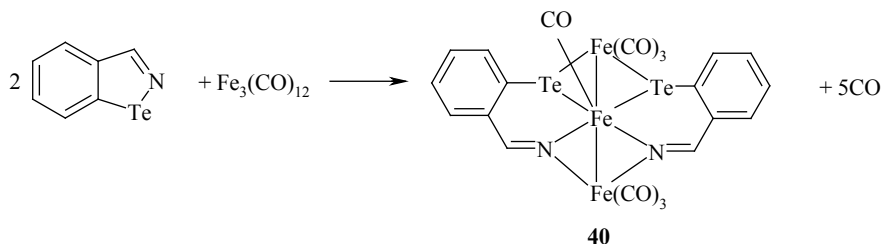
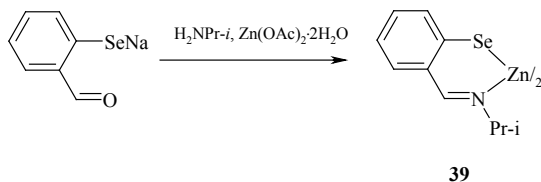
Халькогеназотное лигандное окружение реализуется в значительном числе из структур комплексных соединений [2, 5, 6, 10, 43]. В этой связи выделим темплатные синтезы, приводящие к получению хелатов с MN<sub>m</sub>S<sub>n</sub> – лигандным окружением **37** [79] и **38** [80, 81].



**37**

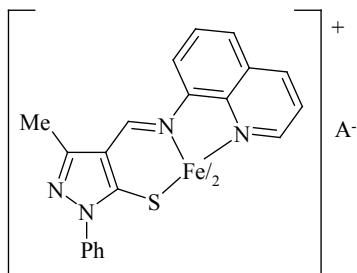


Хелаты селен- и теллурсодержащих ароматических оснований Шиффа представлены единичными структурами **39** [5, 10, 82] и **40** [5, 83].

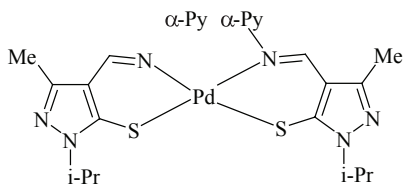


Существенно больше S- и Se-содержащих азометиновых хелатов среди комплексов гетероциклических оснований Шиффа [1, 2, 5, 6, 10]. Отметим в этой связи необычные катионные комплексы железа **41** [84], а также *цис* (**42**)- и *транс* (**43**)-структуры хелатов палладия, полученные на основе азометиновых производных S-тиопиразола с координационно **42** [85]- и стерео **43** [86]-активными заместителями при N-атоме C=N-связи.

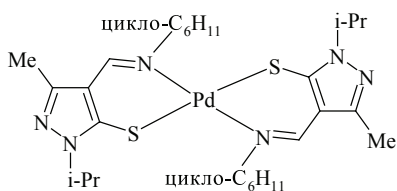




41: X = FeCl<sub>4</sub>, ClO<sub>4</sub>



42



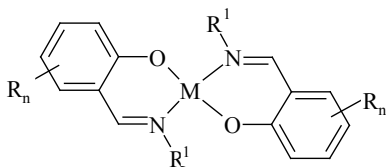
43

Подобные медные комплексы, представляющие интерес в качестве биомиметических моделей активных центров «голубых» медных белков, описаны в публикациях [22, 87–90] и цитированной в них литературе.

## 2.2. N, O-донорные центры

Интерес к комплексам салицилидениминамов и их замещенных проявляется и в XXI веке.

Получена серия комплексов типа **44** с широко варьируемыми заместителями R = R<sup>1</sup> и металлоцентрами.

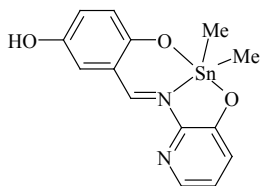


44: n = 1-2

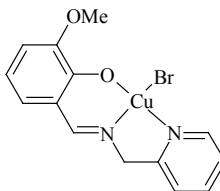
Такие комплексы типа **44** структурно охарактеризованы при  $R = H$  для  $Co(II)$  ( $R^1 = CH_2Ph$ ) [91],  $Fe(II)$  ( $R^1 = i-Pr$ ) [92],  $Cu(II)$  ( $R^1 = Ph$  [93],  $p-Tol$  [94, 95],  $PhCHMe$  [96]),  $Zn(II)$  ( $R^1 =$  циклогексил [97],  $CH_2Ph$  [98]). Синтезированы и изучены методом РСА ряд хелатов того же типа, содержащих в альдегидном фрагменте алкильные заместители  $R = Me$ ,  $R^1 = i-Pr$ ,  $M = Zn(II)$  [99];  $R = t-Bu$ ,  $R^1 = Me$ ,  $M = Cu(II)$  [100],  $Zn(II)$  [101, 102];  $R^1 = HMe$ , циклогексил [96],  $R^1 = R$ ,  $R = Me$ ,  $t-Bu$  ( $R^1 = Me$ ,  $M = Co(II)$  [103];  $R$ ,  $R^1 = t-Bu$  ( $R^1 = HMe$ , циклогексил,  $M = Cu(II)$  [96].

$R(N)$ -замещенные комплексы представлены бис-хелатами **44** с диэтиламино- ( $R = NEt_2$ ) [104] и нитро- ( $R = NO_2$  [105–107]) заместителями. Первые включают комплексы  $Co(II)$ ,  $Cu(II)$  ( $R^1 = C_6H_4NO_2-p$  [104], вторые – координационные соединения  $Co(II)$  ( $R^1 =$  циклогексил [105]) и  $Zn$  ( $R^1 =$  циклогексил [106],  $PhChMe$  [107]).

Широко известны  $R(O)$ -замещенные координационные соединения, включающие бис-хелаты оснований с гидрокси- [108] и алкокси- [109–112] заместителями. Среди этих комплексов, кроме хелатов типа **44** ( $M = Zn(II)$ ,  $R = OEt$ ,  $R' = PhCHMe$  [110],  $R = OMe$ ,  $R^1 = PhCHMe$  [107],  $R^1 = CH_2CH_2OH$  [111]), описаны и структурно охарактеризованы комплексы **45** [108] и **46** [109].

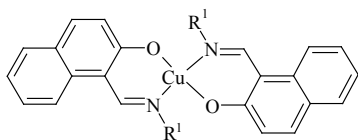


**45**

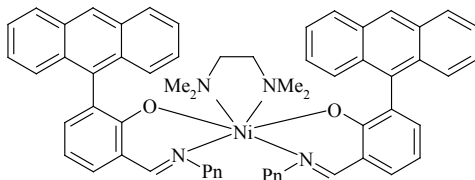


**46**

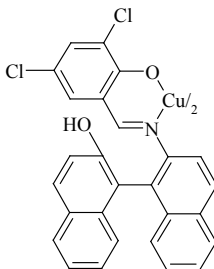
В качестве ароматических составляющих оснований Шиффа могут выступать нафталиновые **47** ( $R^1 = HCEt_2$ ,  $C_8H_9CHMe$ ) [96, 112] и фенилантраценовые **48** фрагменты [113].



47



48

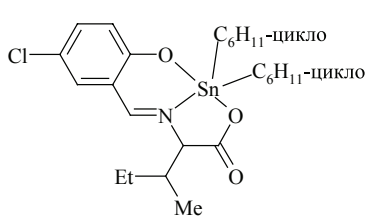


49

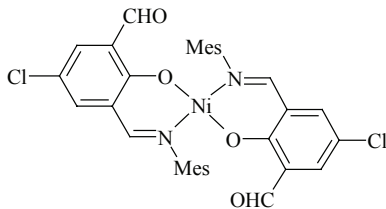
Существенное место среди хелатов оснований Шиффа занимают комплексы арилгалогензамещенных ( $R = Cl, Br; n = 1$ ) салицилидениминов, представленные хлор- и бромпроизводными **44** ( $M = Ni(II), R^1 = i\text{-Pr}, R^1 = PhCHMe$  [118];  $M = Cu(II), R^1 = PhCHMe$  [110],  $M = Zn(II), R = PhCHMe$  [107],  $PhCHEt$  [119]). Они включают монохлорзамещенные **44** ( $M = Cu(II), R^1 = i\text{-Pr}$  [114],  $R^1 = \text{циклогексил}$  [115],  $R^1 = CH_2CH_2OH$  [116];  $M = Zn(II), R^1 = \text{cyclohexyl}$  [117];  $M = Ni(II), R^1 = i\text{-Pr}, R^1 = PhCHMe$  [118]).

Подобные комплексные соединения описаны для дихлорзамещенных ( $R = Cl, n = 2, M = Ni(II), R^1 = i\text{-Pr}, R^1 = PhCHMe$  [118];  $M = Cu(II), R^1 = PhCHMe$  [110];  $M = Zn(II), R = PhCHMe$  [107],  $PhCHEt$  [119];  $M = Cu(II), R = 2'\text{-гидрокси-1,1'-бинафтил}$  **49** [120]).

Для указанного монохлорзамещенного альдегида описан комплекс **50** [121], а также бис-хелат **51** [122].



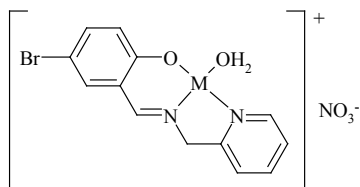
50



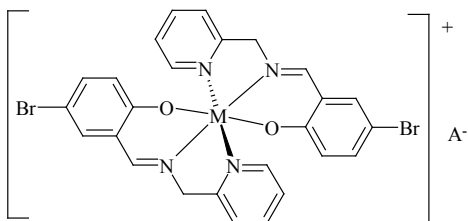
51

Структурно охарактеризованные бис-хелаты типа **44** с  $R = Br$  представлены комплексами  $Ni(II)$  ( $R^1 =$  циклогексил [123, 124]);  $Cu(II)$  ( $R^1 =$  циклогексил [125],  $MeCH_2Et$  [126],  $MeCHPh$  [126]);  $Zn(II)$  ( $R^1 =$  циклогексил [127]).

Кроме указанных, описаны тетракоординированные комплексные соединения **52**, содержащие координационно-N-активные пиридиновые заместители при атоме азота азометинового фрагмента ( $M = Cu(II)$  [128] и  $M = Zn(II)$  [129]).

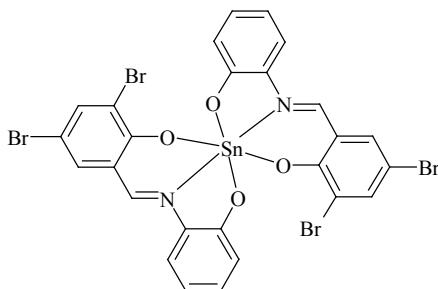


52:  $M = Cu, Zn$

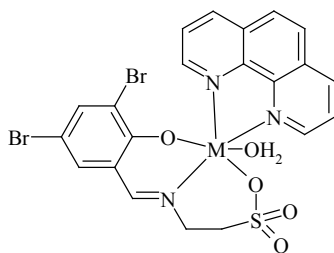


53:  $M = Fe(III), Co(III)$ ;  $A = ClO_4, NO_3$

Гексакоординированные хелаты **53**, образованные монобромзамещенными в альдегидном ядре азометинами и O-донорными фрагментами **55** [130, 131]. К дибромзамещенным относятся комплексные соединения с фенольным N-заместителем **54** [28] и аддукты с 1,10-фенантролином, содержащие моно-O-координированный этаносульфонатный фрагмент **55** ( $M = Ni(II)$  [132],  $M = Zn(II)$  [133]).



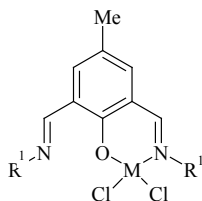
54



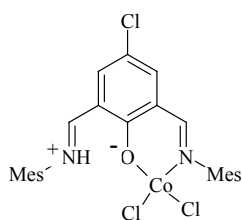
55: M = Ni, Zn

EtOH

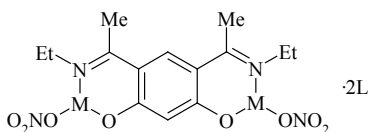
Известен ряд координационных соединений, содержащих бис-азометиновые лиганды **56** (M = Co(II), R<sup>1</sup> = Mesyl [134]; Zn(II), R<sup>1</sup> = MeCHPh [135]), **57** [136] и **58** [137].



56: M = Co, Zn;  
R<sup>1</sup> = Mes, CH(Me)Ph

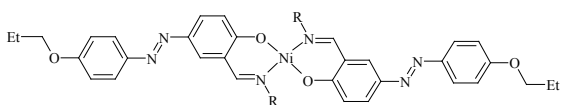


57

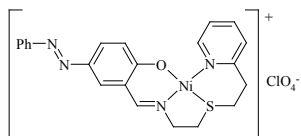


58: M = Cu, UO<sub>2</sub>; L = bipy, 1,10-phen

Описано несколько структур комплексов оснований Шиффа, содержащих в альдегидном ядре азофрагменты **59** (M = Ni, R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>Et, R<sup>1</sup> = n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, L = none [138]; M = Cu, R = Ph, R<sup>1</sup>-R<sup>1</sup> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, L = none [139b]; M = Ni, R = 4-Py, R<sup>1</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>Et, L = Py [139c]) и **60** M = Ni [140a] и M = Cu [140b].

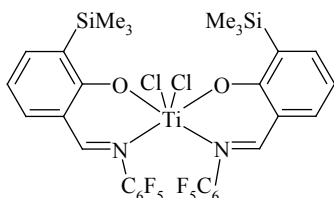


59

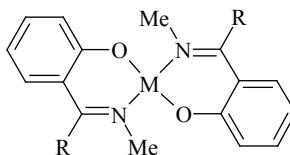


60

Достаточно экзотичной представляется структура азометинового комплекса Ti(IV), содержащего в альдегидных фрагментах SiMe<sub>3</sub>-группы и пентафторфенильные заместители при атоме азота C=N составляющих **61** [142].

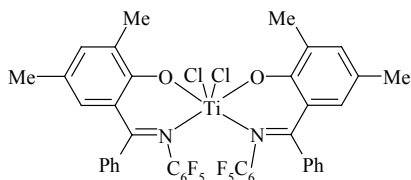


**61**

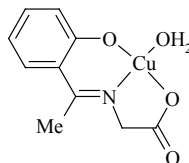


**62:** M = Ni, Pd; R = 2,4-di-*i*-PrC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, Mes

Помимо хелатов альдиминов, описаны комплексы, полученные исходя из кетоиминов. К ним относятся бис-хелаты типа **62** (M = Ni(II), R = 2,6-*i*-propylphenyl [142], M = Pd(II), R = Me, R' = Mesyl [143]). Близок к описываемым комплексам и бис-хелат Ti(IV) **63**, содержащий N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-лигандное окружение [144].

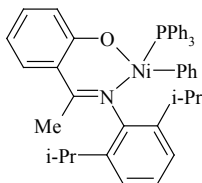


**63**



**64**

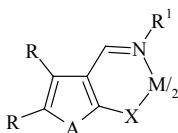
Кроме указанных, интерес представляют кетиминные структуры, содержащие координационно-активный О-заместитель **64** [145] и металлоорганический комплексообразователь **65** [142].



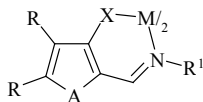
**65**

Широко представлены комплексы, полученные на основе азометинов гетероциклических карбонилпроизводных [1, 2, 4–6, 10].

Наряду с хелатами с пиразольным фрагментом **34**, **35**, **41–43**, среди таких координационных соединений описаны комплексы пятичленных фундаментальных гетероциклов: пиррола, фурана и тиофена **66**, **67** [5, 6, 10, 25].

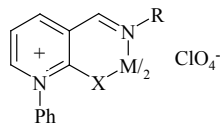


**66**



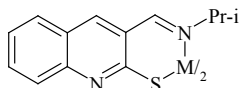
**67**

A = NR<sup>2</sup>, O, S; R = Alk, Ar, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-cyclo

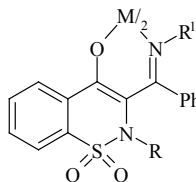


**68**: X = O, S; M = Cu, Zn;  
R = (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, Ar

Хелаты оснований Шиффа шестизвенных гетероциклических систем описаны преимущественно для азинов **68** и **69** [10, 25, 146] и их тиодиоксипроизводных **70** [147–149].



**69**: M = Zn, Cd



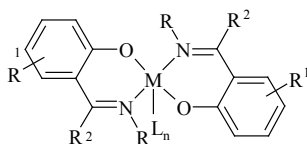
**70**: R = Alk; R<sup>1</sup> = Ar,  $\text{Ar} \text{ à } \text{ò} \text{è} \text{í} \text{è} \text{ò} \text{è} \text{í}$  ;  
M = Co, Ni, Cu, Zn

Строение комплексов **70** (R = Et, R<sup>1</sup> = антипирин) [147, 148] доказано методом РСА.

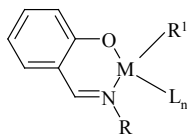
## 2.3. Аминные фрагменты

### 2.3.1. Координационно-неактивные заместители

Комплексные соединения с координационно-неактивными заместителями при N-атоме азометиновой связи представлены хелатами типа **71**, **72** с предельными ациклическими и циклическими углеводородами и их производными, а также с ароматическими фрагментами.



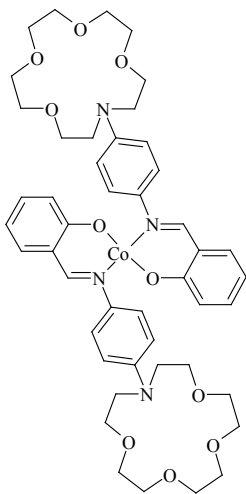
71: L = none, Cl



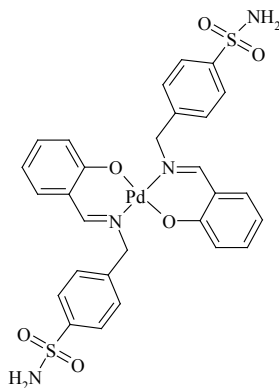
72: L = Py, PPh<sub>3</sub>; R<sup>1</sup> = Me, Ph

В качестве R-заместителей в структурно охарактеризованных комплексах **71** при R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H и L = O выступают алкильные, например, н-пропильный (M = Zn(II)) [150], аллильный (M = Pd(II)) [151], хлорпропильный (M = Ni(II)) [152] и метилфенильный (M = Cu(II)) [153] фрагменты. Широко представлены подобные бисхелаты ароматических аминов **71** (R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-*p*, R<sup>1</sup> = H, M = Cu(II) [154]; R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-*p*, R<sup>1</sup> = OMe-6, M = Co(II) [155]; R = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-3,5, R<sup>1</sup> = H, M = Cu(II) [156]; R = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>-2,6, R<sup>1</sup> = H, M = Ni(II) [113]; R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(HC=CH<sub>2</sub>)-*p*, R<sup>1</sup> = H, M = Pd(II) [151]; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COMe)-*p*, R<sup>1</sup> = H, M = Cu(II) [157]; R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NMe<sub>2</sub>)-*p*, R<sup>1</sup> = H, M = Zn(II) [158]; R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OMe)-*p*, R<sup>1</sup> = H, M = Cu(II) [159]; R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(F)-*p*, R<sup>1</sup> = OMe-3, M = Cu [160]).

Известно несколько комплексов с достаточно экзотическими фрагментами в N-Ar-R-заместителях. Среди них 4-(1-аза-15-краун-5, R = H) **73** [161, 162], 4-(бензенсульфонамид) **74** [163] и 4-(4,4,5,5-тетраметил (1.3.2.-диоксборан), **75** [164].

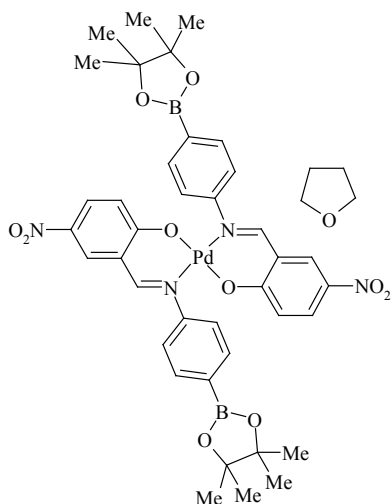


73

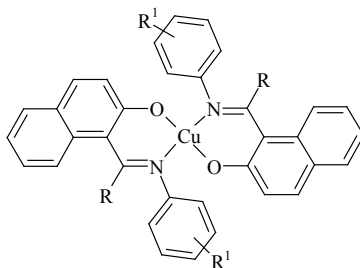


74





75



76

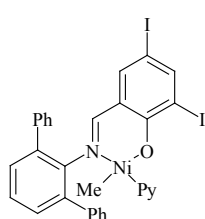
В случае лигирующих оснований Шиффа нафткарбонилпроизводных описаны комплексы **76** ( $R = H$ ,  $R^1 = \text{iodo-2}$  [165];  $R = Me$ ,  $R^1 = C_6H_3(i-C_3H_7)_2$  [142]).

Среди координационных соединений типа **71** ( $L = CL_n$ ) с N-арильными заместителями отметим монохлоридный комплекс алюминия ( $R = C_6H_3(i-C_3H_7)_2$ ,  $R = 4-Me$ ,  $M = Al(III)$ ,  $n = 1$  [166]) и дихлоридные соединения титана(IV) ( $R = \text{allyl}$ ,  $R^1 = 6-Ph$ ,  $M = Ti(IV)$ ,  $n = 2$  [167],  $R = CF_5$ ,  $R^1 = H$ ,  $Me$ ,  $i-Pr$ ,  $t-Bu$ ,  $SiMe_3$ ,  $SiEt_3$  [142, 168],  $R = CF_5$ ,  $R^1 = Me$ ,  $Et$ ,  $i-Pr$ ,  $t-Bu$ ,  $R^2 = H$ ,  $Ph$ ,  $M = Ti(IV)$ ,  $n = 2$  [145]). Эти комплексы представляют интерес в качестве катализаторов [148].

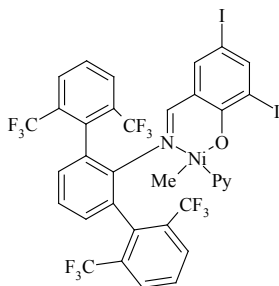
Если хелаты типа **71** с  $RNAr$  заместителями являются классическими объектами современной координационной химии [1, 2, 5, 6], то подобные комплексы, содержащие циклопарафиновые фрагменты при азометиновом азоте, распространены сравнительно мало. К ним относятся салицилидениминатные структуры ( $L = O$ ) с N-циклопропил ( $M = Mn(II)$  [169],  $Cu(II)$  [170],  $Zn(II)$  [171-174], циклобутил ( $M = Cu(II)$  [170]) и циклогексил ( $M = Co(II)$  [175]) заместителями. Циклопропильный и циклобутильный фрагменты введены и в комплексы ( $M = Cu(II)$ ) 3-гидрокси-2-нафтилиденимина [170].

Тип **72** также представлен только ограниченным числом комплексов, содержащих при никелевом комплексообразователе метил- и пи-

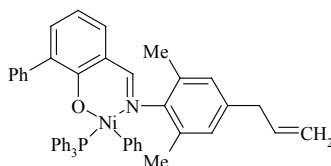
ридиновый **77** и **78** [176] или фенил- и фосфиновый **79** [177] фрагменты.



77



78



79

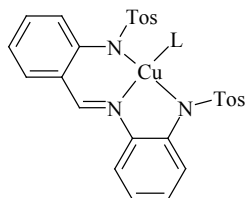
### 2.3.2. Координационно-активные заместители

Комплексные соединения оснований Шиффа с координационно-активными фрагментами при N-атоме C=N-связи систематизированы с учетом типа дополнительных донорных центров (N, P, O, S), их числа, электронной конфигурации металла и характера альдегидной составляющей.

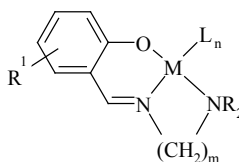
Отдельные аспекты этого вопроса рассмотрены в обзорах [5, 6] и монографии [2].

#### 2.3.2.1. N-содержащие заместители

На основе о-тозиламинобензальдегида и моно-N-тозилированного о-фенилендиамина получены и структурно охарактеризованы отдельные комплексные соединения, например, типа **80** (L = H<sub>2</sub>O [178], L = 2-аминопиридин [179]).



