УЛК 541.49+547.288.3+548.3

КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ АРОИЛ(АЦИЛ)БЕНЗОИЛГИДРАЗОНОВ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ, КЕТОНОВ: СПОСОБЫ КООРДИНАЦИИ И СВОЙСТВА

© 2021 г. А. С. Бурлов^{1, *}, В. Г. Власенко², Б. В. Чальцев¹, Ю. В. Кощиенко¹, С. И. Левченков³

¹НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия ²НИИ физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия ³Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

> *e-mail: anatoly.burlov@yandex.ru Поступила в редакцию 21.01.2021 г. После доработки 05.03.2021 г. Принята к публикации 06.03.2021 г.

В настоящем обзоре обобщены и систематизированы сведения, основанные на данных РСА за последние 20 лет, о способах координации ароил(ацил)гидразонов альдегидов и кетонов, содержащих хелатофорные группировки атомов, их фотолюминесцентных, магнитных свойствах и биологической активности. Рассмотрены также наиболее значимые ранние исследования комплексов металлов с ароил(ацил)гидразонными лигандами. Настоящий обзор будет полезен ученым-специалистам при целенаправленном синтезе новых комплексов металлов данного класса лиганда с целью получения практически важных материалов на их основе.

Ключевые слова: ароил(ацил)гидразоны, комплексы металлов, молекулярная структура, таутомерия, фотолюминесценция, магнитные свойствах, биологическая активность

DOI: 10.31857/S0132344X2107001X

Большой научный интерес к гидразонам ароматических альдегидов, кетонов и их комплексам с металлами обусловлен широким спектром их биологической активности: антибактериальной [1-5], антимикробной [6-8], антивирусной [9-14], противоопухолевой [4, 15–18], цитотоксической [19], антигрибковой [20, 21]. Также они проявляют каталитическую активность [22-26]. Например, большое практическое значение имеют такие соединения ароилгидразонов в качестве эффективных и селективных каталитических систем при окислительной функционализации инертных алканов в более ценные органические продукты – каталитическое окисление циклогексана до циклогексанола и циклогексанона, используемых для производства нейлона [25, 27— 32]. Имеются примеры использования этих соединений как эффективных противоизносных присадок в узлах трения [33–36].

Ароил(ацил)гидразоны ароматических альдегидов, являясь полидентатными органическими лигандами, в зависимости от условий синтеза и природы металла, образуют комплексы металлов различного состава и строения (моно-, би- или полиядерные). Большую группу из полиядерных комплексов составляют соединения, содержащие обменно-связанные парамагнитные ионы пере-

ходных металлов. Ключевой ролью для понимания магнитных свойств в таких обменных кластерах является выявление взаимосвязи обменных параметров с особенностями строения подобных комплексов, что имеет большое значение для понимания магнитных взаимодействий и магнитоструктурных корреляций в молекулярных системах [37—46]. Комплексы цинка и редкоземельных элементов бензоилгидразонов 2-гидрокси- или 2-(N-тозиламино)бензальдегидов проявляют фото- и электролюминесцентные свойства. На их основе получены эффективные светоизлучающие устройства [47—50].

В литературе основное внимание уделено изучению ароилгидразонов на основе 2-гидроксибензальдегида и его аналогов. Примеров синтеза и изучения физико-химических свойств ароилгидразонов на основе 2-(N-тозиламино)бензальдегида, их комплексов металлов, аддуктов с гетероциклическим основаниями значительно меньше [48—57].

В настоящем обзоре обобщены и систематизированы сведения, основанные на данных РСА за последние 20 лет, о способах координации ароил(ацил)гидразонов альдегидов и кетонов, содержащих хелатофорные группировки атомов, их

фотолюминесцентных, магнитных свойствах и биологической активности.

Ароил(ацил) гидразоны альдегидов и кетонов, содержащие хелатофорные группировки (–ОН, –SH, –NH-Ts, –СООН) представляют обширный класс соединений. вызывающих постоянный науч-

ный интерес. Как было показано в [37, 48–50], ароил(ацил)гидразоны 2-гидроксибензальдегида и его аналогов могут существовать, как минимум, в двух таутомерных формах: гидразонной (кетоформе) \mathbf{Ia} , либо в α -оксиазинной (енольной форме) $\mathbf{I6}$ (схема 1).

Ароил(ацил)гидразоны салицилового альдегида и его замещенных соединений в свободном состоянии, согласно данным спектроскопии ИК, ЯМР ¹Н, квантово-химических расчетов и РСА существуют в гидразонной (кето) таутомерной форме Іа. Как, например, показано в [58], молекула бензоилгидразона салицилового альдегида имеет плоскую структуру с сильной внутримолекулярной водородной связью между азометиновым атомом азота и атом водорода гидроксильной группы. Возможность существования в таких системах раз-

личных таутомерных форм обусловливает возможность (в зависимости от условий синтеза, природы металла-комплексообразователя) получения на их основе комплексных соединений металлов с различными способами координации указанных лигандных систем [59–63]. Согласно [59–63], возможно существование четырех основных типов координации ароил(ацил)гидразонов салицилового альдегида в комплексах металлов (**IIA—IIГ**) (схема 2).