80

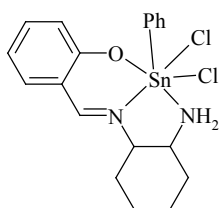


81

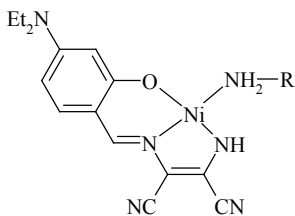
Основная масса рассматриваемых хелатов получена исходя из анилов салицилового альдегида. К ним относится серия комплексов

с алкилмоноаминными фрагментами **81**, повышающими на единицу координационное число комплексообразователя. Она включает комплексы Al(III) ( $R = \text{Me}$ ,  $R^1 = \text{di-}t\text{-Bu}$ ,  $L = \text{Me}$ ,  $m = 1$ ,  $n = 2$  [180]; Ni(II) ( $R = \text{Me}$ ,  $R^1 = 1,2\text{-cyclo-C}_4\text{H}_4$ ,  $L = \text{NCS}$ ,  $m = 1$  [181],  $R = \text{Et}$ ,  $R^1 = 2, 4\text{-di-Cl}$ ,  $L = \text{N}_3$ ,  $m = n = 1$  [182]; Cu(II) ( $R = R^1 = \text{Me}$ ,  $R^1 = \text{Cl}$ ,  $L = \text{OCOMe}$ ,  $m = n = 1$  [183],  $R = \text{Me}$ ,  $R^1 = 2,4\text{-di-Br}$ ,  $L = \text{NCS}$ ,  $m = n = 1$  [184],  $R = \text{Et}$ ,  $R^1 = \text{H}$ ,  $L = \text{N}_3$ ,  $m = n = 1$  [185],  $R = \text{Et}$ ,  $R^1 = 2,4\text{-di-Cl}$ ,  $L = \text{N}_3$ ,  $m = n = 1$  [186]) и Zn(II) ( $R = \text{Me}$ ,  $R^1 = 3,5\text{-di-}t\text{-Bu}$ ,  $L = \text{Cl}$ ,  $L^1 = \text{MeOH}$ ,  $n = 1$  [187]).

Аминные фрагменты включены в циклогексильные **82** [188] и этилендинитрильные **83** [189] заместители.



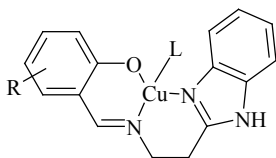
**82**



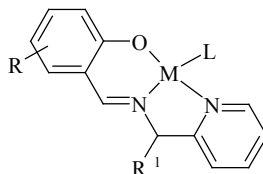
**83**

В качестве моно-N-донорных лигандных фрагментов в хелатах оснований Шиффа выступают азотистые гетероциклы – азолы и азины [1, 5, 25].

К первым относятся комплексы **84** с бензимидазольным заместителем Cu(II) ( $R = 4\text{-Br}$ ,  $L = \text{NCS}$  [190],  $R = 5\text{-NO}_2$ ,  $L = \text{Cl}$  [191]) и Zn(II) ( $R = 4\text{-Br}$ ,  $L = \text{Cl}$  [192]).



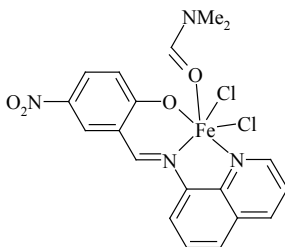
**84**



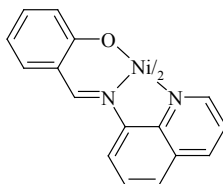
**85**

Основания Шиффа с азиновыми фрагментами образуют хелаты **85**, в которых пиридиновый заместитель связан с различными металлами – Al(III) ( $R = 3,5\text{-di-}t\text{-Bu}$ ,  $R^1 = \text{H}$ ,  $L = \text{Me}_2$  [180]), Fe(III) ( $R = R^1 = \text{H}$ ,  $L = 2\text{Cl-MeOH}$  [193]), Cu(II) ( $R = 4\text{-NO}_2$ ,  $R^1 = \text{H}$ ,  $L =$

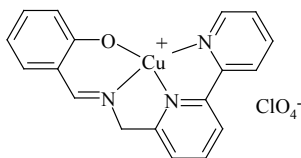
= NCS-MeOH [194];  $R = R^1 = H$ ,  $L = H_2O$  [195];  $R = 3-OMe$ ,  $R^1 = H$ ,  $L = Cl$  [109],  $R = cyclo-C_4H_4$ ,  $R^1 = H$ ,  $L = ONO_2$  [196],  $R = H$ ,  $R^1 = Py$ ,  $L = Cl$  [197]) и  $Zn(II)$  ( $R = 4-NO_2$ ,  $R^1 = H$ ,  $L = NCS-MeOH$  [198],  $R = R^1 = H$ ,  $L = H_2O$  [199],  $R = cyclo-C_4H_4$ ,  $R^1 = H$ ,  $L = ONO_2$  [200]). К подобным комплексам относятся хелаты, содержащие 8-аминохинолиновые **86** [201], **87** [202] и 2,2-бипиридные N-заместители **88** [203].



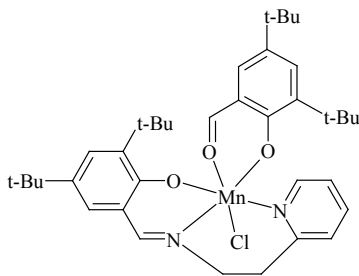
**86**



**87**



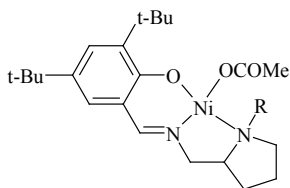
**88**



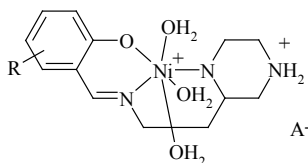
**89**

Пиридин координирован в разнолигандном (салицилальминато-салициальдегидатном) комплексе  $Mn(III)$  **89** [204]. Вместе с тем известен ряд салицилиденовых бис-хелатов, в которых атом азота азиновых циклов, непосредственно связанных с  $N=C$ -фрагментом, не участвует в координации [2, 5, 6, 205, 206].

Дополнительное участие в координации с комплексообразователем характерно для комплексов, содержащих гидрированные пяти- (пирролидин **90**:  $R = CH_2C_6H_5$ ,  $1-CH_2C_{10}H_7$  [207]) и шестичленные азотистые гетероциклы, например, пиперазин **91** ( $R = H$ ,  $NO_2$ ,  $Br$ ;  $A = SO_4$ ,  $2 BPh_4$ ) [208].

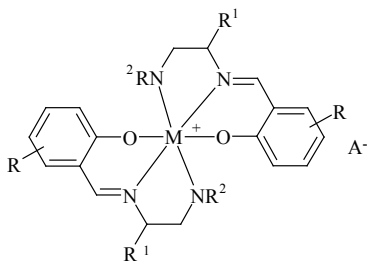


90

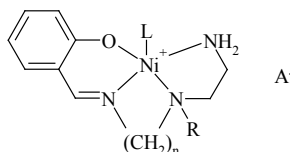


91

В комплексах типа **92** моноаминные заместители повышают к.ч. на два.

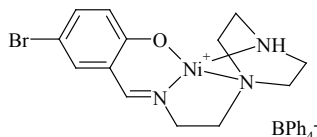


92: M = Co, Fe

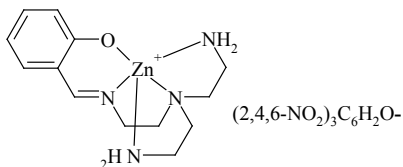


93

К ним относятся хелаты Co(II) ( $R = R^1 = H$ ,  $R^2 = CH_2CH_2OH$ ,  $A = NO_3^-$  [209],  $R = R^1 = H$ ,  $R^2 = CH_2CH_2OH$ ,  $A = Cl^-$  [210]) и Fe(III) ( $R = 3-OMe$ ,  $R^1 = Me$ ,  $R^2 = H$ ,  $A = PF_6^-$  [211],  $R = 5-Br$ ,  $R^1 = H$ ,  $R^2 = Et$ ,  $A = PF_6^-$  [130]). Повышается к.ч. на два и в комплексах типа **93** в результате координации N-заместителей с двумя аминными фрагментами: Ni(II) ( $R = H$ ,  $L = O$ ,  $X = NH$ ,  $n = 1$ ,  $A = ClO_4^-$  [211],  $R = Me$ ,  $L = O$ ,  $X = NH$ ,  $n = 2$ ,  $A = I^-$  [211]); Cu(II) ( $R = H$ ,  $L = H_2O$ ,  $X = O$ ,  $n = 1$ ,  $A = Cl^-$  [212–214]). Подобная ситуация наблюдается и в хелате **94** [208].

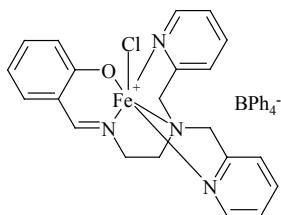


94

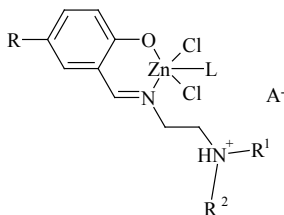


95

Для комплексных соединений, содержащих при азометиновом азоте три донорных N-атома типа **95** [215] и **96** [216], характерно повышение к.ч. на три.

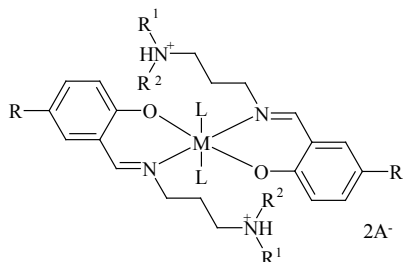


96

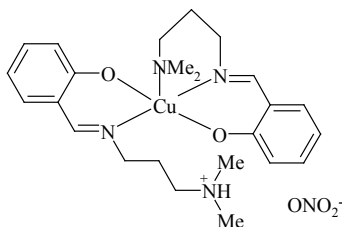


97

Кватернизированные аминокфрагменты не участвуют в дополнительной координации. Эта ситуация наблюдается в комплексах типов **97** и **98**.



98



99

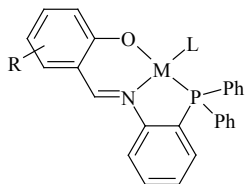
Хелаты типа **97** представлены только комплексами Zn(II) ( $R = R^1 = H$ ,  $R^2 = CH_2CH_2OH$ ,  $L = 0$  [217],  $R = 4-NO_2$ ,  $R^1 = R^2 = Me$ ,  $L = 0$  [218],  $R = 4-NO_2$ ,  $R^1 = R^2 = Me$ ,  $L = H_2O$  [218],  $R = 2,4-di-Cl$ ,  $R^1 = R^2 = Me$ ,  $L = 0$  [219]).

Более широкий набор металлов реализован в случае бис-хелатов **98**: Co(II) ( $R = R^1 = H$ ,  $R^2 =$  циклогексил,  $A = NCS$ ,  $L = 0$  [220]), Ni(II) ( $R = R^1 = H$ ,  $R^2 =$  циклогексил,  $A = NO_3^-$ ,  $L = 0$  [221],  $R = 4-OH$ ,  $R^1 = R^2 = Me$ ,  $A = Cl$ ,  $L = 0$  [222],  $R = R^1 = H$ ,  $R^2 =$  циклогексил,  $A = N_3$ ,  $L = 0$  [223],  $R = R^1 = H$ ,  $R^2 =$  циклогексил,  $A = NCS$ ,  $L = 0$  [224],  $R = NO_2$ ,  $R^1 = H$ ,  $R^2 =$  циклогексил,  $A = NO_3$ ,  $L = MeOH$  [225],  $R = C_4H_4$ ,  $R^1 = H$ ,  $R^2 =$  циклогексил,  $A = Cl$ ,  $L = H_2O$  [226]) и Cu(II) ( $R = H$ ,  $R^1 = R^2 = Me$ ,  $A = ClO_4$ ,  $L = 0$  [227],  $R = C_4H_4$ ,  $R^1 = H$ ,  $R^2 =$  циклогексил,  $A = Cl$ ,  $L = H_2O$  [228]).

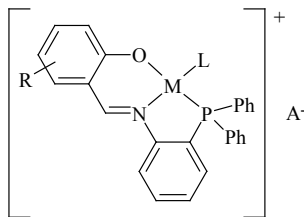
Естественно, что при включении в молекулу комплекса некватернизованного и кватернизованного N-заместителя в координации участвует только первый из них **99** [229].

### 2.3.2.2. Р-содержащие заместители

Координационные соединения оснований Шиффа с фосфорсодержащими донорными заместителями, в отличие от подобных азометиновых хелатов с N-донорами (раздел 2.3.2.1), представлены ограниченным числом палладиевых и платиновых комплексов типов **100** и **101** [230, 231].

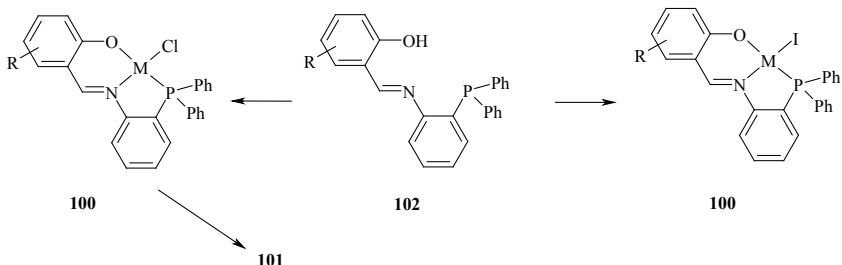


**100**: M = Pd, Pt;  
L = Me, Cl, I



**101**: L = PPh<sub>3</sub>, P(p-Tol)<sub>3</sub>, P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN)<sub>3</sub>,  
M = Pd(II), Pt(II)

Синтез лигандов **102** описан в публикациях [232, 233], координационные соединения синтезированы по нижеприведенной схеме [231]:



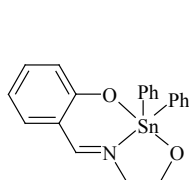
Хелаты охарактеризованы методами ИК и <sup>31</sup>P NMR спектроскопии, строение отдельных комплексов доказано методом РСА. К подобным координационным соединениям относятся **100** (R = H, L = Me [230]; R = 4-OMe, L = Cl [231]; R = 4-OMe, L = I [231]; R = 4-Br, L = Cl [231]), **101** (R = 4-Cl, L = Pp-Tol<sub>3</sub>, A = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> [231]; R = 4-Br, L = PPh<sub>3</sub>, A = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> [231]).

### 2.3.2.3. О-содержащие заместители

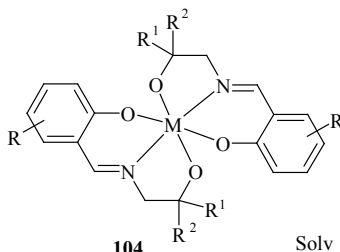
Среди координационных соединений оснований Шиффа с такими заместителями наиболее широко представлены комплексы,

содержащие при N-атоме C=N связи спиртовые фрагменты. Они включают структуры нескольких типов: с OH-депротонированными O-координированными **103–105**; протонированными O-координированными **106, 107** с некоординированными **108** спиртовыми фрагментами и смешанно-лигандно координированные **109**, включающие протонированные и некоординированные алкогольные O-заместители.

В литературе XXI века комплексы первого типа представлены O-координированными хелатами **103** [234] и **104** [235–240].



**103**

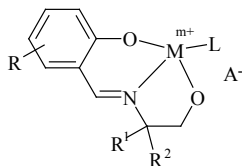


**104**

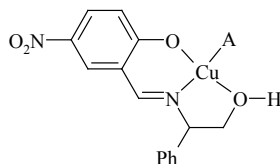
Solv

К комплексам типа **104** относятся хелаты Ti(IV) ( $R = R^1 = R^2 = H$ , Solv = 0 [235];  $R = H$ ,  $R^1 = R^2 = Me$ , Solv = 0 [236]), Mn(IV) ( $R = R^1 = R^2 = H$ , Solv = MeCN [237];  $R = R^1 = H$ ,  $R^2 = Ph$ , Solv = 0 [238];  $R = R^1 = H$ ,  $R^2 = CH_2Ph$ , Solv = ДМФА [239];  $R = C_4H_4$ ,  $R^1 = R^2 = H$ , Solv = 0 [240]).

Среди **105** комплексы Ni(II) ( $R = H$ ,  $R^1 = Me$ ,  $R^2 = CH_2OH$ ,  $m = 1$ ,  $L = Py$ ,  $n = 3$ ,  $A = MeCOO^-$  [241]), Cu(II) ( $R = H$ ,  $R^1 = R^2 = CH_2OH$ ,  $m = A = 0$ ,  $L = Cl$  [237];  $R = H$ ,  $R^1 = R^2 = CH_2OH$ ,  $M = A = 0$ ,  $L = Br$  [153]) и Zn(II) ( $R = R^1 = R^2 = H$ ,  $m = 0$ ,  $A = MeCOO^-$ ,  $L = H_2O$  [242]).



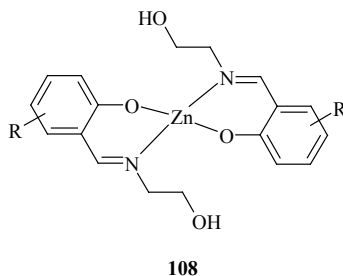
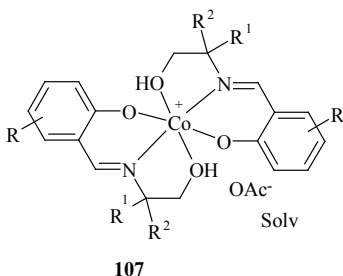
**105**



**106**

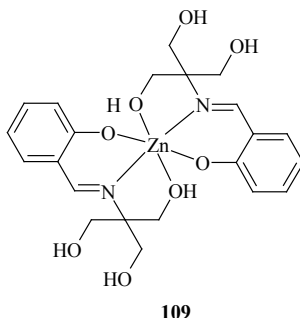
К протонированным O-координированным относятся структуры **106** ( $L = Cl$  [243],  $L = Br$  [244]) и **107** ( $R = H$ ,  $C_4H_4$ ;  $R^1 = R^2 = H$ ,  $Me$  [240]).



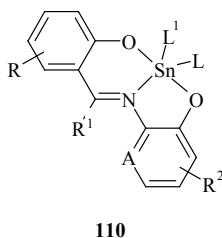


Алкогольиминатные комплексы оснований Шиффа с некоординированными ОН группами представлены соединениями **108** [245].

Комплексы, включающие **106** и **108** типы координации в одной молекуле, представлены хелатом **109** ( $R = H, Me, OH$ ) [245].

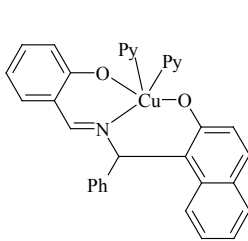


В отличие от спиртовых фенольные заместители при азоте  $C=N$  связи во всех комплексах депротонированы [5, 7, 246]. К подобным координационным соединениям относятся хелаты типов **110**, **111** [247–250] и **112–114** [28, 251–253].

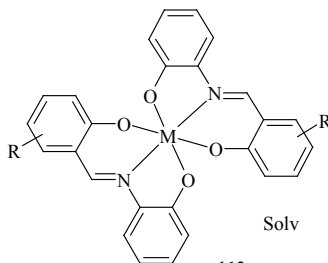


Комплексные соединения **110** ( $A = CH$ ), строение которых доказано методом РСА, представлены бис-хелатами Sn (IV) ( $R = R^1 = R^2 = H$ ,

$L = L^1 = n\text{-Bu}$  [247];  $R = 5\text{-Me}$ ,  $R^1 = R^2 = H$ ,  $L = L^1 = n\text{-Bu}$  [247];  $R = 5\text{-OMe}$ ,  $R^1 = H$ ,  $R^2 = 4\text{-NO}_2$ ,  $L = L^1 = n\text{-Bu}$  [248];  $R = 5\text{-OMe}$ ,  $R^1 = H$ ,  $R^2 = 4\text{-NO}_2$ ,  $L = L^1 = \text{Ph}$  [248]). В качестве фенольных составляющих в подобных комплексных соединениях могут выступать 3-гидроксипиридинный **110** ( $R = H$ , Br; A = N) [249] и 2-гидроксинафтильный **111** [250] заместители.

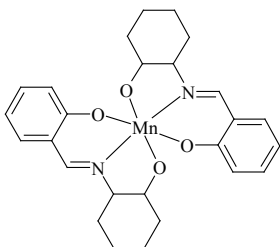


**111**

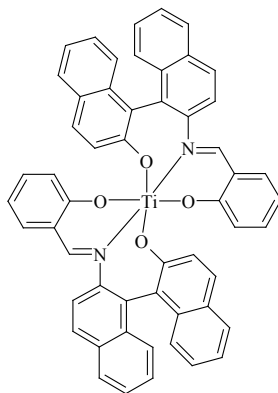


**112**

Комплексы типа **112** включают тетрахелатные структуры Sn(IV) ( $R = H$ , Solv = MeCN [28]) и Mn(IV) ( $R = 5\text{-Cl}$ , Solv = ТГФ [251]). К этому же типу относятся комплекс с гидрированным фенольным **113** [237] и 2-гидрокси-1,1'-бинафтильными **114** [252, 253] заместителями.



**113**

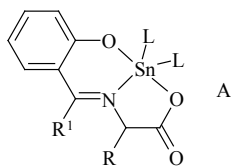


**114**

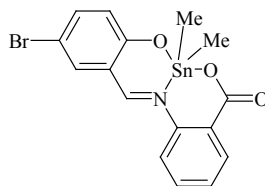
Последний интересен тем, что в нем реализуются шести- и семи-членные металлоциклы [252, 253].

Достаточно широко представлены комплексы оснований Шиффа, образованные в результате депротонирования гидроксильного фраг-

мента органоокислотного заместителя при азометиновом фрагменте **115** [254–257].



**115**

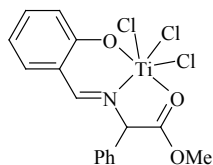


**116**

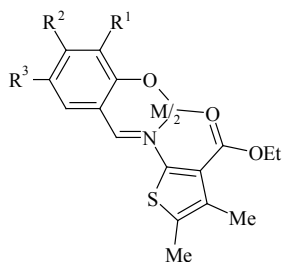
К таким бис-хелатам относятся комплексы Sn(IV) ( $R = R^1 = H$ ,  $A = di-Ph$ ,  $L = L^1 = O$  [254];  $R = R^1 = H$ ,  $L = L^1 = Ph$ ,  $Solv = O$  [254];  $R = H$ ,  $R^1 = Me$ ,  $L = L^1 = Me$ ,  $Solv = H_2O$  [255];  $R = Me$ ,  $R^1 = H$ ,  $L = L^1 = n-Bu$ ,  $Solv = H_2O$  [255];  $R = H$ ,  $R^1 = Me$ ,  $L = L^1 = Ph$ ,  $Solv = O$  [254];  $R = H$ ,  $R^1 = i-Pr$ ,  $L = L^1 = n-Bu$ ,  $Solv = O$  [254, 256];  $R = H$ ,  $R^1 = sec-Bu$ ,  $L = L^1 = n-Bu$ ,  $Solv = O$  [254];  $R = H$ ,  $R^1 = n$ -децил,  $L = L^1 = Ph$ ,  $Solv = CH_2Cl_2$  [254];  $R = H$ ,  $R^1 = Ph$ ,  $L = L^1 = Ph$ ,  $Solv = O$  [254];  $R = H$ ,  $R^1 = 3$ -индолил,  $L = L^1 = n-Bu$ ,  $Solv = O$  [257]). К подобным комплексам можно отнести и хелаты олова(IV) **116** [258].

Описана структурно охарактеризованная серия медных комплексов типа **115**, содержащих при  $L$  и  $L^1$  различные N- и O-донорные основания [259–264]. К ним относятся хелаты **115** ( $R^1 = Me$ ,  $CH_2Ph$ ;  $L-L^1 = 2,2'$ -bipy,  $Solv = H_2O$ ,  $MeOH$  [259, 260];  $R^1 = CH_2C_6H_4OH-p$ ,  $L = 4-Me-py$ ,  $L^1 = O$ ,  $Solv = O$  [261];  $R^1 = CH_2C_6H_4OH-p$ ,  $L-L^1 = 2,2'$ -bipy,  $1, 10-phen$ ;  $Solv = MeOH$  [262];  $R^1 = CH_2Ph$ ,  $L =$  пиперидин,  $L^1 = O$ ,  $Solv = O$  [264]).

Известно ограниченное число хелатов оснований Шиффа, в которых N-заместитель координирован за счет карбонильного фрагмента органоокислотной группы **117** [265] и **118** [266].



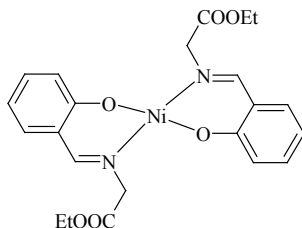
**117**



**118:**  $R^1-R^3 = H, Me, Cl$ ;  
 $M = Co, Ni, Cu, Zn, Pd$

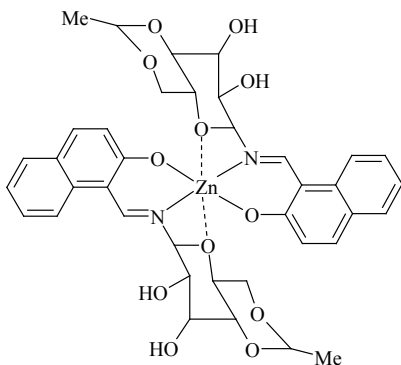
Строение комплексов **117** и **118** ( $M = \text{Ni(II)}$ ,  $R^1 = R^2 = \text{H}$ ,  $R^3 = \text{Cl}$ ) доказано методом РСА [265, 266].

Описан бис-хелат **119**, карбоксильные заместители которого не участвуют в координации [267].

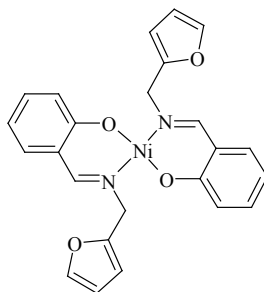


**119**

Своеобразными О-донорными N-заместителями в комплексах оснований Шиффа являются углеводы [268, 269]. Они могут как участвовать, так и не участвовать в координации. При этом в случае координированных углеводных фрагментов рассматриваются пентакоординированные (тригональная бипирамида) и гексакоординированная (pseudo-BCP geometry) структуры **120** [268].

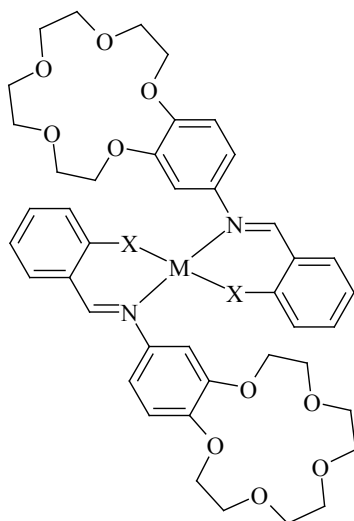


**120**



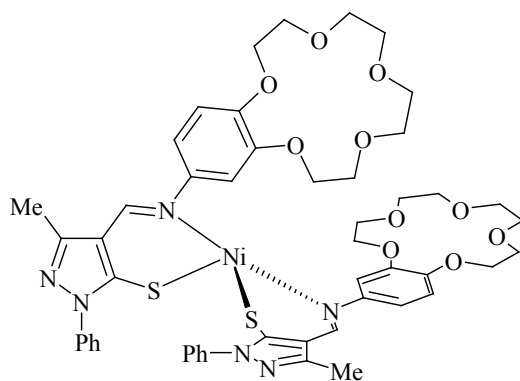
**121**

Расстояния Zn-O в последнем из указанных полиэдров составляют 2.713 и 2.703 [268]. Не координирован кислород фурильного заместителя в бис-хелате **121** [270]. Описаны и структурно охарактеризованы координационные соединения 3d-металлов с некоординированным бензо-15-краун-5-кислородным фрагментом **122** [271–275].



**122:** X = NTos, O;  
M = Co, Ni, Cu, Zn

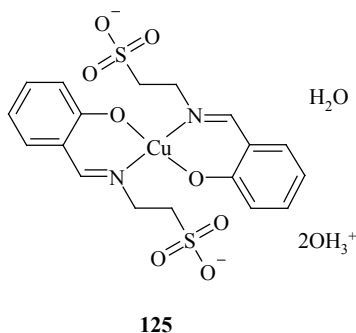
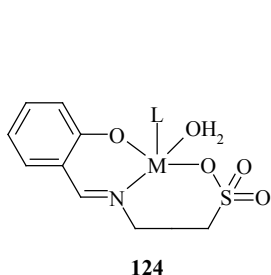
Подобные комплексы **123** получены и для оснований Шиффа 4-амино-5-меркаптопиразола [276].



**123**

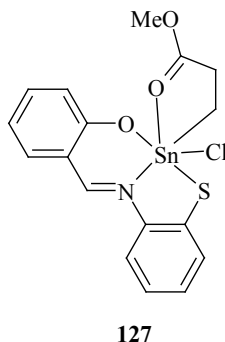
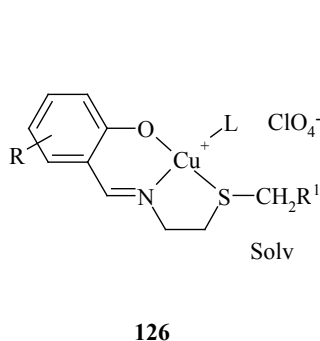
Вместе с тем Li, Na и K вступают в координацию с атомами кислорода краун-эфирного фрагмента, что подтверждено методами  $^1\text{H}$  и  $^7\text{Li}$  NMR spectroscopy [277] и методом PCA [275, 278].

О-координация характерна для  $\text{SO}_3$ -заместителя в комплексах Ni(II) и Cu(II) **124** ( $\text{L} = 2,2'$ -bipy, 1,10-phen, Solv =  $\text{H}_2\text{O}$ , EtOH) [279–281], тогда как в комплексе **125** подобная координация не наблюдается [282].

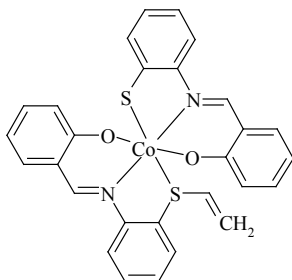


#### 2.3.2.4. S-содержащие заместители

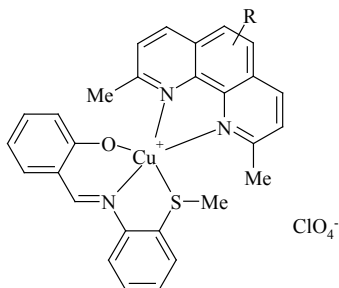
Структурно охарактеризована серия хелатов оснований Шиффа с S-координированными заместителями при N-атоме азометиновой связи. К ним относятся комплексы с метилсульфидными и их производными **126** [283–285], тиофенольными **127** [286, 287], **128** [288, 289] и тиоэфирными **129** [290] фрагментами.



В их число входят координационные соединения Cu(II) **126** ( $R = R^1 = H$ ,  $L = 2,2$ -bipy,  $Solv = 0$  [283];  $R = R^1 = H$ ,  $L = 1$ , 10-phen,  $Solv = MeOH$  [284];  $R = R^1 = H$ , 1, 10-2,9-di-Me-phen,  $Solv = 0$  [284];  $R = 3-OMe$ ,  $R^1 = H$ ,  $L = 1$ , 10-phen,  $Solv = 0$  [283];  $R = 3-OMe$ ,  $R^1 = H$ ,  $L = 1.10-2.9-di-Me-phen$  [283]). К подобным комплексам относится хелат, содержащий при S-атоме гетероароматический заместитель **126** ( $R = 5-Br$ ,  $R^1 = CH_2-2-Py$ ,  $L = 0$  [285]).



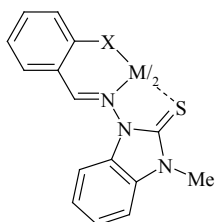
**128**



**129:**  $R = H, Me$

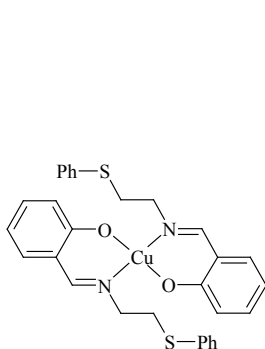
В комплексах **129** в качестве дополнительно координированных N-оснований выступают молекулы 2,9-диметил-1,10-фенантролиан ( $R = H$ ) [290] и 1,10-фенантрен-6,7-хиноксалина ( $R = 6,7-cyclo-C_2N_2$ ) [290].

Координационно-активная сера входит в состав комплексов оснований Шиффа 1-амино-2-тиобензимидазола **130** [291].

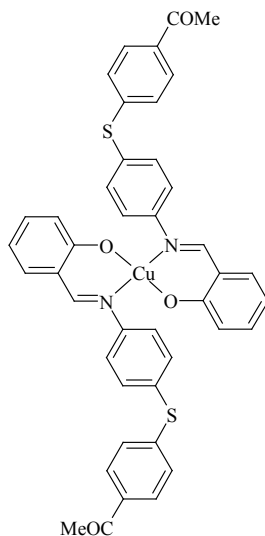


**130:**  $X = NTos, O$ ;  
 $M = Co, Ni, Cu, Zn, Cd$

Известны комплексы с координационно-неактивной серой **131** [284] и **132** [292]



131

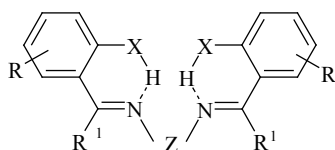


132

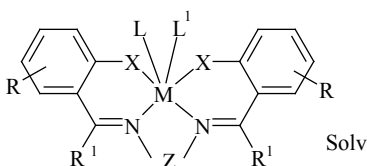
### 2.3.3. Salen-комплексы и их аналоги

Важным аспектом молекулярного дизайна аминного фрагмента координационных соединений оснований Шиффа является создание межазометиновых алифатических, ароматических или гетероциклических мостиков, направленное на получение структур с разными звенностью и сочетанием металлоциклов. Подобные хелаты известны под названием Salen-комплексов [1, 2, 4–8, 10, 293, 294].

Основная масса таких комплексных соединений получена на основе тетрадентатных лигандов **133**, приводящих к трициклическим хелатам типа **134**.



133



134

X = NR<sup>2</sup>, O, S; Z = (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, Ar; L, L<sup>1</sup> = none, anions, N-bases;  
 R = H, NO<sub>2</sub>, Hal, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-cyclo; R<sup>1</sup> = H, Alk, Ar; R<sup>2</sup> = H, Alk, Ar, Tos;  
 Solv = none, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, toluene.

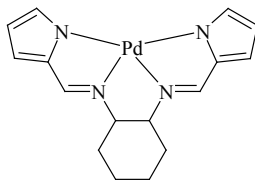


В качестве Z могут выступать координационно-активные N, O, S, Se, Te-содержащие фрагменты. Это обстоятельство позволяет при изложении материала учесть тип мостика между азометиновыми атомами азота и выделить классические C-Salen и их аналоги (аза-, оксо- и халькогенсодержащие Salen).

### 2.3.3.1. Классические C-Salen-хелаты

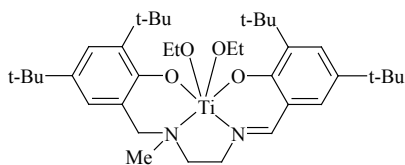
Систематизация материала этого раздела проведена с учетом звенности межазометиноазотного мостика (величина n), металла-комплексобразователя (M), природы альдегидного (X, R) и азометинового фрагментов, а также анионной или аддуктообразующей составляющих.

Хелаты **134** при X = NR (n = 2) рассмотрены в монографии [2], обзорах [5, 6, 10] и в настоящей работе (раздел 2.1: **26**, **35**, **38**). По аналогии с данными обзора [293] к рассматриваемому типу комплексов может быть отнесен бис-хелат **135**, содержащий два пятичленных металлоцикла PdN<sub>4</sub> [295].

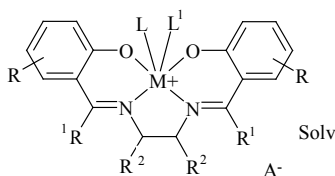


**135**

В публикациях XXI века широко представлены трициклические хелаты типа **134**, полученные на основе салицилового альдегида (X = O), этилендиамина (Z = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) и их производных. К ним относятся комплексы p-металлов: Al(III) (R = bis-3,5-di-*tert*-Bu, R<sup>1</sup> = H, L = OPh, L<sup>1</sup> = O, Solv = 0 [296]; R = bis-3,5-di-*tert*-Bu, R<sup>1</sup> = H, L = OMes, L<sup>1</sup> = O, Solv = 0 [296]; R = 3-*tert*-Bu, 5-NO<sub>2</sub> or 5-Cl, R<sup>1</sup> = H, L = Et, L<sup>1</sup> = O, Solv = 0 [296]), Ga(III) (R = bis-3,5-di-*tert*-Bu, R<sup>1</sup> = H, L = Cl, L<sup>1</sup> = O, Solv = 0 [297]), Sn(IV) (R = bis-3,5-di-*tert*-Bu, R<sup>1</sup> = H, L = Cl, L<sup>1</sup> = O, Solv = CHCl<sub>3</sub> [298]; R = bis-3,5-di-*tert*-Bu, R<sup>1</sup> = H, L = L<sup>1</sup> = CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, Solv = CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [298]; R = 3,5-di-Cl, R<sup>1</sup> = H, L = Cl, L<sup>1</sup> = O, Solv = CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [299]; R = H, R<sup>1</sup> = Me, L = Cl, L<sup>1</sup> = Ph, Solv = 0 [300]); Ti(IV) (R = 3-*tert*-Bu, R<sup>1</sup> = H, L = L<sup>1</sup> = Cl, Solv = Meptol [301]; R = bis-3,5-di-*tert*-Bu, R<sup>1</sup> = H, L = L<sup>1</sup> = Cl, Solv = toluene [301]). К этому типу комплексов относится хелат **136** [302].



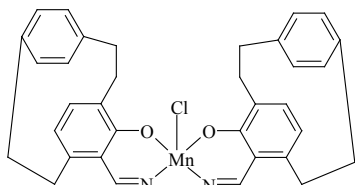
136



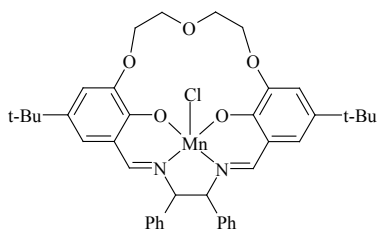
137

Описан катионный комплекс алюминия(III) типа **137** ( $R = \text{bis-3,5-di-tert-Bu}$ ,  $R = R^1 = R^2 = \text{H}$ ,  $L = L^1 = \text{MeOH}$ ,  $A = \text{BF}_4^-$ ,  $\text{Solv} = \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MeOH}$  [303]).

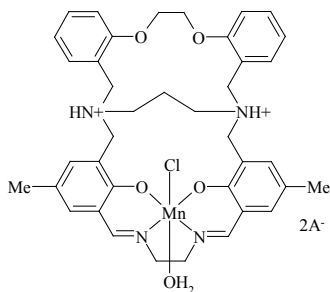
Представлена серия структурно охарактеризованных комплексов типа **134** для  $\text{Mn(III)}$  ( $Z = \text{CH}_2\text{CH}_2$ ) ( $R = R^1 = \text{H}$ ,  $L = \text{H}_2\text{O}$ ,  $L^1 = \text{Cl}$ ,  $\text{Solv} = \text{H}_2\text{O}$  [304, 305];  $R = \text{Br}$ ,  $R^1 = \text{H}$ ,  $L = \text{H}_2\text{O}$ ,  $L^1 = \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Solv} = 0$  [306];  $R = \text{H}$ ,  $R^1 = \text{Me}$ ,  $L = \text{N}_3$ ,  $L^1 = 0$ ,  $\text{Solv} = 0$  [307];  $R = \text{H}$ ,  $R^1 = \text{Me}$ ,  $L = \text{NCS}$ ,  $L^1 = 0$ ,  $\text{Solv} = 0$  [308];  $R = \text{H}$ ,  $R^1 = \text{Me}$ ,  $L = \text{Cl}$ ,  $L^1 = 0$ ,  $\text{Solv} = 0$  [308];  $R = \text{cyclo-C}_4\text{H}_4$ ,  $R^1 = \text{Me}$ ,  $L = \text{Cl}$ ,  $L^1 = 0$  [308]. К таким же комплексам относятся хелаты с экзотическими альдегидными ( $R$ ) **138** [309], **139** [310], **140** [311], аминными **141** [312] и аддуктообразующими ( $L$ ) **142** [313] фрагментами, а также комплекс **143** [314].



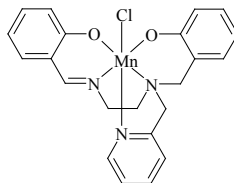
138



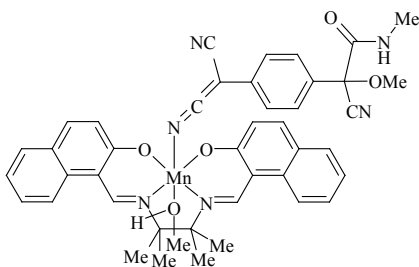
139



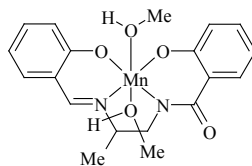
140



141



142

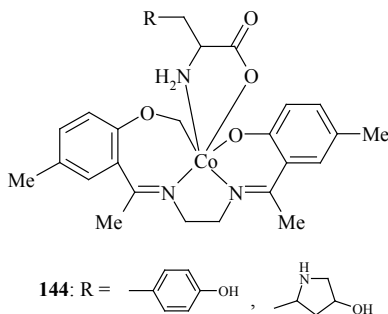


143

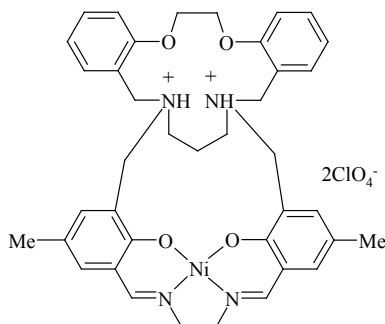
Марганцевые Salen-хелаты типа **137** представлены комплексами с варьируемым тонким строением молекул ( $R = NO_2$ ,  $R^1 = R^2 = H$ ,  $L = H_2O$ ,  $L^1 = MeOH$ ,  $A = ClO_4^-$ ,  $Solv = 0$  [315];  $R = OH$ ,  $R^1 = R^2 = H$ ,  $L = L^1 = Me$ ,  $A = Cl$  [316];  $R = 3,5\text{-di-Cl}$ ,  $R^1 = R^2 = H$ ,  $L = H_2O$ ,  $L^1 = MeOH$ ,  $A = ClO_4^-$ ,  $Solv = 0$  [317];  $R = \text{cyclo-}C_4H_4$ ,  $R^1 = R^2 = H$ ,  $L = L^1 = MeOH$ ,  $A = ClO_4^-$ ,  $Solv = 0$  [318];  $R = Br$ ,  $R^1 = H$ ,  $R^2 = \text{di-Me}$ ,  $L = L^1 = MeOH$ ,  $A = ClO_4^-$ ,  $Solv = 0$  [319]).

Такой же структурный подход использован в хелатах железа(III) **134** ( $R = 5\text{-COOH}$ ,  $R^1 = H$ ,  $L = Cl$ ,  $L^1 = 0$ ,  $Solv = 0$  [320];  $R = H$ ,  $R^1 = Ph$ ,  $L = Cl$ ,  $L^1 = 0$ ,  $Solv = Et_2O$  [321];  $R = 3,5\text{-bis-Mes}$ ,  $R^1 = H$ ,  $L = Cl$ ,  $L^1 = 0$ ,  $Solv = MeCN$  [322]) и **137** ( $R = 3,5\text{-bis-Mes}$ ,  $R^1 = H$ ,  $R^2 = Mes$ ,  $L = H_2O$ ,  $L^1 = 0$ ,  $A = ClO_4^-$ ,  $Solv = CH_2Cl_2$ ,  $H_2O$  [322]).

Кобальтовые Salen координационные соединения, как и вышеуказанные комплексы, представлены хелатами типов **134** ( $R = \text{цикло-}C_4H_4$ ,  $R^1 = H$ ,  $L = L^1 = 0$ ,  $Solv = 0$  [323];  $R = R^1 = Me$ ,  $L = i\text{-Pr}$ ,  $L^1 = 0$ ,  $Solv = H_2O$  [324]) и **137** ( $R = R^1 = Me$ ,  $R^2 = H$ ,  $L = Py$ ,  $L^1 = H_2O$ ,  $A = ClO_4^-$ ,  $Solv = CH_2Cl_2$  [325];  $R = R^1 = Me$ ,  $L = L^1 = 1\text{-Me-Im}$  [326]). Тот же металл образует комплексы с необычными N,O-бидентатным аддуктообразующим ( $L-L^1$ ) лигандом **144** [327].

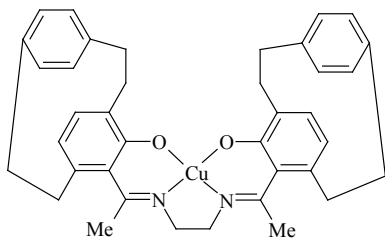


Широкий набор Salen ( $Z = \text{CH}_2\text{CH}_2$ ) никелевых соединений включает комплексы типа **134** ( $R = R^1 = \text{H}$ ,  $L = L^1 = 0$ ,  $\text{Solv} = 0$  [328, 329];  $\text{Solv} = \text{CHCl}_3$  [330];  $\text{Solv} = \text{ДМФА}$  [331];  $R = 5\text{-OH}$ ,  $R^1 = \text{H}$ ,  $L = L^1 = 0$ ,  $\text{Solv} = \text{EtOH}$  [329];  $R = 5\text{-O}(\text{CH}_2)_3\text{Et}$ ,  $R^1 = \text{H}$ ,  $L = L^1 = \text{Solv} = 0$  [332];  $R = 5\text{-Cl}$ ,  $R^1 = \text{Ph}$ ,  $L = L^1 = \text{Solv} = 0$  [333];  $R = \text{H}$ ,  $R^1 = \text{CH}_2\text{OMe}$ ,  $L = L^1 = \text{Solv} = 0$  [334];  $R = 3\text{-tert-Bu}$ ,  $R^1 = \text{CH}_2\text{OMe}$ ,  $L = L^1 = \text{Solv} = 0$  [334];  $R = 5\text{-NO}_2$ ,  $R^1 = \text{CH}_2\text{OMe}$ ,  $L = L^1 = \text{Solv} = 0$  [334];  $R = \text{cyclo-C}_4\text{H}_4$ ,  $R^1 = \text{CH}_2\text{OMe}$ ,  $L = L^1 = \text{Solv} = 0$  [334];  $R = 3\text{-CH}_2\text{OMe}$ ,  $5\text{-Me}$ ,  $R^1 = R^3 = R^4 = \text{Ph}$ ,  $L = L^1 = \text{Solv} = 0$  [335];  $R = \text{H}$ ,  $R^1 = \text{Me}$ ,  $L = L^1 = \text{Solv} = 0$  [336]). Среди подобных комплексов выделяется хелат с оригинальной альдегидной составляющей **145** ( $\text{Solv} = \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MeCN}$  [337]).

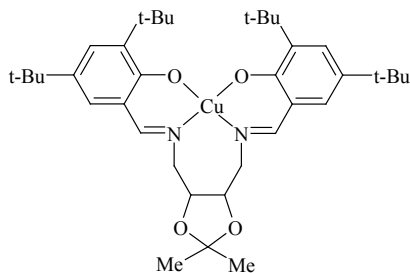


**145**

Salen-комплексы с классическим этилендиаминовым фрагментом в случае меди(II) включают хелаты типа **134** ( $R = \text{H}$ ,  $5\text{-NO}_2$ ,  $5\text{-OMe}$ ,  $5\text{-Br}$ ,  $R^1 = \text{H}$ ,  $L = L^1 = \text{Solv} = 0$  [338];  $R = \text{bis-3,5-di-tert-Bu}$ ,  $R^1 = \text{H}$ ,  $L = L^1 = \text{Solv} = 0$  [339];  $R = 5\text{-OMe}$ ,  $R^1 = \text{H}$ ,  $L = L^1 = \text{Solv} = 0$  [340];  $R = \text{cyclo-C}_4\text{H}_4$ ,  $R^1 = \text{H}$ ,  $L = L^1 = \text{Solv} = 0$  [341];  $R = \text{H}$ ,  $R^1 = \text{Me}$ ,  $L = L^1 = \text{Solv} = 0$  [336];  $R = \text{H}$ ,  $R^1 = \text{Me}$ ,  $L = L^1 = \text{Solv} = 0$  [342];  $R = R^1 = \text{H}$ ,  $R^3 = R^4 = \text{tert-Bu}$ ,  $L = L^1 = \text{Solv} = 0$  [343];  $R = 3\text{-CH}_2\text{-piperidine}$ ,  $5\text{-tert-Bu}$ ,  $R^1 = \text{H}$ ,  $L = L^1 = \text{Solv} = 0$  [344];  $R = \text{H}$ ,  $5\text{-NO}_2$ ,  $5\text{-OMe}$ ,  $5\text{-Br}$ ,  $R^1 = \text{H}$ ,  $R^3 = R^4 = \text{Ph}$ ,  $L = L^1 = \text{Solv} = 0$  [345]). Среди медных комплексов с оригинальными альдегидными фрагментами следует отметить **146** [346]. Необычную аминосоставляющую включает хелат **147** [347].

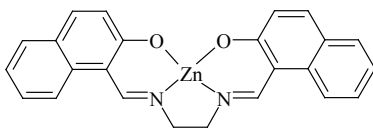


146

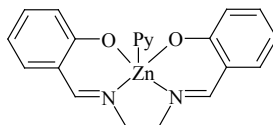


147

Нехарактерным для  $\text{Zn(II)}$  является образование тетракоординированных комплексов (к.ч. = 4) жестко планаризующего Salen типа **134** ( $\text{Z} = (\text{CH}_2)_2$ ). В этой связи удивительна структура **148** [348].



148

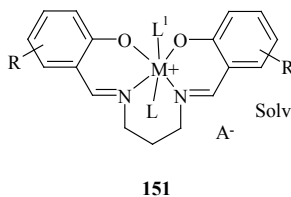
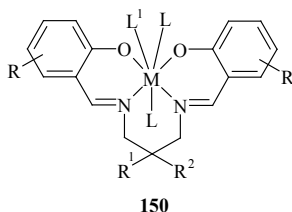


149

Вместе с тем образование тетрагонально-пирамидального полиэдра **149** не вызывает сомнений [349].

Единичными исследованиями последних лет представлены комплексы типа **134** для молибдена ( $\text{R} = \text{bis-3,5-di-tert-Bu}$ ,  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{L} = \text{L}^1 = \text{n-Bu}$ ,  $\text{Solv} = 0$  [350]) и платины(II) ( $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{L} = \text{L}^1 = \text{Solv} = 0$  [351]).

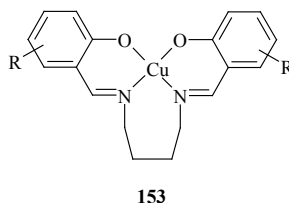
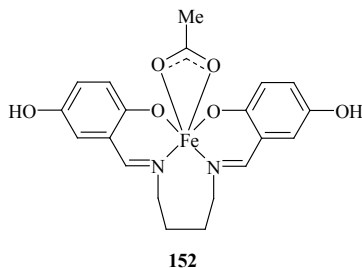
В комплексах типа **134**, **138** и их аналогов, полученных на основе этилендиаминовых Salen ( $n = 2$ ), реализуются трициклические 5.6.6-членные металлосодержащие структуры. Расширение пятизвенного металлоцикла достигается за счет увеличения размера межазометинового мостика. Так, в комплексах пропилендиаминовых производных ( $n = 3$ ,  $\text{Z} = (\text{CR}^1\text{R}^2)(\text{CH}_2)_2$ ) **150** и **151** образуются три шестичленные металлоциклических координационных узла. Такие комплексы получены для различных  $p$ - и  $d$ -металлов ( $\text{M}$ ), фрагментов ( $\text{L}$ ,  $\text{L}^1$ ), анионов ( $\text{A}$ ) и растворителей ( $\text{Solv}$ ).



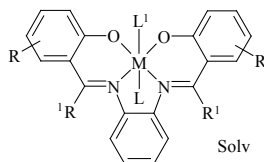
Они включают комплексы алюминия (III) **150** ( $R = \text{bis-3,5-di-tert-Bu}$ ,  $R^1 = R^2 = \text{Me}$ ,  $L = \text{Et}$ ,  $L^1 = \text{Solv} = 0$  [352]), титана(IV) ( $R = 3\text{-tert-Bu}$ ,  $R^1 = R^2 = \text{H}$ ,  $L = L^1 = \text{Cl}$ ,  $\text{Solv} = 0$  [353]), железа(III) ( $R = R^1 = R^2 = \text{H}$ ,  $L = \text{NCS}$ ,  $L^1 = \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Solv} = 0$  [354];  $R = \text{цикло-C}_4\text{H}_4$ ,  $R^1 = R^2 = \text{H}$ ,  $L = L^1 = \text{Solv} = 0$  [355]), кобальта(II) ( $R = \text{Me}$ ,  $R^1 = R^2 = \text{H}$ ,  $L = L^1 = \text{Solv} = 0$  [356];  $R = R^1 = R^2 = \text{H}$ ,  $L = \text{NCS}$ ,  $L^1 = \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Solv} = 0$  [357];  $R = \text{cyclo-C}_4\text{H}_4$ ,  $R^1 = R^2 = \text{H}$ ,  $L = L^1 = \text{Solv} = 0$  [358]), никеля(II) ( $R = \text{Me}$ ,  $R^1 = R^2 = \text{H}$ ,  $L = L^1 = \text{Solv} = 0$  [359];  $R = \text{цикло-C}_4\text{H}_4$ ,  $R^1 = R^2 = \text{H}$ ,  $L = L^1 = 0$ ,  $\text{Solv} = \text{MeOH}$  [360];  $R = 3\text{-OMe}$ ,  $R^1 = R^2 = \text{H}$ ,  $L = L^1 = \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Solv} = 0$  [361];  $R = 3,5\text{-NO}_2$ ,  $R^1 = R^2 = \text{H}$ ,  $L = L^1 = 3,4\text{-di-Me-pyr}$ ,  $\text{Solv} = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  [362]), меди(II) ( $R = R^1 = R^2 = \text{H}$ ,  $L = L^1 = \text{Solv} = 0$  [363];  $R = \text{Me}$ ,  $R^1 = R^2 = \text{H}$ ,  $L^1 = \text{Solv} = 0$  [364];  $R = \text{цикло-C}_4\text{H}_4$ ,  $R^1 = R^2 = \text{H}$ ,  $L = L^1 = \text{Solv} = 0$  [365];  $R = 3\text{-OMe}$ ,  $R^1 = R^2 = \text{Me}$ ,  $L = L^1 = 0$ ,  $\text{Solv} = \text{H}_2\text{O}$  [340];  $R = 4\text{-OMe}$ ,  $R^1 = R^2 = \text{Me}$ ,  $L = L^1 = 0$ ,  $\text{Solv} = \text{EtOH}$  [340]), цинка(II) ( $R = \text{цикло-C}_4\text{H}_4$ ,  $R^1 = R^2 = \text{H}$ ,  $L = L^1 = \text{Solv} = 0$  [349, 366]).

Катионные комплексы **151** представлены единичными структурами координационных соединений алюминия(III) ( $R = \text{bis-3,5-di-tert-Bu}$ ,  $L = L^1 = \text{THF}$ ,  $A = \text{BH}_4^-$ ,  $\text{Solv} = \text{THF}$  [367]) и марганца ( $R = \text{H}$ ,  $L = L^1 = \text{H}_2\text{O}$ ,  $A = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Solv} = 0$  [311];  $R = \text{H}$ ,  $L = L^1 = \text{H}_2\text{O}$ ,  $A = \text{Br}^-$ ,  $\text{Solv} = 0$  [368]).

В подобных бутилендиаминовых Salen-комплексах ( $Z = (\text{CH}_2)_4$ ) образуются один семичленный и два шестичленных металлоцикла. К ним относятся комплексы железа(III) **152** [369] и меди(II) **153** ( $R = \text{H}$  [370],  $R = 3\text{-OMe}$  [361]).

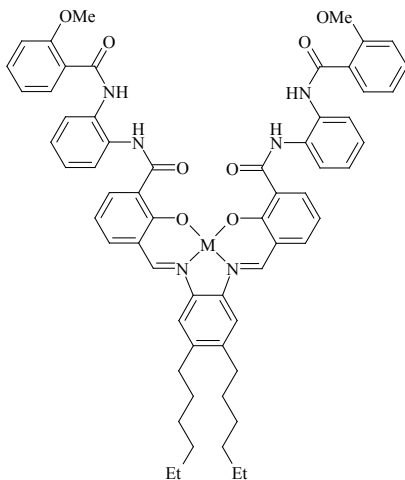


В качестве межазотного мостика в Ar-Salen-комплексах типа **154** выступают ароматические фрагменты (Ar).

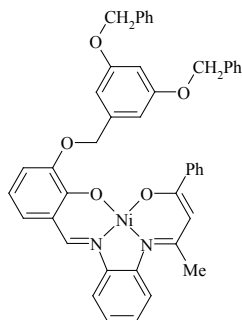


**154**

Такие координационные соединения Ar-Salen представлены комплексами алюминия(III) [296], Sn(IV) ( $R = R^1 = H$ ,  $L = (CH_2)_2Et$ ,  $L^1 = Cl$ ,  $Solv = 0$  [299];  $R = \text{bis-3,5-di-tert-Bu}$ ,  $R^1 = H$ ,  $L = L^1 = Cl$ ,  $Solv = 0$  [298];  $R = \text{bis-3,5-di-tert-Bu}$ ,  $R^1 = H$ ,  $L = L^1 = Br$ ,  $Solv = CH_2Cl_2$  [298];  $R = 3, 5\text{-di-Cl}$ ,  $R^1 = H$ ,  $L = L^1 = Cl$ ,  $Solv = \text{ТГФ}$  [299]), марганца ( $R = R^1 = H$ ,  $L = NCS$ ,  $L^1 = Solv = 0$  [371];  $R = R^1 = H$ ,  $L = MeOH$ ,  $L^1 = ONO_2$ ,  $Solv = MeCN$  [372];  $R = R^1 = H$ ,  $L = H_2O$ ,  $L^1 = OClO_3$ ,  $Solv = 0$  [371]), кобальта(II) ( $R = 5\text{-NO}_2$ ,  $R^1 = H$ ,  $L = L^1 = H_2O$ ,  $Solv = \text{ДМФА}$  [373]), никеля(II) ( $R = R^1 = H$ ,  $L = L^1 = Solv = 0$  [374, 375];  $R = H$ ,  $R^1 = Me$ ,  $L = L^1 = Solv = 0$  [376]), меди(II) ( $R = R^1 = H$ ,  $L = L^1 = Solv = 0$  [377];  $R = H$ ,  $R^1 = Me$ ,  $L = L^1 = Solv = 0$  [378];  $R = 3\text{-Ph}$ ,  $L = L^1 = Solv = 0$  [379];  $R = 5\text{-COOH}$ ,  $L = L^1 = 0$ ,  $Solv = H_2O$  [380]) и цинка(II) ( $R = 3,5\text{-di-Br}$ ,  $L = Py$ ,  $L^1 = 0$ ,  $Solv = \text{ДМФА}$  [381]). К подобным структурам относятся Ar-Salen-хелаты с экзотическими ароматическими **155** [382] и альдегидными **155**, **156** [382, 383] фрагментами.

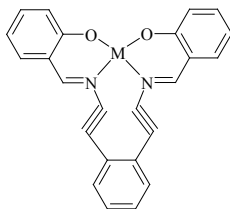


**155:** M = Ni, Cu



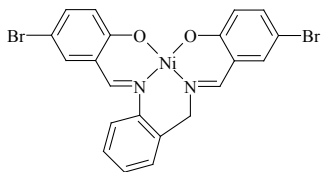
**156**

Описаны никелевые и медные Salen-комплексы, содержащие в межазотном мостике ацетиленовые связи и ароматический фрагмент **157** [384].

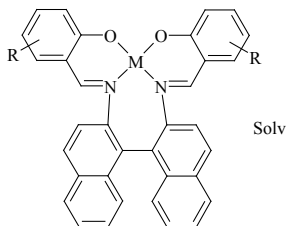


**157**: M = Ni, Cu

Для Ar-Salen-комплексов известны хелаты не только с тремя 6.6.6-**158** [385], но и 6.6.7-**159** [386–389] членными металлоциклами.



**158**



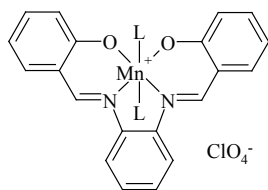
**159**

M = Fe(II), Co(II), Cu(II)

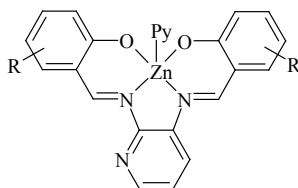
Хелаты типа **159** получены и структурно охарактеризованы для железа(II) (R = cyclo-C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>, Solv = CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [386]), кобальта (II) (R = H, Solv = MeOH [387, 388] и меди(II) (R = 3,5-di-Br, Solv = CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [389])).

Единичными структурами представлены катионные комплексы Ar-Salen **160** [390] и Hetaryl-Salen с пиридиновым межазотным фрагментом **161** (R = bis-3,5-di-*tert*-Bu [391, 392]; R = H, CCR<sup>1</sup>, R<sup>1</sup> = H, 4-pentylphenyl, SiMe<sub>3</sub> [392]).



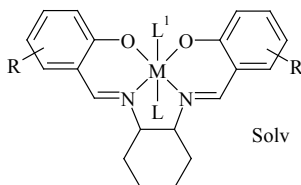


160

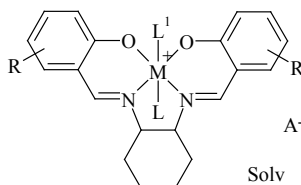


161

Salen-комплексы с 1,2-диаминогексановыми межазотными фрагментами представлены хелатами **162** [343, 393–401] и **163** [414–416].



162

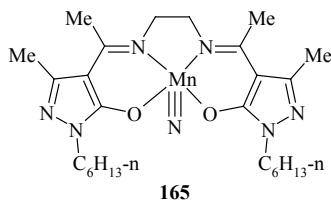
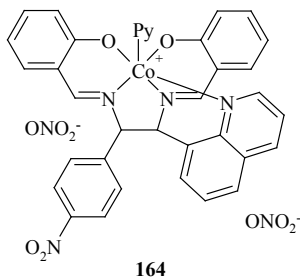


163

Координационные соединения типа **162** включают комплексы титана(IV) ( $R = 3,5\text{-di-}tert\text{-Bu}$ ,  $L = L^1 = \text{Cl}$ ,  $\text{Solv} = \text{toluene}$  [393];  $R = 3,5\text{-di-Cl}$ ,  $L = L^1 = \text{Cl}$ ,  $\text{Solv} = \text{MeCOMe}$  [393]), марганца(III) ( $R = 3,5\text{-di-}tert\text{-Bu}$ ,  $L = \text{Cl}$ ,  $L^1 = \text{Solv} = 0$  [394]), кобальта(II) ( $R = \text{H}$ ,  $L = L^1 = \text{Solv} = 0$  [343];  $R = 3,5\text{-di-}tert\text{-Bu}$ ,  $L = \text{Cl}$ ,  $L^1 = 0$ ,  $\text{Solv} = \text{C}_6\text{H}_6$  [395]), никеля(II) ( $R = 3\text{-}tert\text{-Bu}$ ,  $L = L^1 = \text{Solv} = 0$  [396];  $R = 3,5\text{-di-}tert\text{-Bu}$ ,  $L = L^1 = \text{Solv} = 0$  [397]), меди(II) ( $R = 5\text{-Me}$ ,  $L = L^1 = \text{Solv} = 0$  [398];  $R = 5\text{-}tert\text{-Bu}$ ,  $L = L^1 = 0$ ,  $\text{Solv} = \text{H}_2\text{O}$  [399];  $R = 5\text{-}tert\text{-Bu}$ ,  $L = L^1 = 0$ ,  $\text{Solv} = \text{CH}_2\text{Cl}_2$  [399]) и цинка(II) ( $R = \text{H}$ ,  $L = \text{Py}$ ,  $L^1 = \text{Solv} = 0$  [400];  $R = 3,5\text{-di-}tert\text{-Bu}$ ,  $L = \text{Py}$ ,  $L^1 = \text{Solv} = 0$  [400];  $R = 5\text{-Cl}$ ,  $L = \text{Py}$ ,  $L^1 = \text{Solv} = 0$  [401];  $R = 5\text{-Br}$ ,  $L = \text{Py}$ ,  $L^1 = \text{Solv} = 0$  [401]).

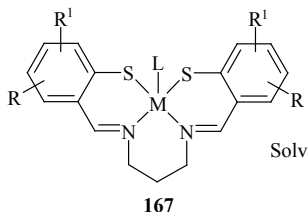
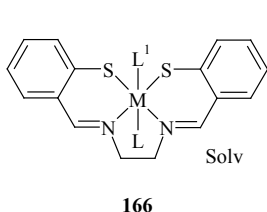
Металлокомплексы типа **163** включают хелаты марганца(III) ( $R = 3\text{-OMe}$ ,  $L = L' = \text{H}_2\text{O}$ ,  $A = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Solv} = \text{H}_2\text{O}$  [402];  $R = 3,5\text{-di-}tert\text{-Bu}$ ,  $L = L^1 = 2\text{-phenyl-3-methylaziridine}$ ,  $A = \text{MeCOO}^-$  or  $A = \text{CH}_2\text{ClCOO}^-$ ,  $\text{Solv} = \text{CH}_2\text{Cl}_2$  [403];  $R = 3,5\text{-di-Br}$ ,  $L = L^1 = \text{H}_2\text{O}$ ,  $A = \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Solv} = \text{H}_2\text{O}$  [404]).

К катионным кобальтовым комплексам относится и нестандартная структура **164** [405].



Единичны структуры Salen-этилендиаминовых комплексов типа **165**, например, марганца (II) [406].

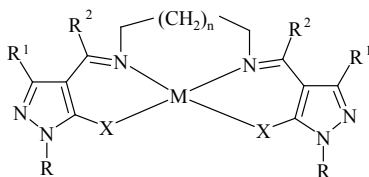
Достаточно широко представлены [5, 6, 10, 407] подобные Salen-хелаты, полученные на основе о-халькогенбензальдегидов типов **166**.



Среди упущенных в ранее опубликованных обзорах [5, 6, 10, 407] отметим комплексы железа(II) **166** ( $L = CO$ ,  $L^1 = Py$ ,  $Solv = 0$  [408];  $L = Cl$ ,  $L^1 = 0$ ,  $Solv = 0$  [409]). К тем же хелатам относятся соединения никеля(II) ( $L = L^1 = 0$ ,  $Solv = CH_2Cl_2$  [410]) и меди(II) ( $L = L^1 = Solv = 0$  [410]).

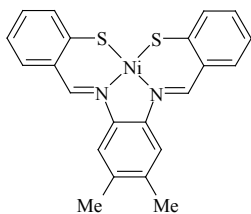
Полученные на основе пропилендиаминовых Salen-лигандов комплексы **167** включают трициклические (6.6.6) хелаты кобальта(III) ( $R = R^1 = 3,5\text{-di-}tert\text{-Bu}$ ,  $L = MeCOO$ ,  $Solv = CHCl_3$ ,  $Et_2O$  [411]), никеля(II) ( $R = R^1 = H$ ,  $L = 0$ ,  $Solv = C_4H_8O_2$  [412, 413];  $R = 3\text{-CHO}$ ,  $R^1 = 5\text{-Me}$ ,  $Solv = 0$  [80];  $R = 3\text{-(COMe)}_2$ ,  $R^1 = 5\text{-tert-Bu}$ ,  $L = 0$ ,  $Solv = 0$  [414];  $R = R^1 = H$ ,  $L = 0$ ,  $Solv = 0$  [415]) и палладия(II) ( $R = 3\text{-CHO}$ ,  $R = 5\text{-tert-Bu}$ ,  $R^1 = H$ ,  $L = 0$ ,  $Solv = 0$  [416]).

Комплексы Salen типа, содержащие алкильные межазотные мостики (Z) и гетероциклический альдегидный фрагмент, широко представлены, в частности, пиразольными производными **168** [10, 407, 417–419]. Они содержат два шестичленных и один, зависящий от значения n металлоцикла [417–419].

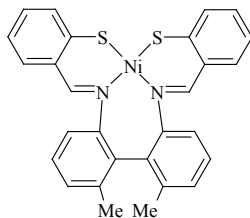


**168:** R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = H, Alk, Ar;  
M = Co, Ni, Zn, n = 1-6

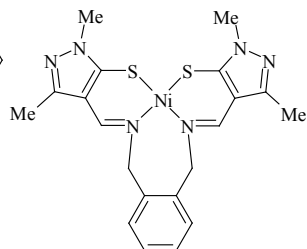
Salen-комплексы, полученные на основе ароматических диаминов, представлены структурно охарактеризованными соединениями с трициклическими (6.5.6) **169** [420] и (6.7.6) **170** [421], **171** [422] хелатами.



**169**

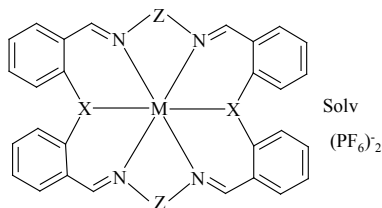


**170**

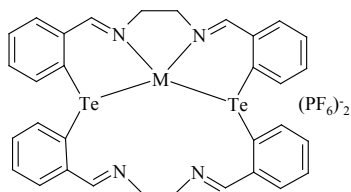


**171**

Описана серия кобальтовых, никелевых и палладиевых Salen-complexes типов **172** и **173** с донорными атомами селена [423] и теллура [424].



**172:** M = Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup>;  
Z = (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, n = 2, 3;  
X = S, Se;  
Solv = none, H<sub>2</sub>O



**173:** M = Ni<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup>

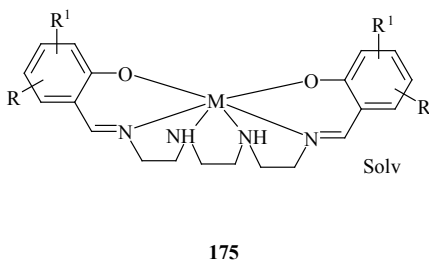
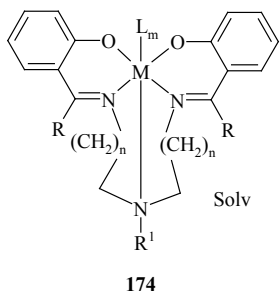
В первых из указанных хелатов типа **172** реализуются шесть (при n = 2 два пяти- и четыре шестизвенных и при n = 3 шесть шестизвенных), во вторых (**173**) – содержится три (два шести- и один пятичленный) металлоцикла.

Широко представлены Salen-комплексы, содержащие в межазотном мостике N, O, S-, а также Те-гетероатомы.

Введение в межазотметиновый мостик координационно-активных гетероатомов обычно приводит к увеличению к.ч. и количества металлациклов.

### 2.3.3.2. Аза-Salen-комплексы

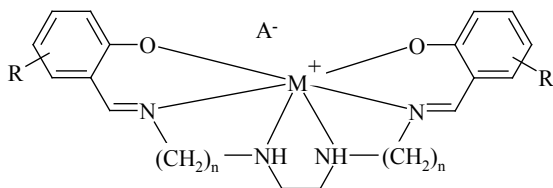
Этот тип структур разделен на нейтральные комплексы, содержащие в межазотметиновом фрагменте один **174** [438–443] или два **175** [444–448] атома азота.



Координационные соединения типа **174** представлены хелатами, содержащими два четырех- ( $n = 0$ ) и два шести- или два пяти- и два шестичленных ( $n = 1$ ) металлацикла. К ним относятся комплексы олова(IV) ( $R = R^1 = H$ ,  $n = 0$ ,  $L = Me$ ,  $m = 2$ ,  $Solv = H_2O$ ,  $MeOH$ ,  $DMCO$  [425]), марганца(III) ( $R = H$ ,  $R^1 = Me$ ,  $n = 1$ ,  $L = OCOMe$ ,  $m = 1$ ,  $Solv = 0$  [426]), железа(II) ( $R = H$ ,  $R^1 = Me$ ,  $n = 1$ ,  $L = 0$ ,  $Solv = 0$  [427]), железа(III) ( $R = H$ ,  $R^1 = Me$ ,  $n = 1$ ,  $L = Cl$ ,  $m = 1$ ,  $Solv = 0$  [428]) и меди(II) ( $R = R^1 = H$ ,  $n = 1$ ,  $L = Solv = 0$  [430];  $R = H$ ,  $R^1 = (CH_2)_3SiMe_3$ ,  $n = 1$ ,  $L = Solv = 0$  [429]).

При наличии в межазотном мостике двух атомов азота реализуются структуры типа **175** с двумя шести- и тремя пятизвенными хелатными фрагментами. К ним относятся комплексы железа(II) ( $R = H$ ,  $R^1 = 5-NO_2$ ,  $Solv = 0$  [431];  $R = 3-OMe$ ,  $R^1 = 5-NO_2$ ,  $Solv = 0$  [432];  $R = 3-OEt$ ,  $R^1 = 5-NO_2$ ,  $Solv = ТГФ$  [432]), никеля(II) ( $R = 3-CHO$ ,  $R^1 = 5-Me$ ,  $Solv = 0$  [433]) и цинка(II) ( $R = R^1 = H$ ,  $Solv = H_2O$  [434];  $R = H$ ,  $R^1 = 3-OMe$ ,  $L = Solv$  [434]).

Известны структурно охарактеризованные аза-Salen катионные комплексы типа **176** [426, 435], содержащие два четырех-, один пяти- и два шестизвенных ( $n = 1$ ) металлацикла или три пяти- и два шестизвенных ( $n = 2$ ) хелатных цикла [426, 435]

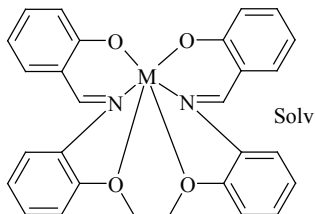


**176:** M = Mn, Fe; R = H, OMe, Cl, Br; n = 1,2; A = Cl, ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>

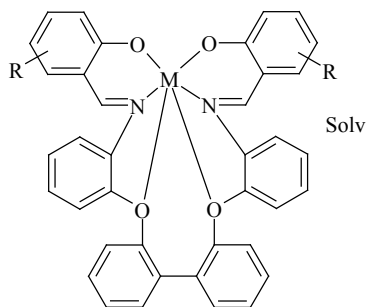
Недавно описан катионный оксорениевый(V) моноазотный метил Salen-комплекс с двумя пяти- и двумя шестичленными металлоциклами [426, 435].

### 2.3.3.3. Оксо-Salen-хелаты

Этот тип координационных соединений представлен пентахелатными структурами, содержащими три пяти- и два шести- **177** [289] или два пяти-, два шести- и один семичленный металлоциклы **178** [436].



**177:** M = Ni(II), Co(II), Zn(II)

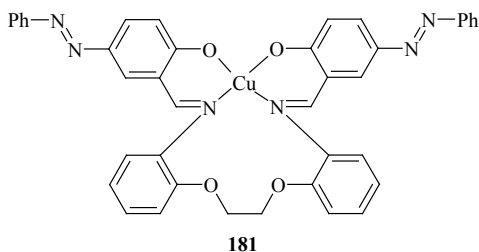
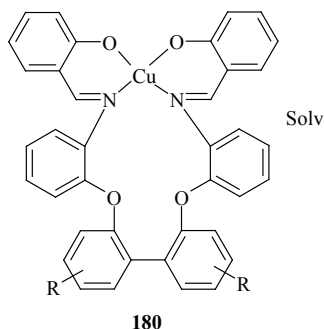
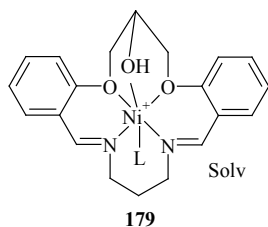


**178**

К хелатам типа **177** относятся комплексы кобальта(II), никеля(II) (Solv = MeCOOH [289]) и цинка(II) (Solv = MeOH [289]).

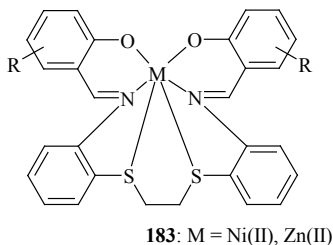
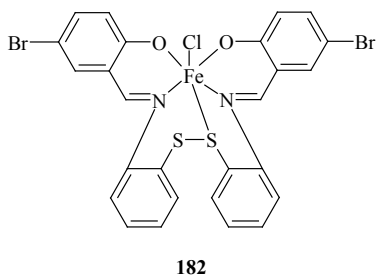
Структуры **178** включают комплексные соединения марганца(II) (R = H, Solv = CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [436]) и кобальта(II) (R = H, Solv = CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [436]; R = cyclo-C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>, Solv = MeCOOEt [436]).

Известны катионные никелевые комплексы с тремя координированными атомами кислорода **179** (L = ONO<sub>2</sub>, Br; A = ONO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Solv = 0, MeCN [437, 438]), а также медные хелаты с некоординированными кислородными центрами **180** (R = H, cyclo-C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>; Solv = CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [436]) и **181** [439].

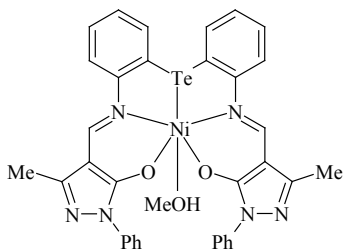


#### 2.3.3.4. Халькоген Salen-комплексы

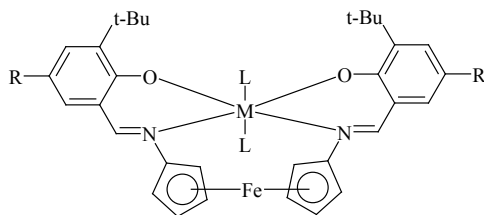
Подобные координационные соединения, содержащие атомы халькогенов в мостиковом фрагменте, представлены тетра- и пента-хелатными структурами **182** [440] и **183** [435, 441] соответственно.



Селен Salen-комплексы нам неизвестны, тогда как недавно синтезирован и структурно охарактеризован теллурсодержащий Salen-хелат с двумя пяти- и двумя шестичленными металлоциклами **184** [442].



**184**

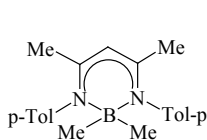


**185:** R = H, *t*-Bu

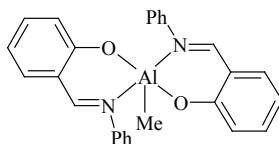
В заключение отметим, что синтезированы и структурно охарактеризованы Salen-комплексы магния(II), титана(IV) и циркония(IV), полученные на основе 1,1-диаминоферроцена и арилзамещенных салициловых альдегидов **185** [443].

## 2.4. Комплексообразователи

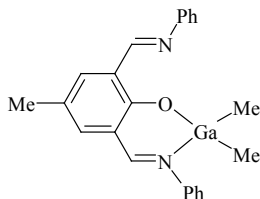
Наиболее распространенными типами металлов, образующих координационные соединения оснований Шиффа, являются *p*- и *d*-элементы [1–10, 293, 294, 444]. Вместе с тем в последнее время значительное внимание уделяется металлоорганическим комплексообразователям. Этот аспект рассмотрен на отдельных примерах в предыдущих разделах, но требует дополнений. Показательна ситуация с диметилборными **186** [445], метилалюминиевыми **187** [446] и диметилгаллиевыми **188** [446, 447] производными.



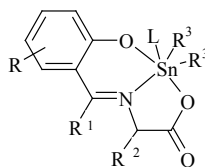
**186**



**187**

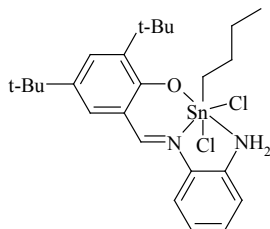


**188**

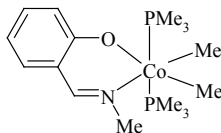


**189**

Известны хелаты разных видов металлоорганических комплексообразователей олова(IV) **189** ( $R = 3\text{-Me}$ ,  $R^1 = \text{Me}$ ,  $R^2 = \text{H}$ ,  $R^3 = \text{Ph}$  [448];  $R = 3,5\text{-di-Br}$ ,  $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{Me}$ ,  $R^3 = \text{циклогексил}$  [449];  $R = R^2 = \text{H}$ ,  $R^3 = \text{Me}$ ,  $L = 1,10\text{-phen}$  [448]) и **190** [450].

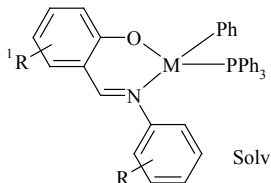


**190**



**191**

Органические фрагменты входят в состав комплексообразователей хелатов оснований Шиффа *d*-металлов. К ним относятся комплексы кобальта(III) **191** [451], серия координационных соединений типа **192** никеля(II) [452–457] и палладия(II) [454–457].



**192:**  $M = \text{Ni(II)}, \text{Pd(II)}$ ;  $R = \text{H}, 2,6\text{-Me}_2, 2,6\text{-}i\text{-Pr}_2, 2,6\text{-}t\text{-Bu}_2$ ;  
 $R^1 = \text{H}, \text{OMe}, \text{CH}_2\text{-CH=CH}_2, \text{NO}_2, \text{Cl}, 9\text{-antraceny}$

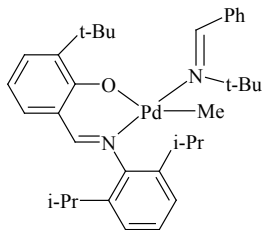
## 2.5. Аддуктообразователи

Существенную роль в молекулярном дизайне хелатов азометинол играют дополнительно связанные с металлом основания (аддуктообразователи).

Координационно-ненасыщенные металлокомплексы оснований Шиффа обычно образуют продукты взаимодействия (аддукты) с неорганическими и органическими преимущественно N, O, P-донорами [2, 4, 5]. Типичны неорганические аддуктообразователи, например, молекулярный кислород [458].

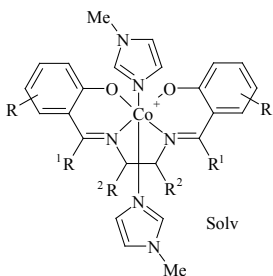


Процесс аддуктообразования весьма характерен для тетракоординированных хелатов оснований Шиффа и приводит к пента- и гексакоординированным структурам. Весьма распространенными аддуктообразователями являются органические азотсодержащие соединения, что следует не только из ранее приведенного в настоящем обзоре материала, но и последующего изложения. Например, в качестве аддуктообразователя может выступать N-трет-бутилбенальдимин **193** [457].

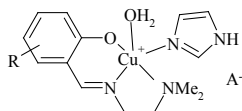


**193**

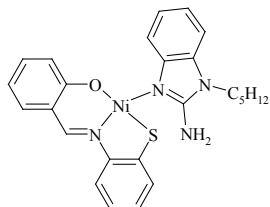
Рентгеноструктурно охарактеризована серия аддуктов оснований Шиффа с азотсодержащими пяти- и шестичленными гетероциклами. Среди них Salen-комплексы кобальта(II) **194** с 1-метилимидазолом ( $R = 5\text{-Me}$ ,  $R^1 = \text{Me}$ ,  $R^2 = \text{H}$ ,  $\text{Solv} = 0$ ,  $A = \text{ClO}_4$  [324]) и 2-метилимидазолом ( $R = R^1 = \text{H}$ ,  $R^2\text{-}R^2 = 1,2\text{-cyclohexene}$ ,  $\text{Solv} = \text{MeOH}$ ,  $A = \text{ClO}_4$  [459];  $R = 3,5\text{-di-}t\text{-Bu}$ ,  $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2\text{-}R^2 = 1,2\text{-cyclohexene}$ ,  $A = \text{ClO}_4$  [459];  $R = 5\text{-OMe}$ ,  $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2\text{-}R^2 = 1,2\text{-cyclohexene}$ ,  $A = \text{ClO}_4$  [459]) и медный хелат с имидазолом **195** ( $R = \text{H}$ ,  $5\text{-Cl}$ ;  $A = \text{ClO}_4$ ) [460].



**194**

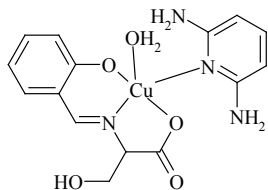


**195**

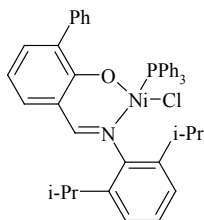


**196**

К подобным координационным соединениям относятся никелевый хелат с 1-амил-2-аминобензимидазолом **196** [461] и 2,6-даминопиридином **197** [462].

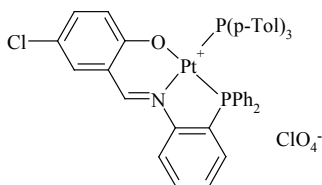


**197**

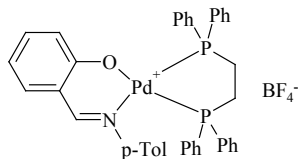


**198**

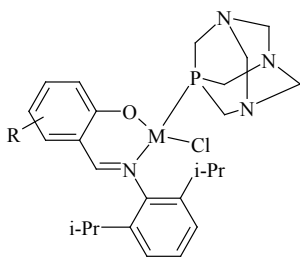
Среди фосфорсодержащих аддуктообразователей выделим фосфины **198** [463] и **199** [231], дифосфины **200** [464] и 1,3,5-триазафосфадамантан **201** (M = Ni, Pd; R = 3,5-di-Cl or cyclo-C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>) [465].



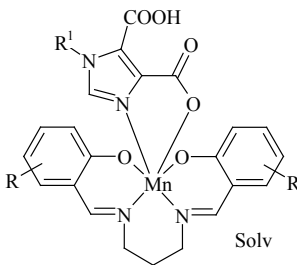
**199**



**200**



**201**



**202**

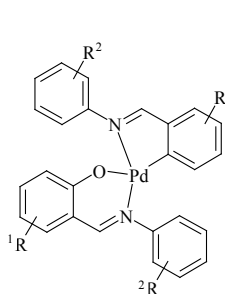
Кроме ранее рассмотренных [1, 2, 4, 5], а также обсужденных в настоящем обзоре координационных соединений оснований Шиффа с кислород- и азотсодержащими аддуктообразователями, отметим своеобразные марганцевые Salen-структуры **202** (R = H, трет-Bu; R<sup>1</sup> = H, Me; Solv = 0, H<sub>2</sub>O, MeCN) с N, O-донорным фрагментом [466].

### 3. НЕСТАНДАРТНЫЕ СТРУКТУРЫ

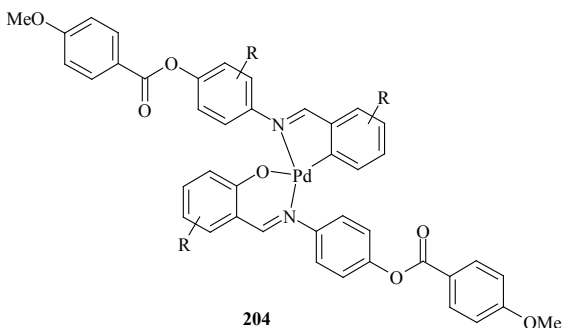
В этом разделе рассмотрены хелаты азометинов с разнолигандными остовами и молекулярные комплексы, полученные на основе хелатирующих оснований Шиффа.

#### 3.1. Разнолигандные хелаты

К координационным соединениям этого типа могут быть отнесены комплексы оснований Шиффа, содержащие в одной молекуле координационные узлы с N, C- и N, O-лигандным окружением.



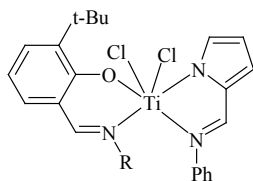
203



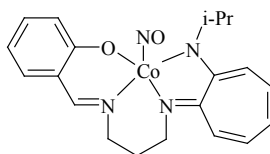
204

Они представлены бис-хелатами палладия(II) **203** ( $R = 5\text{-NMe}_2$  или  $5\text{-NO}_2$ ,  $R^1 = 4\text{-NEt}_2$  или  $4\text{-NO}_2$ ;  $R^2 = 4\text{-OMe}$ ,  $\text{Solv} = 0$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [467]) и **204** ( $R = \text{OCOC}_6\text{H}_4\text{OMe-p}$ ,  $R^1 = \text{NO}_2$ ,  $R^2 = \text{OMe}$ ,  $R^3 = \text{NMe}_2$ ,  $\text{Solv} = 0$  [381];  $R = 4\text{-NMe}_2$ ,  $R^1 = 4\text{-NO}_2$ ,  $R^2 = \text{OCOPh}$ ,  $R^3 = \text{OMe}$ ,  $\text{Solv} = \text{CHCl}_3$  [468];  $R = 4\text{-NMe}_2$ ,  $R^1 = \text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-p}$ ,  $R^2 = 4\text{-OMe}$ ,  $R^3 = 4\text{-OMe}$ ,  $\text{Solv} = \text{толуол}$  [381]).

Вызывают интерес бис-хелаты, содержащие N, N- и N, O-лигандное окружение, например, комплексы типа **205** ( $R = \text{Ph}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5$  [468]) и **206** [47] соответственно.



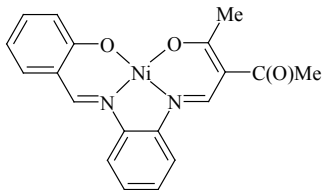
205



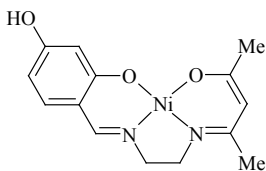
206

К подобным бис-хелатам относится и координационное соединение **206** [47].

Описаны никелевые комплексы, включающие N, O и N, O-лигандное окружение двух разных лигатирующих соединений **207** [470] и **208** [471]. В их молекулах сочетаются салицилальминатный и β-аминовинилкетонатный лиганды.

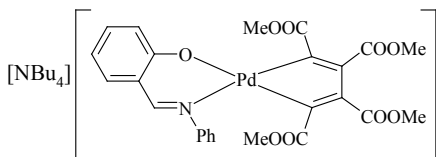


**207**

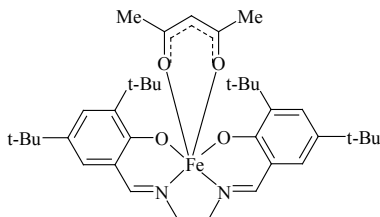


**208**

N, O и C, C-лигандное окружение содержит анионный бис-хелат палладия **209** [472].



**209**

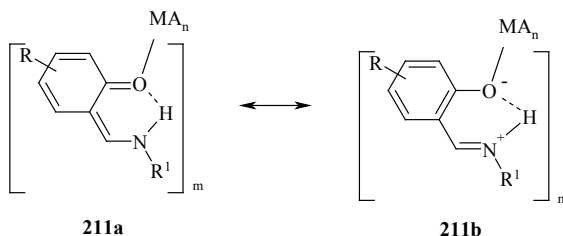


**210**

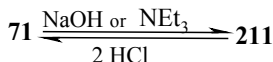
Разнолигандный комплекс железа(III) содержит N, O- и O, O-лигандное окружение **210** [465].

### 3.2. Молекулярные комплексы

На основе хелатирующих оснований Шиффа могут быть получены не только классические металлоциклические структуры с депротонированными лигандами, но и нестандартные молекулярные комплексы с полностью сохраненной лигандной системой, например, **211** [2, 5, 6, 10, 43, 150, 473–475].

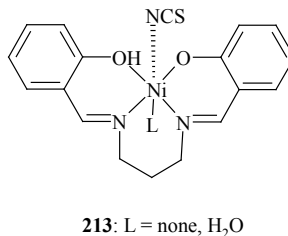
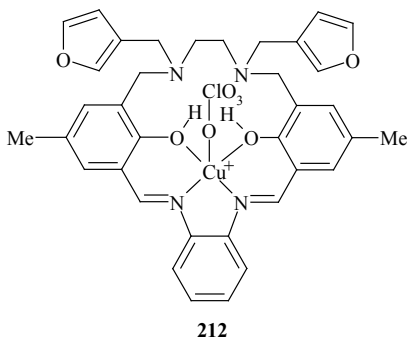


Спорная ситуация с установлением центра локализации координационной связи в подобных молекулярных комплексах [10] была решена в пользу O-металлосвязывания **211** (лиганд монодентатный) методом РСА [150, 474, 475]. При этом авторы [474] отмечают, что в комплексе **211** ( $R = \text{цикло-C}_4\text{H}_4$ ,  $R^1 = \text{Ph}$ ,  $\text{MA}_n = \text{ZnCl}_2$ ,  $m = 2$ ) реализуется кетоаминная (а), тогда как в [150] ( $R = \text{H}$ ,  $R^1 = \text{Pr}$ ,  $\text{MA}_n = \text{ZnCl}_2$ ,  $m = 2$ ) обсуждается цвиттерионная (b) структура, не характерная для о-гидроксиазометинов [6]. Последняя из указанных структур рассматривается на основе ИК-,  $^1\text{H}$  ЯМР и РСА данных и для комплекса **211** ( $R = \text{H}$ ,  $\text{OMe}$ ,  $R^1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-R}^2$ ,  $R^2 = \text{H, Me, OMe, Cl}$ ,  $\text{MA}_n = \text{ReO}_3$ ,  $m = 1$ ) [475]. Представляет интерес описанное в [150] равновесие:



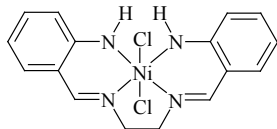
Оно открывает возможность для направленного получения хелатных **71** или молекулярных комплексов **211**, что было отмечено и ранее [5, 10].

В связи с изложенным несколько неожиданным является установление методом РСА преимущественной таутомерной енолиминной формы в молекулярном комплексе **212** [476].

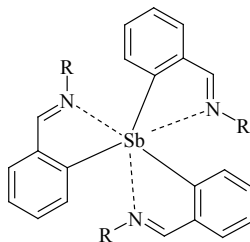


Близкая ситуация наблюдается в Salen-комплексе **213**, содержащем в хелатном узле протонированную и депротонированную гидроксильные группы [477].

Молекулярные комплексы известны и для комплексов Salen лигандов с азотным координационным окружением **214** [478].



**214**



**215**

Выделен комплекс, в котором по данным РСА отсутствует стандартное связывание комплексообразователя с азометиновым атомом азота, но наблюдается реализация нестандартной гипервалентной  $N \rightarrow Sb$ -связи **215** [479].

## ВЫВОДЫ

Молекулярный дизайн структуры координационных соединений оснований Шиффа в XXI веке основан на направленном варьировании строения лигатирующих азометиновых соединений. Это позволяет создавать разнозвенные хелатные узлы и их сочетание, включающее N, C-; N, N-; N, P-; N, O-; N, S-; N, Se- и N, Te-металлоциклические комплексы. На этой базе нашли развитие проблемы направленного получения преимущественно тетра-, пента- и гексакоординированных структур, стандартного и нестандартного связывания металлов с хелатирующими лигандами, конкурентной координации, стабилизации при комплексообразовании нехарактерных для свободных лигандных систем таутомерных форм.

С позиции изложенного в настоящем обзоре материала представляется перспективным развитие координационной химии не только ациклических, но и макроциклических оснований Шиффа [1, 4, 480].

---

Авторы выражают благодарность старшим научным сотрудникам НИИ ФОХ ЮФУ А. С. Бурлову и А. И. Ураеву за помощь в подготовке рукописи настоящего обзора.

## Литература

1. *R. Hernandez Molina, A. Mederos*. In: Comprehensive Coordination Chemistry II, A. B. P. Lever (Ed.), vol. 1, p. 411, Elsevier-Pergamon Press, Amsterdam-Oxford-New York (2003).
2. *A. D. Garnovskii, B. I. Kharisov* (Eds.) Synthetic Coordination and Organometallic Chemistry, Marcel Dekker, New York- Basel, p. 513, (2003).
3. *L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn*. *Chem. Rev.*, **102**, 3031 (2002).
4. *P. A. Vigato, S. Tamburini*. *Coord. Chem. Rev.*, **248**, 1717 (2004).
5. *A. D. Garnovskii, I. S. Vasilchenko*. *Russ. Chem. Rev.*, **71**, 943 (2002).
6. *A. D. Garnovskii, I. S. Vasilchenko*. *Russ. Chem. Rev.*, **74**, 193 (2005).
7. *R. H. Holm, M. J. Ewerett, A. Chakravorty*. *Progr. Inorg. Chem.*, **7**, 83 (1966).
8. *M. Calligaris, L. Randaccio*. In: Comprehensive Coordination Chemistry, G. Wilkinson (Ed.), Vol. 2, p. 715. Pergamon Press, Oxford (1987).
9. *A. D. Garnovskii*. *Russ. J. Coord. Chem.*, **19**, 368 (1993).
10. *A. D. Garnovskii, A. L. Nivorozhkin, V. I. Minkin*. *Coord. Chem. Rev.*, **126**, 1 (1993).
11. *K. Mueller, U. Schert*. *Organic Light Emitting Devices*. Wiley-WCH: Weinheim-New York, 2006.
12. *A. V. Metelitsa, A. S. Burlov, S. O. Bezugly, I. G. Borodkina, V. A. Bren, A. D. Garnovskii, V. I. Minkin*. *Russ. J. Coord. Chem.*, **32**, 858 (2006).
13. *O. Kahn*. *Molecular Magnetism*. WCH: Weinheim-New York. 1993.
14. *D. Gatteschi, R. Sessoli, A. Cornia*, In: Comprehensive Coordination Chemistry II, A.B.P.Lever (Ed.), vol. 2, p. 393, Elsevier-Pergamon Press, Amsterdam-Oxford-New York (2003).
15. *A. D. Garnovskii, V. N. Ikorskii, A. I. Uraev, I. S. Vasilchenko, A. S. Burlov, D. A. Garnovskii, K. A. Lyssenko, V. G. Vlasenko, T. E. Shestakova, Yu. V. Koshchlenko, T. A. Kuzmenko, L. N. Divaeva, M. P. Bubnov, V. P. Rybalkin, O. Yu. Korshunov, I. V. Pirog, G. S. Borodkin, V. A. Bren, I. E. Uflyand, M. Yu. Antipin, V. I. Minkin, J. Coord. Chem.*, **60**, 1493 (2007).
16. *S. A. Hadson, P. V. Maitlis*. *Chem Rev.*, **93**, 861 (1993).
17. *A. M. Girond-Godguin*. *Coord. Chem. Rev.*, **216-217**, 1485 (2001).
18. *S. C. Burdette, S. J. Lippard*. *Coord. Chem. Rev.*, **216-217**, 333 (2001).
19. *V. A. Bren*. *Russ. Chem. Rev.*, **70**, 1017 (2001).
20. *J. C. Callan, A. P. da Silva, D. C. Magir*. *Tetrahedron*, **61**, 8551 (2005).
- 21a. *C.-M. Che, J.-S. Huang*. *Coord. Chem. Rev.*, **242**, 97 (2003).
- 21b. *N. S. Venkataraman, G. Kuppuraj, S. Rajagopal*. *Coord. Chem. Rev.*, **249**, 1249 (2005).
22. *R. H. Holm, P. Kennepohl, E. I. Solomon*. *Chem. Rev.*, **96**, 2239 (1996).
23. *M. A. Halcrow*. In: Comprehensive Coordination Chemistry II, L. Que, W. B. Tolman (Eds.), vol. 8, p. 395, Elsevier-Pergamon Press, Amsterdam-Oxford-New-York (2003).
24. *R. H. Holm, E. I. Solomon* (guest Eds.). *Chem. Rev.*, **104**, 347-1200 (2004) (the whole issue).
25. *A. D. Garnovskii, A. P. Sadimenko*. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **72**, 1 (1998).
26. *A. D. Garnovskii, B. I. Kharisov* (Eds.) *Direct Synthesis of Coordination and Organometallic Compounds*, Elsevier, Amsterdam-Lausanne, p. 244 (1999).



27. 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).
28. E. Labisbal, L. Rodriguez, A. Virozo, M. Alonso, J. Romero, J. A. Garcia-Vazquez, A. Sousa-Pedrares, A. Sousa. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **631**, 2107 (2005).
29. A. Sousa, M. R. Bermejo, M. Fondo, A. Garcia-Deibe, A. Sousa-Pedrares, O. Piro. *New J. Chem.*, **25** 647 (2001).
30. T. Soon-Beng, T. Hui-Shan, C. Seng-Teong, Y. Liang-Ming, E. R. T. Tiekink. *J. Coord. Chem.*, **49** 269 (2000).
31. L. D. Pachon, A. Golobic, B. Kozlevcar, P. Gamez, H. Kooijman, A. L. Spek, J. Reedijk. *Inorg. Chim. Acta*, **357**, 3697 (2004).
32. A. Bacchi, M. Carcelli, C. Pelizzi, G. Pelizzi, P. Pelagatti, S. Ugoletti. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2179 (2002).
33. P. Baran, R. Boca, M. Breza, H. Elias, H. Fuess, V. Jorik, R. Klement, I. Svoboda. *Polyhedron*, **21**, 1561 (2002).
34. P. U. Maheswari, S. Roy, H. den Dulk, S. Barends, G. van Mezel, B. Kozlevcar, P. Gamez, J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 710 (2006).
35. S. Hayami, Z. Gu, M. Shiro, Y. Einaga, A. Fujishima, O. Sato. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7126 (2000).
36. A. M. Mukhopadhyay, S. Pal. *J. Chem. Cryst.*, **35**, 737 (2005).
37. D. M. Epstein, S. Choudhary, M. R. Churchill, K. M. Keil, A. V. Eliseev, J. R. Morrow. *Inorg. Chem.*, **40**, 1591 (2001).
38. A. D. Garnovskii, D. A. Garnovskii, I. S. Vasilchenko, A. S. Burlov, A. P. Sadimenko, I. D. Sadekov. *Russ. Chem. Rev.*, **66**, 389 (1997).
39. L. A. Tyler, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak. *Inorg. Chem.*, **40**, 5408 (2001).
40. J. C. Noveron, R. Herradora, M. M. Olmstead, P. K. Masharak. *Inorg. Chim. Acta*, **285**, 269 (1999).
41. R. Centore, A. Fort, B. Panunzi, A. Reviello, A. Tuzi. *Inorg. Chim. Acta*, **357**, 913 (2004).
42. D. Chatterjee, S. Mukherjee, A. Mitra. *J. Molec. Cat. A: Chem.*, **154**, 5 (2000).
43. A. D. Garnovskii, A. P. Sadimenko, M. I. Sadimenko, D. A. Garnovskii. *Coord. Chem. Rev.*, **173**, 31 (1998).
44. R. H. Holm, J. O'Connor, *Progr. Inorg. Chem.*, **14**, 241 (1971).
45. K. J. Franz, N. Singh, B. Spingler, S. J. Lippard. *Inorg. Chem.*, **39**, 4081 (2000).
46. S. Hildebrand, S. J. Lippard. *Inorg. Chem.*, **43**, 4674 (2004).
47. L. D. Pachon, A. Golobič, B. Kozlevčar, P. Gamez, H. Kooijman, A. L. Spek, J. Reedijk. *Inorg. Chim. Acta*, **357**, 3697 (2004).
48. R. Balamurugan, M. Palaniandavar, H. Stoeckl-Evans, M. Neuburger. *Inorg. Chim. Acta*, **359**, 1103 (2006).
- 49a. L. E. Lindoy, D. H. Busch. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 683 (1972);
- 49b. V. L. Goedken, G. G. Christoph. *Inorg. Chem.*, **12**, 2316 (1973).
50. N. W. Alcock, D. C. Liles, M. McPartin, P. A. Tasker. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 727 (1974).
51. M. G. Drew, J. de O. Cabral, M. F. Cabral, F. S. Esho, S. M. Nelson. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1033 (1979).
52. R. Pedrido, M. R. Bermejo, A. M. Garcia-Deibe, A. M. Gonzalez-Nova, M. Maneiro, M. Vazquez. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3193 (2003).

53. *L. Valencia, H. Adams, R. Bastida, D. E. Fenton, A. Macias*. *Inorg. Chim. Acta*, **317**, 45 (2001).
54. *O. Briel, A. Fehn, K. Polborn, W. Beck*. *Polyhedron*, **17**, 225 (1998).
55. *L. P. Olekhnovich, S. N. Lubchenko, I. N. Shcherbakov, S. V. Kurbatov, V. A. Kogan*. *Mendeleev Chem. J.*, **40**, 217 (1996).
56. *N. G. Furmanova, S. N. Lubchenko, V. A. Kogan, L. P. Olekhnovich*. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **45**, 482 (2000).
57. *L. P. Olekhnovich, E. P. Ivakhnenko, S. N. Lubchenko, V. I. Simakov, G. S. Borodkin, A. V. Lesin, I. N. Shcherbakov, S. V. Kurbatov*. *Mendeleev Chem. J.*, **48**, 103 (2004).
58. *C. Camacho-Camacho, G. Merino*. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1021 (1999).
59. *P. Benchini, I. Ciofini, E. Giannasi*. *Inorg. Chem.*, **37**, 3719 (1998).
60. *S. Bruni, A. Caneschi, F. Cariati, C. Delfs, A. Dei, D. Gatteschi*. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 1388 (1994).
61. *A. D. Garnovskii, V. A. Alexeenko, V. A. Kogan, B. M. Bolotin, O. A. Osipov, T. A. Yusman, N. I. Chernova*. *Koord. Khim.*, **3**, 500 (1977).
62. *M. Green, P. A. Tasker*. *J. Chem. Soc. A.*, 2531 (1970).
63. *A. S. Burlov, D. A. Garnovskii, L. I. Kuznetsova, N. V. Volbushko, O. Yu. Korshunov, O. T. Asmaev, B. I. Kharisov, L. M. Blanco, A. D. Garnovskii*. *Russ. J. Coord. Chem.*, **24**, 857 (1998).
64. *A. D. Garnovskii, A. S. Burlov, T. A. Yusman, V. G. Zaletov*. *Russ. J. Coord. Chem.*, **21**, 62 (1995).
65. *M. Bernal, J. A. Garcia-Vazquez, J. Romero, C. Gomez, M. L. Duran, A. Sousa, A. Sousa-Pedraes, D. J. Rose, K. P. Maresca, J. Zubieta*. *Inorg. Chim. Acta*, **295**, 39 (1999).
66. *B. K. Santra, R. A. N. Reddy, M. Nethaji, A. R. Chakravorty*. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3553 (2001).
67. *X. Liu, W. Gao, Y. Mu, G. Li, L. Ye, H. Xia, Y. Ren, S. Feng*. *Organometallics*, **24**, 1614 (2005).
68. *P. G. Hayes, G. C. Welch, D. J. H. Emslie, C. L. Noack, W. E. Piers, M. Parvez*. *Organometallics*, **22**, 1577 (2003).
69. *O. V. Larionov, T. F. Savel'eva, K. A. Kochetkov, N. S. Ikonnikov, S. I. Kozhushkov, D. S. Yuffit, J. A. K. Howard, V. N. Khrustalev, Yu. N. Belokon', A. de Meijere*. *Eur. J. Inorg. Chem.* 869 (2003).
70. *Yu. N. Belokon', V. I. Maleev, T. F. Savel'eva, M. A. Moskalenko, D. A. Pripadchev, V. N. Khrustalev, E. V. Vorontsov, A. S. Sagyan, E. P. Babayan*. *Russ. Chem. Bull.* 958 (2005).
71. *A. J. Blake, B. B. De, W. -S. Li, N. R. Thomas*. *Acta Crystallogr. C.*, **58**, m570 (2002).
72. *A. Popkov, V. Langer, P. A. Manorik, T. Weidlich*. *Transition Met. Chem.*, **28**, 475 (2003).
73. *J. Kozisek, M. Fronc, P. Skubak, A. Popkov, M. Breza, H. Fuess, C. Paulmann*. *Acta Crystallogr. A.*, **60**, 510 (2004).
74. *K. Uytterhoeven, V. Soloshonok, L. van Meervelt*. *New Cryst. Struct.*, **219**, 453 (2004).
75. *A. D. Garnovskii, O. A. Lukova, V. A. Alexeenko, V. N. Komissarov, V. V. Litvinov, N. N. Kharabaeu*. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **37**, 1299 (1992).
76. *A. L. Nivorozhkin, H. Toftlund, P. L. Jorgensen, L. E. Nivorozhkin*. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1215 (1996).
77. *A. Laur, M. Findeisen, K. Hansen, R. Hazell, L. Hennig, C. E. Olsen, L. Pedersen, O. Simonsen*. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2045 (1997).

78. T. Matsugi, S. Matsui, S. Kojoh, Y. Takagi, Y. Inoui, T. Fuita, N. Kashiwa. *Chem. Lett.*, 566 (2001).
79. N. Coswami, D. M. Einhorn. *Inorg. Chem.*, **38**, 4329 (1999).
80. A. Christensen, H. S. Jensen, V. McKee, C. J. McKencie, M. Munch. *Inorg. Chem.*, **36**, 6080 (1997).
81. S. Brooker. *Coord. Chem. Rev.*, **222**, 33 (2001).
82. V. I. Minkin, L. E. Nivorozhkin, L. E. Konstantinovskii, M. S. Korobov. *Russ. J. Coord. Chem.*, **3**, 174 (1977).
83. K. Badyal, W. R. McWhinnie, T. A. Hamor, H. Chem. *Organometallics*, **16**, 3194 (1997).
84. A. L. Nivorozhkin, A. I. Uraev, G. I. Bondarenko, A. S. Antsyshkina, V. P. Kurbatov, A. D. Garnovskii, C. I. Turta, N. D. Brashoveanu. *Chem. Commun.*, 1711 (1997).
85. A. S. Antsyshkina, M. A. Porai-Koshits, A. L. Nivorozhkin, A. D. Garnovskii, L. E. Nivorozhkin, V. N. Ostrjakova. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **35**, 154 (1991).
86. A. S. Antsyshkina, M. A. Porai-Koshits, A. L. Nivorozhkin, I. S. Vasilchenko, L. E. Nivorozhkin, A. D. Garnovskii. *Inorg. Chim. Acta*, **180**, L151 (1991).
87. A. I. Uraev, A. L. Nivorozhkin, G. I. Bondarenko, K. A. Lysenko, O. Yu. Korshunov, V. G. Vlasenko, A. T. Shuvaev, V. P. Kurbatov, M. Yu. Antipin, A. D. Garnovskii. *Russ. Chem. Bull.*, **49**, 1863 (2000).
88. A. I. Uraev, A. L. Nivorozhkin, V. P. Kurbatov, L. N. Divaeva, M. S. Korobov, K. A. Lyssenko, M. Yu. Antipin, D. A. Pavlenko, A. D. Garnovskii. *Russ. Chem. Bull.*, **52**, 2523 (2003).
89. A. I. Uraev, I. S. Vasilchenko, G. S. Borodkin, I. G. Borodkina, V. G. Vlasenko, A. S. Burlov, L. N. Divaeva, K. A. Lyssenko, M. Yu. Antipin, A. D. Garnovskii. *Russ. Chem. Bull.*, **54**, 633 (2005).
90. V. G. Vlasenko, A. D. Shuvaev, A. L. Nivorozhkin, A. I. Uraev. *Powder Diffraction*, **19**, 225 (2004).
91. G. G. Aleksandrov, V. L. Shirokii, V. S. Sergienko. *Russ. J. Coord. Chem.*, **31**, 28 (2005).
92. M. A. Torzilli, S. Colquhoun, J. Kim, R. H. Beer. *Polyhedron*, **21**, 705 (2002).
93. F. F. Jan, L. Lin, P. P. Sun, H. L. Xiao. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **20**, 1295 (2004).
94. L. Cseh, I. Pantenburg, G. Meyer, O. Costisor. *Rev. Roum. Chim.*, **49**, 287 (2004).
95. H. L. Zhu, K. Cheng, Z. L. You, Y. G. Li. *Acta Crystallogr. Sect. E.*, **61**, m755 (2005).
96. A. L. Iglesias, G. Aguirre, R. Somanathan, M. Parra-Hake. *Polyhedron*, **23**, 3051 (2004).
97. H. N. Hou. *Acta Crystallogr. Sect. E.*, **61**, m1197 (2005).
98. X. Y. Xu, J. Gao, J. Chen, S. Z. Li, X. J. Yang, Y. Z. Li. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **21**, 767 (2005).
99. E. Schon, D. A. Plattner, P. Chen. *Inorg. Chem.*, **43**, 3164 (2004).
100. A. K. Sah, M. Kato. *Chem. Commun.*, 675 (2005).
101. S. Mizukami, H. Houjou, Y. Nagawa, M. Kanesato. *Chem. Commun.*, 1148 (2003).
102. S. Mizukami, H. Houjou, K. Sugaya, E. Koyama, H. Tokuhisa, T. Sasaki, M. Kanesato. *Chem. Mater.*, **17**, 50 (2005).
103. X. Li, L. Huang, S. Dong, M. Li, H. Sun. *Acta Crystallogr. Sect. E.*, **61**, o465 (2005).
104. P. G. Lacroix, F. Averseng, I. Malfant, K. Nakatani. *Inorg. Chim. Acta*, **357**, 3825 (2004).
105. Y. Chen. *Acta Crystallogr. Sect. E.*, **62**, m153 (2006).
106. Z. L. You. *Acta Crystallogr. Sect. E.*, **62**, m2495 (2006).

107. C. Evans, D. Luneau. Dalton Trans., 83 (2002).
108. S. G. Oztas, E. Sahin, N. Ancin, S. Ide, M. Tuzun. J. Mol. Struct., **705**, 107 (2004).
109. R. Kannappan, S. Tanase, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk. Inorg. Chim. Acta, **358**, 383 (2005).
110. T. Akitsu, Y. Einaga. Acta Crystallogr., Sect. C., **60**, m640 (2004).
111. L. -Z. Li, C. Zhao, Tao-Xu, H. -W. Ji, Y. -H. Yu, G. -Q. Guo, H. Chao. J. Inorg. Biochem., **99**, 1076 (2005).
112. J. M. Fernandez-G, F. A. Lopez-Duran, S. Hernandez-Ortega, V. Gomez-Vidales, N. Macias-Ruvalcaba, M. Aguilar-Martinez. J. Mol. Struct., **612**, 69 (2002).
113. E. F. Connor, T. R. Younkin, J. I. Henderson, A. W. Waltman, R. H. Grubbs. Chem. Commun., 2272 (2003).
114. T. Akitsu, Y. Einaga. Acta Crystallogr., Sect. E., **60**, m436 (2004).
115. Z. -X. Li, X. -L. Zhang. Acta Crystallogr., Sect. E., **61**, o2806 (2005).
116. H. Liu, H. Wang, D. Niu, Z. Lu. Acta Crystallogr., Sect. E., **60**, m1941 (2004).
117. Z. -X. Li, X. -L. Zhang. Acta Crystallogr., Sect. E., **61**, m1755 (2005).
118. T. Akitsu, Y. Einaga. Polyhedron, **24**, 1869 (2005).
119. T. Akitsu, Y. Einaga. Acta Crystallogr., Sect. E., **60**, m1605 (2004).
120. X. -G. Zhou, J. -S. Huang, Z. -Y. Zhou, K. -K. Cheung, C. -M. Che. Inorg. Chim. Acta, **331**, 194 (2002).
121. L. Tian, X. Liu, Z. Shang, D. Li, Q. Yu. Appl. Organomet. Chem., **18**, 483 (2004).
122. D. -H. Zhang, J. -L. Du, L. -Q. Han, W. -H. Sun. Chinese J. Struct. Chem., **24**, 930 (2005).
123. Y. -X. Sun, S. W. Ng. Acta Crystallogr., Sect. E., **61**, m323 (2005).
124. Y. -X. Sun, G. Yang, G. Chen, M. Sun, H. -L. Zhang. Acta Crystallogr., Sect. E., **61**, m1103 (2005).
125. D. -S. Yang. Acta Crystallogr., Sect. E., **61**, m249 (2005).
126. T. Akitsu, Y. Einaga. Polyhedron, **24**, 2933 (2005).
127. Z. -L. You. Acta Crystallogr., Sect. E., **61**, m2493 (2005).
128. Y. -X. Sun, G. -Z. Gao, H. -X. Pei, R. Zhang. Acta Crystallogr., Sect. E., **61**, m370 (2005).
129. Y. Chen. Acta Crystallogr., Sect. E., **61**, m2716 (2005).
130. M. Wang, G. -H. Lee, Y. Wang, T. -Y. Dong, H. -H. Wei. J. Chin. Chem. Soc. (Taipei), **49**, 825 (2002).
131. Y. -X. Sun. Acta Crystallogr., Sect. E., **61**, m335 (2005).
132. S. -H. Zhang, Y. -M. Jiang, Z. Liu, K. -B. Yu. Acta Crystallogr., Sect. E., **61**, m446 (2005).
133. S. -H. Zhang, Y. -M. Jiang, K. -B. Yu. Acta Crystallogr., Sect. E., **61**, m209 (2005).
134. L. -Q. Han, W. -H. Sun, L. -Y. Wang, C. -X. Shao, H. -G. Wang, C. -X. Shao, H. -G. Wang, J. -T. Li. Chin. J. Chem., **20**, 1523 (2002).
135. M. Prabhakar, P. S. Zacharias, S. K. Das. Inorg. Chem., **44**, 2585 (2005).
136. J. Du, L. Han, Y. Cui, J. Li, Y. Li, W. -H. Sun. Aust. J. Chem., **56**, 703 (2003).
137. A. A. A. Abu-Hussen. J. Coord. Chem., **59**, 157 (2006).
138. A. A. Khandar, Z. Rezvani, K. Nejati, A. I. Yanovsky, J. M. Martinez. Acta Chim. Slov., **49**, 733 (2002).
- 139a. A. A. Khandar, K. Nejati. Polyhedron, **19**, 607 (2000).

- 139b. A. A. Khandar, S. A. Hosseini-Yazdi, S. A. Zarei. *Inorg. Chim. Acta*, **358**, 3211 (2005).
- 139c. D. Pucci, A. Bellusci, A. Crispini, M. Ghedini, M. la Deda. *Inorg. Chim. Acta*, **357**, 495 (2004).
- 140a. N. Daneshvar, L. A. Saghatforoush, A. A. Khandar, A. A. Entezami. *Acta Chim. Slov.*, **50**, 207 (2003).
- 140b. N. Daneshvar, A. A. Entezami, A. A. Khandar, L. A. Saghatforoush. *Polyhedron*, **22**, 1437 (2003).
141. M. Mitani, R. Furuyama, J. Mohri, J. Saito, S. Ishii, H. Terao, T. Nakano, H. Tanaka, T. Fujita. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4293 (2003).
142. M. Kettunen, A. S. Abu-Surrah, H. M. Abdel-Halim, T. Repo, M. Lescela, M. Laine, I. Mutikainen, M. Ahlgren. *Polyhedron*, **23**, 1649 (2004).
143. Y. -C. Lai, H. -Y. Chen, W. -C. Hung, C. -C. Lin, F. -E. Hong. *Tetrahedron*, **61**, 9484 (2005).
144. A. F. Mason, G. W. Coates. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 16326 (2004).
145. A. Usman, H. -K. Fun, T. S. B. Baul, P. C. Paul. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **59**, m438 (2003).
146. A. L. Nivorozhkin, L. E. Nivorozhkin, L. E. Konstantinovskiy, V. I. Minkin. *Mendeleev Commun.*, 78 (1991).
147. A. D. Garnovskii, A. S. Antsyshkina, E. L. Anpilova, O. Yu. Korshunov, A. V. Bicherov, A. S. Burlov, G. G. Sadikov, V. S. Sergienko, I. E. Uflyand. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **48**, 1835 (2003).
148. A. D. Garnovskii, E. L. Anpilova, A. S. Antsyshkina, A. V. Bicherov, O. Yu. Korshunov, I. S. Vasilchenko, B. I. Kharisov, L. M. Blanco, G. G. Sadikov, A. S. Burlov, G. S. Borodkin, V. G. Zaletov, N. N. Kharabaeu, I. E. Uflyand., V. S. Sergienko. *Russ. J. Coord. Chem.*, **30**, 221 (2004).
149. A. D. Garnovskii, B. I. Kharisov, E. L. Anpilova, A. V. Bicherov, O. Yu. Korshunov, A. S. Burlov, M. A. Mendez-Rojas, L. M. Blanco, G. S. Borodkin, I. E. Uflyand, U. Ortiz-Mendez. *Polyhedron*, **23**, 1909 (2004).
150. M. A. Torzilli, S. Colguhou, D. Douzet, R. H. Beer. *Polyhedron*, **21**, 697 (2002).
151. Y. -S. Uh, H. Zhang, C. M. Vogels, A. Decken, S. A. Westcott. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **25**, 986 (2004).
152. J. M. Floyd, G. M. Gray, A. G. V. Spivey, C. M. Lawson, T. M. Pritchett, M. J. Ferry, R. C. Hoffman, A. G. Mott. *Inorg. Chim. Acta*, **358**, 3773 (2005).
153. T. Akitsu, Y. Einaga. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **60**, m1555 (2004).
154. L. T. Yildirim, K. C. Emregul, R. Kurtaran. *Cryst. Res. and Technol.*, **37**, 1344 (2002).
155. P. A. Iyere, W. Y. Boadi, L. Ross. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **60**, m304 (2004).
156. M. Korsini, E. Grigiotti, F. Laschi, P. Zanello, J. Burgess, J. Fawcett, S. R. Gilani. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **68**, 1449 (2003).
157. R. L. De, I. Banerjee, S. Guha, A. K. Mukherjee. *Indian J. Chem., Sect. A.*, **41**, 1380 (2002).
158. J. Xie, J. Qiao, L. Wang, J. Xie, Y. Qiu. *Inorg. Chim. Acta*, **358**, 4451 (2005).
159. P. A. N. Reddy, M. Nethaji, A. R. Chakravarty. *Inorg. Chem. Commun.*, **6**, 698 (2003).
160. H. Unver, M. Zengin, T. N. Durlu. *J. Chem. Cryst.*, **33**, 253 (2003).
161. W. Zeng, Z. Mao, X. Wei, J. Li, Z. Hong, S. Qin. *J. Supramol. Chem.*, **2**, 501 (2002).
162. W. Zeng, J. Li, Z. Mao, Z. Hong, S. Qin. *Adv. Synth. Catal.*, **346**, 1385 (2004).

163. R. R. Coombs, M. K. Ringer, J. M. Blacquiere, J. C. Smith, J. S. Neilsen, Y. -S. Uh, J. B. Gilbert, L. J. Leger, H. Zhang, A. M. Irving, S. L. Wheaton, C. M. Vogels, S. A. Westcott, A. Decken, F. J. Baeriocher. *Transition Met. Chem.*, **30**, 411 (2005).
164. H. Zhang, D. W. Norman, T. M. Wentzell, A. M. Irving, J. P. Edwards, S. L. Wheaton, C. M. Vogels, S. A. Westcott, F. J. Baeriocher, A. Decken. *Transition Met. Chem.*, **30**, 63 (2005).
165. H. Unver. *J. Mol. Struct.*, **641**, 35 (2002).
166. V. G. Gibson, D. Nienhuis, C. Radshaw, A. J. P. White, D. J. Williams. *Dalton Trans.*, 1761 (2004).
167. Z. -J. Chen, D. Zhang, G. -X. Jin. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **21**, 1775 (2005).
168. M. Mitani, J. Mohri, Y. Yoshida, J. Saito, S. Ishii, K. Tsuru, S. Matsui, R. Furuyama, T. Nakano, H. Tanaka, S. Kojoh, T. Matsugi, N. Kashiwa, T. Fujita. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 3327 (2002).
169. Z. -L. You, H. -L. Zhu, W. -S. Liu. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **60**, m603 (2004).
170. I. Castillo, J. M. Fernandez-Gonzalez, J. L. Garate-Morales. *J. Mol. Struct.*, **657**, 25 (2003).
171. Z. -L. You. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **61**, m2497 (2005).
172. Z. -L. You., Y. -S. Lin, W. -S. Liu, M. -Y. Tan, H. -L. Zhu. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **59**, m1025 (2003).
173. Z. -L. You. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **61**, m2499 (2005).
174. Z. -L. You. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **61**, m2501 (2005).
175. R. E. Marsh. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **58**, 893 (2002).
176. M. A. Zuideveld, P. Wehrmann, C. Rohr, S. Mecking. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 869 (2004).
177. D. Zhang, G. -X. Jin, N. Hu. *Chem. Commun.*, 574 (2002).
178. D. A. Garnovskii, G. G. Sadikov, A. S. Antsyshkina, A. S. Burllov, I. S. Vasilchenko, E. D. Garnovskaya, V. S. Sergienko, A. D. Garnovskii. *Crystalllogr. Rep.*, **48**, 471 (2003).
179. D. A. Garnovskii, M. F. C. Guedes da Silva, M. N. Kopylovich, A. D. Garnovskii, J. J. R. Frausto da Silva, A. J. L. Pombeiro. *Polyhedron*, **22**, 1335 (2003).
180. P. A. Cameron, V. C. Gibson, C. Redshaw, J. A. Segal, A. J. P. White, D. J. Williams. *Dalton Trans.*, 415 (2002).
181. Z. -L. You. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **61**, 1963 (2005).
182. F. -W. Wang, Y. -J. Wei. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **62**, m599 (2006).
183. S. M. M. Sony, M. Kuppayee, M. N. Ponnuswamy, J. Manonmani, M. Kandasamy, K. Sivakumar, H. -K. Fun. *X-Ray Struct. Anal. Online*, **20**, x85 (2004).
184. N. Wang, X. -E. Han, X. -G. Wen. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **62**, m369 (2006).
185. C. Adhikari, D. Mal, S. Chaudhuri, S. Koner. *J. Coord. Chem.*, **59**, 699 (2006).
186. Y. -J. Wei, F. -W. Wang. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **62**, m309 (2006).
187. A. Trosh, H. Vahrenkamp. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **630**, 2031 (2004).
188. S. M. Lee, K. M. Lo, S. W. Ng. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **60**, m1614 (2004).
189. J. P. Costes, J. F. Lamere, C. Lepetit, P. G. Lacroix, F. Dahan, K. Nakatani. *Inorg. Chem.*, **44**, 1973 (2005).
190. X. -H. Qiu, X. -I. Tong. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **61**, m1470 (2005).
191. X. -H. Qiu, H. -Y. Wu. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **60**, m1855 (2004).
192. X. -H. Qiu, X. -I. Tong. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **61**, m230 (2005).



193. *J. -H. Zhang, Y. Xi, C. Wang, J. Li, F. -X. Zhang, S. -W. Ng.* Acta Crystallogr., Sect. E., **61**, m2338 (2005).
194. *N. Wang, J. -P. Li.* Acta Crystallogr., Sect. E., **61**, m1223 (2005).
195. *Z. -L. You, B. Chen, H. -L. Zhu, W. -S. Liu.* Acta Crystallogr., Sect. E., **60**, m884 (2004).
196. *Z. -L. You, H. -L. Zhu.* Acta Crystallogr., Sect. E., **60**, m1079 (2004).
197. *M. E. Bluhm, M. Ciesielski, H. Gorts, O. Walker, M. Doning.* Inorg. Chem., **42**, 8878 (2003).
198. *Z. -L. You.* Acta Crystallogr., Sect. E., **61**, m1571 (2005).
199. *Z. -X. Li, X. -L. Zhang.* Acta Crystallogr., Sect. E., **60**, m1017 (2004).
200. *D. -S. Yang.* Acta Crystallogr., Sect. E., **61**, m247 (2005).
201. *J. -L. Xie, W. -J. Tong, Y. Zou, X. -M. Ren, Y. -Z. Li, Q. -J. Meng.* Acta Crystallogr., Sect. E., **58**, m334 (2002).
202. *H. Xu, Z. P. Ni, X. M. Ren, Q. J. Meng.* J. Mol. Struct., **752**, 153 (2005).
203. *Y. E. Yin, D. Li, T. Wu.* Acta Chim. Sinica, **60**, 2011 (2002).
204. *A. L. Spek, M. Rispens, B. L. Feringa.* Private Communication, (2004).
205. *H. -J. Yang, H. -G. Wang, W. -H. Sun.* Chinese J. Struct. Chem., **23**, 183 (2004).
206. *T. Akitsu, Y. Einaga.* Acta Crystallogr., Sect. E., **60**, m1552 (2004).
207. *C. Gonzalez-Arellano, E. Gutierrez-Puebla, M. Iglesias, F. Sanchez.* Eur. J. Inorg. Chem., 1955 (2004).
208. *S. Mukhopadhyay, D. Mandal, D. Ghosh, I. Goldberg, M. Chaudhury.* Inorg. Chem., **42**, 8439 (2003).
209. *H. -L. Zhu, X. -Y. Liu, Y. -F. Wang, D. -Q. Wang.* Z.Kristallogr.-New Cryst. Struct., **218**, 257 (2003).
210. *H. -L. Zhou, Y. -S. Lin, F. -J. Meng, Y. Zou, D. -Q. Wang.* Acta Crystallogr., Sect. E., **59**, m878 (2003).
211. *E. Kwiatkowski, G. Romanowski, K. Suwinska.* Polyhedron, **21**, 2071 (2002).
212. *H. -L. Zhu, S. -Y. Li, W. -M. He, K. -B. Yu.* Z.Kristallogr.-New Cryst. Struct., **217**, 599 (2002).
213. *Q. -F. He.* Chinese J. Spectroscopy Lab., **20**, 647 (2003).
214. *H. -L. Zhu, S. -Y. Li, Z. -D. Wang, F. Yang.* J. Chem Cryst., **34**, 203 (2004).
215. *Z. -H. Cai, Y. Tang, Q. Yu, D. -B. Liu, M. -Y. Tan, H. -G. Wang.* Chinese J. Struct. Chem., **23**, 431 (2004).
216. *G. Rogez, A. Marvilliers, P. Sarr, S. Parsons, S. J. Teat, L. Ricard, T. Mallah.* Chem. Commun., 1460 (2002).
217. *A. Usman, H. -K. Fun, S. Chantrapromma, H. -L. Zhu, Q. -X. Liu.* Acta Crystallogr., Sect. E., **59**, o215 (2003).
218. *Z. -L. You.* Acta Crystallogr., Sect. C., **61**, m383 (2005).
219. *Z. -L. You.* Acta Crystallogr., Sect. E., **61**, m2416 (2005).
220. *G. -R. Yue, Y. -Z. Shi, M. Lin, L. Feng.* Acta Crystallogr., Sect. E., **61**, m720 (2005).
221. *Z. -L. You, Y. -S. Lin, H. -L. Zhu, W. -S. Liu.* Acta Crystallogr., Sect. E., **60**, m887 (2004).
222. *Y. -L. Feng.* Chinese J. Struct. Chem., **22**, 544 (2003).
223. *Z. -L. You, Z. -D. Xiong, W. -S. Liu, M. -Y. Tan, H. -L. Zhu.* Acta Crystallogr., Sect. E., **60**, m79 (2004).
224. *Y. Nie.* Acta Crystallogr., Sect. E., **60**, m1319 (2004).
225. *Z. -L. You.* Acta Crystallogr., Sect. E., **61**, m1807 (2005).

226. *F. -W. Wang*. Acta Crystallogr., Sect. E., **61**, m1998 (2005).
227. *M. K. Saha, D. K. Dey, B. Samanta, A. J. Edwards, W. Clegg, S. Mitra*. Dalton Trans., 488 (2003).
228. *P. Zhang*. Acta Crystallogr., Sect. E. **60** m1808 (2004).
229. *M. K. Saha, I. Bernal, F. R. Fronczek*. Chem. Commun., 84 (2004).
230. *P. -Y. Shi, Y. -H. Liu, S. -M. Peng, S. -T. Liu*. Organometallics, **21**, 3203 (2002).
231. *O. M. N. Dhuhghaill, J. Lennon, M. G. B. Drew*. Dalton Trans., 3213 (2005).
232. *P. Bhattacharyya, M. L. Loza, J. Parr, A. M. Z. Slawin, J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1999) 2917.
233. *J. Parr, A. M. Z. Slawin*. Inorg. Chim. Acta, **303**, 116 (2000).
234. *L. S. Zamudio-Rivera, R. George-Tellez, G. Lopez-Mendoza, A. Morales-Pacheco, E. Flores, H. Hopfl, V. Barba, F. G. Fernandez, N. Cabirol, H. I. Beltran*. Inorg. Chem., **44**, 5370 (2005).
235. *E. Hecht, T. Ruffer, H. Lang*. Z. Anorg. Allg. Chem., **630**, 1326 (2004).
236. *P. V. Rao, E. Kolehmainen, C. P. Rao*. Indian J. Chem., Sect. A., **41**, 284 (2002).
237. *H. Asada, M. Ozeki, M. Fujiwara, T. Matsushita*. Polyhedron, **21**, 1139 (2002).
238. *C. P. Pradeep, T. Htwe, P. S. Zacharias, S. K. Das*. New J. Chem., **28**, 735 (2004).
239. *C. P. Pradeep, P. S. Zacharias, S. K. Das*. Polyhedron, **24**, 1410 (2005).
240. *M. Dey, C. P. Rao, P. K. Saarenketo, K. Rissanen, E. Kolehmainen, P. Guionneau*. Polyhedron, **22**, 3515 (2003).
241. *M. Dey, C. P. Rao, P. K. Saarenketo, K. Rissanen*. Inorg. Chem. Commun., **5**, 924 (2002).
242. *F. -Z. Liang, J. -P. Ma, J. -H. Zhu*. Chin. J. Inorg. Chem., **22**, 115 (2006).
243. *C. P. Pradeep, P. S. Zacharias, S. K. Das*. Eur. J. Inorg. Chem., 3405 (2005).
244. *V. I. Tsapkov, Yu. M. Chumakov, B. Ya. Antosyak, G. Bocelli, N. M. Samus', A. P. Gulya*. Russ. J. Coord. Chem., **30**, 269 (2004).
245. *M. Dey, C. P. Rao, P. K. Saarenketo, K. Rissanen, E. Kolehmainen*. Eur. J. Inorg. Chem., 2207 (2002).
246. *M. Nath, S. Goyal*. Main Group Metal Chemistry, **19**, 75 (1996).
247. *N. Farfan, T. Mancilla, R. Santillan, A. Gutierrez, L. S. Zamudio-Rivera, H. I. Beltran*. J. Organomet. Chem., **689**, 348 (2004).
248. *H. Reyes, C. Garcia, N. Farfan, R. Santillan, P. G. Lacroix, C. Lepetit, K. Nakatani*. J. Organomet. Chem., **689**, 2303 (2004).
249. *S. G. Oztas, E. Sahin, N. Ancin, S. Ide, M. Tuzun*. Z. Kristallogr., **218**, 492 (2003).
250. *Y. Zhang, L. Zhang, Z. Guo, L. Zhu*. J. Coord. Chem., **55**, 1393 (2002).
251. *R. E. Marsh, M. Kapon, Shengzhi, F. H. Herstein*. Acta Crystallogr., Sect. B., **58**, 62 (2002).
252. *Y. Yuan, X. Li, J. Sun, K. Ding*. J. Am. Chem. Soc., **124**, 14866 (2002).
253. *Y. Yuan, J. Long, J. Sun, K. L. Ding*. Chem.-Eur. J., **8**, 5033 (2002).
254. *H. I. Beltran, L. S. Zamudio-Rivera, T. Mancilla, R. Santillan, N. Farfan*. Chem.-Eur. J., **9**, 2291 (2003).
255. *T. S. B. Baul, C. Mashaning, R. Willem, M. Biesemans, M. Holcapek, R. Jirasko, A. Linden*. J. Organomet. Chem., **690**, 3080 (2005).
256. *H. -D. Yin, Q. -B. Wang*. Appl. Organomet. Chem., **18**, 493 (2004).
257. *H. -D. Yin, Q. -B. Wang, S. -C. Xue*. J. Organomet. Chem., **689**, 2480 (2004).
258. *G. M. Rosair, D. K. Dey, B. Samanta, S. Mitra*. Acta Crystallogr., Sect. C., **58**, m266 (2002).



259. Y. -G. Li, H. -L. Zhu, X. -Z. Chen, S. -W. Ng. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **61**, m2385 (2005).
260. M. -Z. Wang, Z. -X. Meng, B. -L. Liu, G. -L. Cai, C. -L. Zhang, X. -G. Wang. *Inorg. Chem. Commun.*, **8**, 368 (2005).
261. R. J. Butcher, O. McKern, G. M. Mockler. *J. Chem. Cryst.*, **33**, 891 (2003).
262. M. -Z. Wang, G. L. Cai, L. Xia, J. -J. Yao, H. -Y. Chen, Z. -X. Meng, B. -L. Liu. *Chin. Chem. Lett.*, **45**, 495 (2004).
263. R. J. Butcher, G. M. Mockler, O. McKern. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **59**, m61 (2003).
264. R. J. Butcher, G. M. Mockler, O. McKern. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **59**, m20 (2003).
265. J. Muller, G. Kehr, R. Frohlich, G. Erker. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2836 (2005).
266. A. S. Burlov, E. N. Shepelenko, I. S. Vasilchenko, A. S. Antsyshkina, G. G. Sadikov, P. V. Matuev, S. A. Nikolaevskii, G. S. Borodkin, V. S. Sergienko, V. A. Bren, A. D. Garnovskii. *Russ. J. Coord. Chem.*, **32**, 879 (2006).
267. O. E. Woisetschlager, K. Polborn, W. Beck. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 2244 (2002).
268. G. Rajsekhar, C. P. Rao, K. Nattinen, K. Rissanen. *Inorg. Chem. Commun.*, **6**, 1156 (2003).
269. Yu. E. Alexeev, I. S. Vasilchenko, B. I. Kharisov, L. M. Blanco, A. D. Garnovskii, Yu. A. Zhdanov. *J. Coord. Chem.*, **57**, 1447 (2004).
270. J. Wang, H. Xu, H. Zhou, P. Wei. *Chinese J. Struct. Chem.*, **24**, 909 (2005).
271. L. Kh. Minacheva, I. S. Ivanova, E. N. Pyatova, A. V. Dorokhov, A. V. Bicherov, A. S. Burlov, A. D. Garnovskii, V. S. Sergienko, A. Yu. Tsivadze. *Doklady Chem.*, **395**, 68 (2004).
272. L. Kh. Minacheva, I. S. Ivanova, A. V. Dorokhov, A. V. Bicherov, A. S. Burlov, A. D. Garnovskii, V. S. Sergienko, A. Yu. Tsivadze. *Doklady Chem.*, **398**, 179 (2004).
273. I. S. Ivanova, A. V. Dorokhov, E. N. Pyatova, A. V. Bicherov, A. S. Burlov, A. D. Garnovskii, A. Yu. Tsivadze. *Russ. J. Coord. Chem.*, **31**, (2005) 483.
274. L. Kh. Minacheva, I. S. Ivanova, A. V. Dorokhov, A. S. Burlov, A. D. Garnovskii, V. S. Sergienko, A. Yu. Tsivadze. *Russ. J. Coord. Chem.*, **32**, 166 (2006).
275. A. V. Dorokhov, D. Yu. Chernyshov, A. S. Burlov, A. D. Garnovskii, I. S. Ivanova, E. N. Pyatova, A. Yu. Tsivadze, L. A. Aslanov, V. V. Chernyshev. *Acta Crystallogr., Sect. B.*, **863**, 402 (2007).
276. A. I. Uraev, S. E. Nefedov, A. V. Dorokhov, R. N. Borisenko, I. S. Vasilchenko, A. D. Garnovskii, A. Yu. Tsivadze. *Russ. Chem. J.*, **48**, 38 (2004).
277. A. S. Burlov, A. V. Tsukanov, G. S. Borodkin, Yu. V. Revinskii, A. D. Dubonosov, V. A. Bren, A. D. Garnovskii, A. Yu. Tsivadze, V. I. Minkin. *Russ. J. Gen. Chem.*, **76**, 992 (2006).
278. L. Kh. Minacheva, I. S. Ivanova, A. V. Dorokhov, A. S. Burlov, A. D. Garnovskii, V. S. Sergienko, A. Yu. Tsivadze. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **52**, 351 (2007).
279. Y. -M. Jiang, S. -H. Zhang, Z. -Y. Zhou, X. -X. Zhong. *Chinese J. Struct. Chem.*, **22**, 89 (2003).
280. S. -H. Zhang, Y. -M. Jiang, X. -X. Zhong. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **20**, 959 (2004).
281. S. -H. Zhang, Y. -M. Jiang, W. Ma, Z. -Y. Zhou. *Chinese J. Struct. Chem.*, **24**, 633 (2005).
282. S. -H. Zhang, Y. -M. Jiang, Z. Liu, Z. -Y. Zhou. *Chinese J. Struct. Chem.*, **23**, 882 (2004).
283. S. Dhar, M. Nethaji, A. R. Chakravarty. *Inorg. Chim. Acta*, **358**, 2437 (2005).

284. S. Dhar, D. Senapati, P. K. Das, P. Chattopadhyay, M. Nethaji, A. R. Chakravarty. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12118 (2003).
285. L.A. Saghatforoush, M. H. Sadr, W. Lewis, J. Wikaira, W. T. Robinson, S. W. Ng. *Acta Crystallogr.*, Sect. E., **60**, m1259 (2004).
286. L. -J. Tian, Z. -Y. Zhou. *Chem. J. Chin. Uni.*, **23**, 1231 (2002).
287. L. Tian, B. Zhao, Q. Yu, Z. Shang. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32**, 1177 (2002).
288. G. Rajsekhar, C. P. Rao, P. K. Saarenketo, E. Kolehmainen, K. Rissanen. *Inorg. Chem. Commun.*, **5**, 649 (2002).
289. G. Rajsekhar, C. P. Rao, P. K. Saarenketo, K. Nattinen, K. Rissanen. *New J. Chem.*, **28**, 75 (2004).
290. P. A. N. Reddy, B. K. Santra, M. Nethaji, A. R. Chakravarty. *J. Inorg. Biochem.*, **98**, 377 (2004).
291. I. S. Vasilchenko, T. E. Shestakova, V. N. Ikorskii, T. A. Kuzmenko, V. G. Vlasenko, L. N. Divaeva, A. S. Burllov, A. I. Uraev, I. V. Pirog, G. S. Borodkin, P. B. Chepurnoy, I. G. Borodkina, O. A. Beletskii, O. A. Karpov, I. E. Uflyand, A. D. Garnovskii. *Russ. J. Coord. Chem.*, **33**, 176 (2007).
292. R. Hebbachi, N. Benali-Cherif. *Acta Crystallogr.*, Sect. E., **61**, m1188 (2005).
293. D. A. Atwood, M. J. Harvey. *Chem. Rev.*, **101**, 37 (2001).
294. P. G. Cozzi. *Chem. Soc. Rev.*, **33**, 410 (2004).
295. A. Bacchi, M. Carcelli, L. Gabba, S. Ianelli, P. Pelagatti, G. Pelizzi, D. Rogolino. *Inorg. Chim. Acta*, **342**, 229 (2003).
296. D. J. Darensbourg, D. R. Billodeaux. *Inorg. Chem.*, **44**, 1433 (2005).
297. D. J. Darensbourg, D. R. Billodeaux. *C.R.Chim.*, **7**, 755 (2004).
298. H. Jing, S. K. Eduiji, J. M. Gibbs, C. L. Stern, H. Zhou, S. T. Nguyen. *Inorg. Chem.*, **43**, 4315 (2004).
299. D. J. Darensbourg, P. Ganguly, D. R. Billodeaux. *Macromolecules*, **38**, 5406 (2005).
300. J. Wagler, U. Bohme, E. Brendler, B. Thomas, S. Goutal, H. Mayer, B. Kempf, G. Ya. Remennikov, G. Roewer. *Inorg. Chim. Acta*, **358**, 4270 (2005).
301. I. Kim, Y. -S. Ha, D. -F. Zhang, C. -S. Ha, U. Lee. *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 1319 (2004).
302. A. Yeori, S. Gendler, S. Groysman, I. Goldberg, M. Koi. *Inorg. Chem. Commun.*, **7**, 820 (2004).
303. D. A. Atwood. Private Communication (2003).
304. A. Panja, N. Shaikh, M. Ali, P. Vojtisek, P. Banerjee. *Polyhedron*, **22**, 1191 (2003).
305. D. -G. Huang, C. -N. Chen, H. -P. Zhu, Q. -T. Liu. *Acta Chim. Sinica*, **60**, 1242 (2002).
306. L.-L. Dang, Y.-Q. Huo, W. Wang, J. Li. *Acta Crystallogr.*, Sect. E., **61**, m332 (2005).
307. S. Saha, D. Mai, S. Koner, A. Bhattacharjee, P. Gütllich, S. Mondal, M. Mukherjee, K.-I. Okamoto. *Polyhedron*, **23**, 1811 (2004).
308. H. Miyasaka, R. Clerac, T. Ishii, H.-C. Chang, S. Kitagawa, M. Yamashita. *Dalton Trans.*, 1528 (2002).
309. Z. A. Starikova, M. Yu. Antipin, T. I. Danilova, E. A. Permyakov, V. I. Rozenberg. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **47**, 1623 (2002).
310. A. Martinez, C. Hemmert, H. Gornitzka, B. Meunier. *J. Organomet. Chem.*, **690**, 2163 (2005).
311. S. Parimala, M. Kandaswamy, M. N. Nissa, D. Velmurugan. *J. Coord. Chem.*, **56**, 261 (2003).

312. S. Parsons, A. Marvilliers, R. Winpenny, P. Wood. Private Communication (2004).
313. H. Miyasaka, S. Sugimoto, K. Siguira, T. Ishii, M. Yamashita. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A.*, **379**, 197 (2002).
314. J. -P. Costes, F. Dahan, D. Donnadiou, M. -J. R. Douton, M. -I. F. Garcia, A. Bousseksou, J. -P. Tuchagues. *Inorg. Chem.*, **43**, 2736 (2004).
315. R. J. Butcher, W. Towns. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **61**, m2618 (2005).
316. M. R. Bermejo, M. J. Fernandez, A. M. Gonzalez-Noya, M. Maneiro, R. Pedrido, M. J. Rodriguez, M. Vazquez. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2769 (2004).
317. T. Akitsu, Y. Takeuchi, Y. Einaga. *Acta Crystallogr., Sect. C.*, **61**, m324 (2005).
318. B. -C. Zhou, H. -Z. Kou, D. -Z. Gao, D. -Z. Liao, R. -J. Wang, Y. -D. Li. *Chinese J. Struct. Chem.*, **21**, 549 (2002).
319. H. Miyasaka, T. Nezu, K. Sugimoto, K. Sugiura, M. Yamashita, R. Clerac. *Chem. – Eur. J.*, **11**, 1592 (2005).
320. B. Chen, D. S. Contreras, Y. L. Clancy, F. R. Fronczek. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **60**, m732 (2004).
321. K. Oyaizu, E. Tsuchida. *Inorg. Chim. Acta*, **355**, 414 (2003).
322. H. Fujii, Y. Funahashi. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 3638 (2002).
323. J. -L. Ma, Z. -L. You, H. -L. Zhu. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **60**, m817 (2004).
324. R. Dreos, G. Nardin, L. Randaccio, P. Siega, G. Tauzher, V. Vrdoljak. *Inorg. Chim. Acta*, **349**, 239 (2003).
325. R. Dreos, G. Nardin, L. Randaccio, P. Siega, G. Tauzher, V. Vrdoljak. *Inorg. Chem.*, **42**, 6805 (2003).
326. M. Hirotsu, M. Kojima, K. Nakajima, S. Kashino, Y. Yoshikawa. *Acta Crystallogr., Sect. C.*, **60**, m431 (2004).
327. R. Dreos, G. Nardin, L. Randaccio, P. Siega, G. Tauzher. *Inorg. Chem.*, **43**, 3433 (2004).
328. E. F. DiMauro, M. C. Kozlowski. *Organometallics*, **21**, 1434 (2002).
329. M. Kondo, K. Nabari, T. Horiba, Y. Irie, Md K. Kabir, R. P. Sarker, E. Shimizu, Y. Shimizu, Y. Fuwa. *Inorg. Chem. Commun.*, **6**, 154 (2003).
330. X. -L. Cheng, S. Gao, L. -H. Huo, S. W. Ng. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **61**, m385 (2005).
331. M. Lutz. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **59**, m950 (2003).
332. M. B. Hurthouse. Private Communication (2003).
333. H. -D. Bian, X. -E. Yang, Q. Yu, H. Liang, H. -G. Wang. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **60**, m685 (2004).
334. A. Scheurer, H. Maid, F. Hampel, R. W. Saalfrank, L. Toupet, P. Mosset, R. Puchla, N. J. van E. Hommes. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2566 (2005).
335. J. -C. Wu, N. Tang, K. -B. Yu. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **59**, m977 (2003).
336. X. He, C. -Z. Lu, C. -D. Wu, J. -H. Liu, Y. -Q. Yu, Q. -Z. Zhang. *Chinese J. Struct. Chem.*, **24**, 174 (2005).
337. S. Parimala, M. Kandaswamy. *Inorg. Chem. Commun.*, **6**, 1252 (2003).
338. S. Zolezzi, A. Decinti, E. Spodine. *Polyhedron*, **18**, 897 (1999).
339. F. Thomas, O. Jarjays, C. Duboc, C. Philouse, E. Saint-Aman, J. -L. Pierre. *Dalton Trans.*, 2662 (2004).
340. H. -H. Yao, W. -T. Huang, J. -M. Lo, F. -L. Liao, P. Chattopadhyay. *J. Coord. Chem.*, **58**, 975 (2005).
341. Z. -X. Li, X. -L. Zhang. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **60**, m958 (2004).

342. P. K. Saha, S. Banerjee, S. Saha, A. K. Mukherjee, S. Sivasanker, S. Koner. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 709 (2004).
343. Y. N. Belokon, J. Fuentes, M. North, J. W. Steed. *Tetrahedron*, **60**, 3191 (2004).
344. R. A. Coxall, L. F. Lindoy, H. A. Miller, A. Parkin, S. Parsons, P. A. Tasker, D. J. White. *Dalton Trans.*, 55 (2003).
345. G. Usha, S. Selvanayagam, D. Velmurugan, K. Ravikumar, N. S. Kumar, A. Raghavan, A. S. Nasar. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **60**, m1772 (2004).
346. Z. A. Starikova, M. Yu. Antipin, T. I. Danilova, E. A. Permyakov, V. I. Rozenberg. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **47**, 1486 (2002).
347. H. -B. Zhu, Z. -Y. Dai, W. Huang, K. Cul, S. -H. Gou, C. -J. Zhu. *Polyhedron*, **23**, 1131 (2004).
- 348a. G. Chen, B. Zhao, M. Sun, W. Qi. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **61**, m1869 (2005).
- 348b. K. Cheng, Z. -L. You, H. -L. Zhu. *Aust. J. Chem.*, **60**, 375 (2007).
349. J. Reglinski, S. Morris, D. E. Stevenson. *Polyhedron*, **21**, 2175 (2002).
350. R. Ramnauth, S. Al-Juaid, M. Motevalli, B. C. Parkin, A. C. Sullivan. *Inorg. Chem.*, **43**, 4072 (2004).
351. C. -M. Che, S. -C. Chan, H. -F. Xiang, M. C. W. Chan, Y. Li, Y. Wang. *Chem. Commun.*, 1484 (2004).
352. Z. Tang, X. Chen, X. Pang, Y. Yang, X. Zhang, X. Jing. *Biomacromolecules*, **5**, 965 (2004).
353. Y. -G. Liang, C. Guo, G. -X. Jin. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **20**, 763 (2004).
354. Z. -L. You, H. -L. Zhu, W. -S. Liu. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **60**, m794 (2004).
355. B. Zhao, Y. -X. Sun. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **61**, m652 (2005).
356. Y. Chen. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **62**, m144 (2006).
357. Y. -X. Sun. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **61**, m39 (2005).
358. Z. -L. You, H. -L. Zhu, W. -S. Liu. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **60**, m654 (2004).
359. Z. -L. You. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **61**, m1637 (2005).
360. Z. -L. You. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **61**, m1601 (2005).
361. A. Elmal, T. Zeyrek, Y. Elerman. *Z. Naturforsch., B. Chem. Sci.*, **59**, 228 (2004).
362. C. Arici, F. Ercan, O. Atakol, O. Basgut. *Anal. Sci.*, **18**, 375 (2002).
363. M. Hasegawa, K. Kumagai, M. Terauchi, A. Nakao, J. Okubo, T. Hoshi. *Monatsh. Chem.*, **133**, 285 (2002).
364. Z. -L. You. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **61**, m1559 (2005).
365. G. Chen, Y. -X. Sun, M. Sun, W. Qi. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **60**, m1550 (2004).
366. C. -B. Wu. *Acta Crystallogr., Sect. E.*, **60**, m1580 (2004).
367. M. -A. Muñoz-Hernandez, M. L. McKee, T. S. Keizer, B. C. Yearwood, D. A. Atwood. *Dalton Trans.*, 410 (2002).
368. D. -G. Huang, H. -P. Zhu, C. -N. Chen, F. Chen, Q. -T. Liu. *Chin. J. Struct. Chem.*, **21**, 64 (2002).
369. J. Sanmartin, A. M. Garcia-Deibe, M. Fondo, D. Navarro, M. R. Bermejo. *Polyhedron*, **23**, 963 (2004).
370. L. C. Nathan, J. E. Koehne, J. M. Gilmore, K. A. Hannibal, W. E. Dewhirst, T. D. Mai. *Polyhedron*, **22**, 887 (2003).
371. S. Biswas, K. Mitra, C. H. Schwalbe, C. R. Lucas, S. K. Chattopadhyay, B. Adhikary. *Inorg. Chim. Acta*, **358**, 2473 (2005).
372. C. Chen, D. Huang, X. Zhang, F. Chen, H. Zhu, Q. Liu, C. Zhang, D. Liao, L. Li, L. Sun. *Inorg. Chem.*, **42**, 3540 (2003).

373. M. J. Rodriguez, M. I. Fernandez, A. M. Gonzalez-Niyya, M. Maneiro, R. Pedrido, M. Vazquez, B. Donnadieu, M. R. Bermejo. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **631**, 161 (2005).
374. J. Wang, F. -L. Bei, W. -X. Ma, X. -J. Yang, L. -D. Lu, X. Wang. *Chin. J. Inorg. Chim.*, **19**, 609 (2003).
375. J. Wang, F. -L. Bei, X. -Y. Xu, X. -J. Yang, X. Wang. *J. Chem. Cryst.*, **33**, 845 (2003).
376. M. Lashanizadegan, D. M. Boghaei. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32**, 345 (2002).
377. Y. -M. Yang. *Acta Crystallogr.*, Sect. E., **61**, m1425 (2005).
378. M. P. Weberski Jr, C. C. McLauchlan, C. G. Hamaker. *Polyhedron*, **25**, 119 (2006).
379. P. Plitt, H. Pritzkov, T. Oeser, R. Kraemer. *J. Inorg. Biochem.*, **99**, 1230 (2005).
380. R. Kitaura, G. Onoyama, H. Sakamoto, R. Matsuda, S. Noro, S. Kitagawa. *Angew. Chem.*, Int. Ed., **43**, 2684 (2004).
381. Y. Wu, Z. Hu, M. Li, X. Fu. *Acta Crystallogr.*, Sect. E., **61**, m1352 (2005).
382. F. Zhang, S. Bai, G. P. A. Yap, V. Tarwade, J. M. Fox. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 10590 (2005).
383. D. Pawlica, M. Marszalek, G. Mynarczuk, L. Sieron, J. Eilmes. *New J. Chem.*, **28**, 1615 (2004).
384. A. Basak, K. R. Rudra. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 7231 (2000).
385. S. Chakraborty, B. Samanta, C. R. Chowdhury, S. Mitra, A. K. Mukherjee. *Acta Crystallogr.*, Sect. C., **60**, m578 (2004).
386. A. V. Wiznycia, J. Desper, C. J. Levy. *Chem. Commun.* 4693 (2005).
387. M. Shi, W. -L. Duan. *Appl. Organomet. Chem.*, **17**, 175 (2003).
388. Y. -W. Shen, W. -L. Duan, M. Shi. *J. Org. Chem.*, **68**, 1559 (2003).
389. C. -M. Che, H. -L. Kwong, W. -C. Chu, K. -F. Cheung, W. -S. Lee, H. -S. Yu, C. -T. Yeung, K. -K. Cheung. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1456 (2002).
390. S. Naskar, S. Biswas, D. Mishra, B. Adhikary, L. R. Falvello, T. Soler, C. H. Schwalbe, S. K. Chattopadhyay. *Inorg. Chim. Acta*, **357**, 4257 (2004).
391. K. -H. Chang, C. -C. Huang, Y. -H. Liu, Y. -H. Hu, P. -T. Chou, Y. -C. Lin. *Dalton Trans.*, 1731 (2004).
392. A. W. Kleij, D. M. Tooke, A. L. Spek, J. N. H. Reek. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4626 (2005).
393. A. Davis, C. A. Kilner, T. P. Kee. *Inorg. Chim. Acta*, **357**, 3493 (2004).
394. F. R. Fronczek, X. R. Bu. Private Communication (2002).
395. C. T. Cohen, C. M. Thomas, K. L. Peretti, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates. *Dalton Trans.*, 237 (2006).
396. D. Vanderveer, M. L. Colon, X. R. Bu. *Anal. Sci.*, **18**, 1283 (2002).
397. Y. Shimazaki, F. Tani, K. Fukui, Y. Naruta, O. Yamauchi. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 10512 (2003).
398. E. Szlyk, M. Barwiolek, R. Kruszynski, T. J. Bartzak. *Inorg. Chim. Acta*, **358**, 3642 (2005).
399. I. Sylvestre, J. Wolowska, C. A. Kilner, E. J. L. McInnes, M. A. Halcrow. *Dalton Trans.*, 3241 (2005).
400. D. Zhu, Z. Su, Z. Mu, Y. Qiu, Y. Wang. *J. Coord. Chem.*, **59**, 409 (2006).
401. E. Szlyk, A. Wojtczak, A. Surdykowski, M. Gozdzikiewicz. *Inorg. Chim. Acta*, **358**, 467 (2005).
402. C. -H. Cheng, C. -W. Chang, H. -H. Wei, G. -H. Lee, Y. Wang. *J. Chin. Chem. Soc.*, **50**, 41 (2003).

403. R. Bobb, G. Alhakimi, L. Studnicki, A. Lough, J. Chin. J. Am. Chem. Soc., **124**, 4544 (2002).
404. T. Akitsu, Y. Takeuchi, Y. Einaga. Acta Crystallogr., Sect. E., **61**, m772 (2005).
405. H. -J. Kim, W. Kim, A. J. Lough, B. M. Kim, J. Chin. J. Am. Chem. Soc., **127**, 16776 (2005).
406. F. R. Perez, J. Belmar, Y. Moreno, R. Baggio, O. Pena. New J. Chem., **29**, 283 (2005).
407. S. Mandal, D. Das, R. Singh, R. Shukla, P. K. Bharadwaj. Coord. Chem. Rev., **160**, 191 (1997).
408. G. D. Fallon, B. M. Gatehouse. Cryst. Struct. Commun., **11**, 1759 (1982).
409. G. D. Fallon, B. M. Gatehouse, P. J. Marini, K. S. Murray, B. O. West. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2733 (1984).
410. N. Goswami, D. M. Eichhorn. Inorg. Chim. Acta, **303**, 271 (2000).
411. A. Marin-Becerra, P. A. Stenson, J. McMaster, A. J. Blake, C. Wilson, M. Schröder. Eur. J. Inorg. Chem., 2389 (2003).
412. L. Gomes, E. Pereira, B. de Castro. Acta Crystallogr., Sect. C., **55**, 1061 (1999).
413. M. K. Taylor, J. Reglinski, D. Wallace. Acta Crystallogr., Sect. E., **60**, m850 (2004).
414. J. K. Bjernemose, C. J. McKenzie, P. R. Raithby, S. J. Teat. Acta Crystallogr., Sect. E., **60**, m1841 (2004).
415. P. A. Stenson, A. Marin-Becerra, C. Wilson, A. J. Blake, J. McMaster. Chem. Commun., 317 (2006).
416. A. Christensen, C. Mayer, F. Jensen, A. D. Bond, C. J. McKenzie. Dalton Trans., 108 (2006).
417. M. K. Taylor, J. Reglinski, D. Wallace. Polyhedron, **23**, 3201 (2004).
418. S. Knoblach, R. Benedix, E. Enke, T. Gelbrich, J. Sieler, F. Somoza, H. Hennig. Eur. J. Inorg. Chem. 1393 (1999).
419. A. la Cour, H. Toftlund, K. S. Murray, E. R. T. Tiekink. New Cryst. Struct., **217**, 215 (2002).
420. R. K. Henderson, E. Bouwman, J. Reedijk, A. K. Powell. Acta Crystallogr., Sect. C., **52**, 2696 (1996).
421. H. Frydendahl, H. Toftlund, J. Becher, J. C. Dulton, K. S. Murray, L. F. Taylor, O. P. Anderson, E. R. Tiekink. Inorg. Chem., **34**, 4467 (1995).
422. P. Tasker, A. Smith, S. Parsons, D. Messenger. Private Communication (2005).
423. A. Panda, S. C. Menon, H. B. Singh, C. P. Morley, R. Bachman, T. M. Cocker, R. J. Butcher. Eur. J. Inorg. Chem., 1114 (2005).
424. S. C. Menon, A. Panda, H. B. Singh, R. P. Patel, S. K. Kulshreshtha, W. L. Darby, R. J. Butcher. J. Organomet. Chem., **689**, 1452 (2004).
425. R. Luna-Garcia, B. M. Damián-Murillo, V. Barba, H. Höpfl, H. I. Beltrán, L. S. Zamudio-Rivera. Chem. Commun., 5527 (2005).
426. H. -L. Zhu, Y. -X. Tong, X. -L. Yu, X. -M. Chen. J. Coord. Chem., **55**, 843 (2002).
427. G. D. Fallon, P. J. Nichois, B. O. West. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2271 (1986).
428. C. Rogez, A. Marvilliers, P. Sarr, S. Parsons, S. J. Teat, L. Ricard, T. Mallah. Chem. Commun. 1460 (2002).
429. F. Carre, R. J. P. Corriu, E. Lancelle-Beltran, A. Mehdi, C. Reye, P. Guillard, J. Sykora, A. van der Lee, Dalton Trans. (2003) 3211.
430. M. Morshedi, S. Meghadi, K. J. Schenk. Acta Crystallogr., Sect. C., **62**, m87 (2006).
431. T. Kohlhaas, P. Gütlich, D. Schöllmeyer. Private Communication (2007).



432. *L. Saimon, A. Bousseksou, B. Donnadieu, J. P. Tuchagues.* Inorg. Chem., **44**, 1763 (2005).
433. *S. Gupta, A. Panja, N. Shaikh, S. Goswami, P. Banerjee, R. J. Butcher.* Indian J. Chem., Sect. A., **43**, 63 (2004).
434. *N. Chantarasiri, V. Ruangpornvisuti, N. Muangsin, H. Detsen, T. Mananunsap, C. Batiya, N. Chaichit.* J. Mol. Struct., **701**, 93 (2004).
- 435a. *A. Panja, N. Shaikh, R. J. Butcher, P. Banerjee.* Inorg. Chim. Acta, **351**, 27 (2003).
- 435b. *M. Bera, K. Biradha, D. Ray.* Inorg. Chim. Acta, **357**, 3556 (2004).
- 435c. *M. Bera, U. Mukhopadhyay, D. Ray.* Inorg. Chim. Acta, **358**, 437 (2005).
- 435d. *S. Floquet, M. C. Muñoz, E. Rivière, R. Clement, J. -P. Audièrre, M. -L. Boillot.* New J. Chem., **28**, 535 (2004).
- 435e. *A. R. Abrahaus, T. I. A. Gerber, D. R. Luzipo, P. Mayer.* J. Coord. Chem., **60**, 2215 (2007).
436. *A. M. Grill, J. H. Reibenspies, S. A. Miller.* J. Organomet. Chem., **690**, 3009 (2005).
437. *A. A. Khandar, S. A. Hosseini-Yazdi.* Polyhedron, **22**, 1481 (2003).
438. *A. A. Khandar, S. A. Hosseini-Yazdi.* Aust. J. Chem., **58**, 1255 (2003).
439. *A. A. Khandar, S. A. Hosseini-Yazdi, S. A. Zarei.* Inorg. Chim. Acta, **358**, 3211 (2005).
440. *A. Elmali, Y. Eleman.* Anal. Sci., **18**, 1399 (2002).
441. *P. Chakraborty, S. K. Chandra, A. Chakravorty.* Inorg. Chim. Acta, **229**, 477 (1995).
442. *G. M. Abakarov, A. S. Burlov, K. A. Lyssenko, M. Yu. Antipin, A. D. Garnovskii.* Private Communication (2007).
443. *A. Shafir, D. Fiedler, J. Arnold.* Dalton Trans., 555 (2002).
444. *B. I. Kharisov, A. D. Garnovskii, A. Yu. Tsvadze, O. V. Kharisova, U. O. Mendez.* J. Coord. Chem., **60**, 1435 (2007).
445. *B. Quian, S. W. Baek, M. R. Smith III.* Polyhedron, **18**, 2405 (1999).
446. *J. Lewinski, J. Zachara, K. B. Starowieyski, Z. Ochal, I. Justyniak, T. Kopec, P. Stolarzewicz, M. Dranka.* Organometallics, **22**, 3773 (2003).
447. *W. -J. Gu, Y. -Z. Li, Y. Pan, S. -H. Liu.* Acta Crystallogr., Sect. E., **61**, m614 (2005).
448. *T. S. B. Baul, C. Masharing, R. Willem, M. Biesemans, M. Holčapek, R. Jirásko, A. Linden.* J. Organomet. Chem., **690**, 3080 (2005).
449. *L. -J. Tian, Z. C. Shang, X. J. Liu, Q. S. Yu.* Chin. Chem. Lett., **16**, 193 (2005).
450. *B. Yearwood, S. Parkin, D. A. Atwood.* Inorg. Chim. Acta, **333**, 124 (2002).
451. *X. Li, L. Huang, H. Sun, M. Li.* Z. Anorg. Allg. Chem., **631**, 3096 (2005).
452. *J. Sun, Y. Shan, Y. Xu, Y. Cui, H. Schumann, M. Hümmer.* J. Polym. Sci., Part A., **42**, 6071 (2004).
453. *D. Zhang, D. -X. Jin, L. -H. Weng, F. Wang.* Organometallics, **23**, 3270 (2004).
454. *D. J. Darensbourg, C. G. Ortiz, J. C. Yarbrough.* Inorg. Chem., **42**, 6915 (2003).
455. *D. Zhang, G. -X. Jin, N. -H. Hu.* Eur. J. Inorg. Chem., 1570 (2003).
456. *Y. -M. Zhang, Q. Lin, T. -B. Wei, D. -H. Zhang, S. -Y. Jie.* Inorg. Chim. Acta, **358**, 4423 (2005).
457. *M. Kang, A. Sen.* Organometallics, **24**, 3508 (2005).
458. *S. Djebbar-Sid, O. Benali-Baitich, J. P. Deloume.* J. Mol. Struct., **569**, 121 (2001).
459. *Y. -L. Zhang, W. -J. Ruan, X. -J. Zhao, H. -G. Wang, Z. -A. Zhu.* Polyhedron, **22**, 1535 (2003).
460. *P. S. Subramanian, E. Suresh, P. Dastidar.* Polyhedron, **23**, 2515 (2004).

461. A. S. Antsyshkina, G. G. Sadikov, A. S. Burlov, A. I. Uraev, D. A. Garnovskii, V. S. Sergienko, A. D. Garnovskii. Russ. J. Inorg. Chem., **50**, 397 (2005).
462. A. Garcia-Raso, J. J. Fiol, A. López-Zafra, J. A. Castro, A. Cabrero, I. Mata, E. Molins. Polyhedron, **22**, 403 (2003).
463. S. R. Foley, R. A. Stöckland Jr., H. Shen, R. F. Jordan. J. Am. Chem. Soc., **125**, 4350 (2003).
464. W. D. Kerber, D. L. Nelsen, P. S. White, M. R. Gagne. Dalton Trans., 1948 (2005).
465. D. J. Darensbourg, C. G. Ortiz, D. R. Billodeaux. Inorg. Chim. Acta, **357**, 2143 (2004).
466. T. M. Rajendiran, M. T. Caudle, M. L. Kirk, I. Setyawati, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro. J. Biol. Inorg. Chem., **8**, 283 (2003).
467. R. Centore, A. Roviello, A. Tuzi, B. Panunzi. Acta Crystallogr., Sect. C., **58**, m26 (2002).
468. F. Cariati, U. Caruso, R. Centore, A. de Maria, M. Fusco, B. Panunzi, A. Roviello, A. Tuzi. Inorg. Chim. Acta, **357**, 548 (2004).
469. D. A. Pennington, S. J. Coles, M. B. Hurthouse, M. Bochmann, S. J. Lancaster. Chem. Commun. 3150 (2005).
470. N. T. S. Phan, D. H. Brown, H. Adams, S. E. Spey, P. Styring. Dalton Trans., 1348 (2004).
471. E. M. Opozda, W. Lasocha, D. Włodarczyk-Gajda. Z. Anorg. Allg. Chem., **630**, 597 (2004).
472. G. Sanchez, J. Vives, G. Lopez, J. L. Serrano, L. Garcia, J. Perez. Eur. J. Inorg. Chem., 2360 (2005).
473. A. D. Garnovskii, D. A. Garnovskii, A. S. Burlov, I. S. Vasilchenko. Mendeleev Chem. J., **40**, 19 (1996).
474. V. S. Sergienko, A. E. Mistryukov, V. V. Litvinov, M. I. Knyazhanskii, A. D. Garnovskii. Russ. J. Coord. Chem., **16**, 168 (1990).
475. M. -D. Zhou, J. Zhao, J. Li, S. Yue, C. -N. Bao, J. Mink, S. -L. Zang, F. E. Kühn. Chem. A-Eur. J., **13** 158 (2007).
476. Q. -S. Sun, Y. -Z. Li, N. -S. Chen, L. -F. Wang. Acta Crystallogr., Sect. E., **61**, m1065 (2005).
477. P. Mukherjee, C. Biswas, M. G. B. Drew, A. Ghosh. Polyhedron, **26**, 3121 (2007).
478. J. R. Anaconda, R. Duran, B. Najera, C. Rodriguez-Barbarin. J. Coord. Chem., **58**, 1395 (2005).
479. P. Sharma, D. Perez, J. Vazquez, A. Toscano, R. Gutierrez. Inorg. Chem. Commun., **10**, 389 (2007).
480. P. A. Vigato, S. Tamburini, L. Bertolo. Coord. Chem. Rev., **251**, 1311 (2007).
481. V. V. Skopenko, V. M. Amirkhanov, T. Yu. Sliva, I. S. Vasilchenko, E. L. Anpilova, A. D. Garnovskii. Russ. Chem. Rev., **73**, 737 (2004).



*Научное издание*

**ГАРНОВСКИЙ Александр Дмитриевич,  
ВАСИЛЬЧЕНКО Игорь Станиславович,  
ГАРНОВСКИЙ Дмитрий Александрович**

**ПРОГРЕСС В МОЛЕКУЛЯРНОМ ДИЗАЙНЕ  
МОНОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ  
ОСНОВАНИЙ ШИФФА**

Редакторы *И. А. Ивахина,  
Е. Н. Шаповалова*

Корректоры *С. П. Николаева,  
М.И. Ширинова*

Технический редактор *Д. В. Свамицкая*

Компьютерная верстка *Н. Н. Однораленко*

Дизайн обложки *О. В. Чепурко*

Лицензия ЛР № 65-41 от 01.09.99

Подписано в печать 10.12.2008.

Формат 60 × 84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офсетная. Гарнитура SchoolBook.

Печать офсетная. Усл. печ. л. 4,65. Уч.-изд. л. 5,0.

Тираж 100 экз. Заказ № 123.

Издательство Южного федерального университета.

344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Пушкинская, 160.

Тел. (863) 264-00-19

Отпечатано в типографии ЮФУ.

344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 200/1.