Бензоилгидразоны 2-гидроксибензальдегида, 2-гидрокси-1-нафтальдегида, o-оксиацетофенона, o-оксипропиофенона, o-оксибензофенона с ацетатами меди(II), никеля(II), марганца(II), железа(II) и ацетилацетонатом ванадила(II) в нейтральной или слабощелочной средах образуют комплексы, содержащие енольную $II(\Gamma)$ форму, либо кето-форму бензоилгидразона типа II(A) [58, 64].

Комплексы металлов могут иметь как моноядерное, так и биядерное строение. Состав, строение и способ координации в комплексах никеля(II) ароилгидразонами салицилового альдегида могут существенно меняться от условий синтеза [65, 66]. Бензоил-, *n*-хлорбензоил-, *n*-иодбензоил-, *n*-метоксибензоилгидразоны салицилового альдегида с избытком ацетата никеля(II) образуют пара-

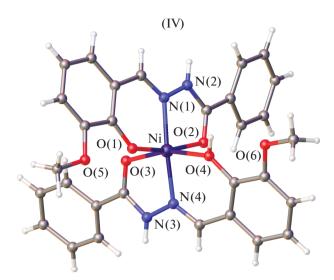


Рис. 1. Молекулярная структура IV [67].

магнитные моноядерные комплексы **III** (схема 3) с координацией лигандов в енольной таутомерной форме типа $II(\Gamma)$ (схема 2).

$$\begin{array}{c|c} H_2O \\ H_2O \\ Ni & H_2O \\ \hline \\ N & O \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c|c} H_2O \\ H_2O \\ \hline \\ N & O \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c|c} R = H, Cl, I, OCH_3 \\ \hline \\ Cxema 3. \end{array}$$

В то же время в ряде работ [60–65, 67] получены октаэдрические комплексы никеля(II) **IV**, в которых лиганд координирует к атому никеля в гидразонной (кето-) форме (рис. 1).

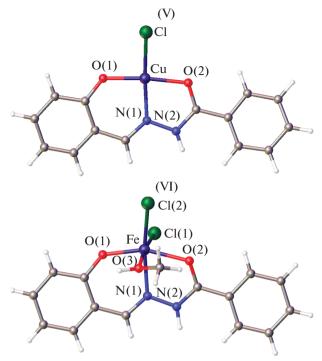


Рис. 2. Молекулярная структура комплексов V и VI [73].

Тридентатно-координированная гидразонная форма ацилгидразона салицилового альдегида реализуется в комплексах с хлоридом и бромидом меди(II) и хлоридом железа(II) типа V и VI (рис. 2) [65, 66, 68—73]. Моноядерные структуры комплексов меди(II) и железа(II) V, VI установлены методом PCA [73].

Ацилгидразоны и ароилгидразоны салицилового альдегида с нитратом и перхлоратом меди(II) приводят к образованию биядерного **VII** или моноядерного **VIII** комплексов [74—77] с координацией лигандов в гидразонной (кето-) форме (схема 4, 5).

$$\begin{bmatrix} R' & H & \\ N & \\ Cu & \\ O & Cu & \\ N & O \\ N & \\ N$$

 $R = H, 5-NO_2, 5-OCH_3, 5-CH_3, 5-CI, 5-Br; R' = CH_3; X = NO_3, CIO_4^-; L' = H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH$ **Cxema 4.**

R: Ph, PhCH₃, p-Tol, t-But Схема 5.

ния димеров. Димерные структуры с мостиковыми феноксильными атомами кислорода получены для комплексов меди(II), урана(II), железа(III), хрома(III), кобальта(III), марганца(III), ванадия(II) [79-87], например типа Х или с гидразонным атомом кислорода типа XI, XIII (схема 6). Во всех данных случаях вывод о координации в димерных комплексах сделан на основе данных ИК-спектроскопии. (X) (XI)

 NO_2

(XII) (XIII) M:
$$Cu^{2+}$$
, Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}
R: H, 5-NO₂, 5-OCH₃, 5-CH₃, 5-Cl, 5-Br; R': C_nH_{2n+1} , $n=1-3$, 5, 6, 11, 17

Для всех димерных комплексов данного типа характерно обменное взаимодействие антиферромагнитного типа между парамагнитными ионами металлов, установленное методом температурной магнетохимии. Для биядерных комплексов меди(II) арилгидразонов салицилового альдегида димеризация мономерных объектов через феноксильные атомы кислорода носит, как это показано в [38, 88, 89], направленный характер, обусловленный особенностями строения лигандных систем.

ΝO

 NO_2

Особенностью димерных комплексов данного типа является то, что мостиковую функцию способен выполнять феноксильный атом кислорода альдегидного фрагмента, как в комплексах ІХ (схема 5, рис. 3 [78]), так и гидразонного атома кислорода лиганда X, XI, XII, XIII (схема 6). В литературе известны оба возможных способа образова-

В меньшей степени, чем гидразоны салицилового альдегида и его замещенные, изучены гидразоны на основе 2-(N-тозиламино)бензальдегида **XIV** [90] (схема 7).

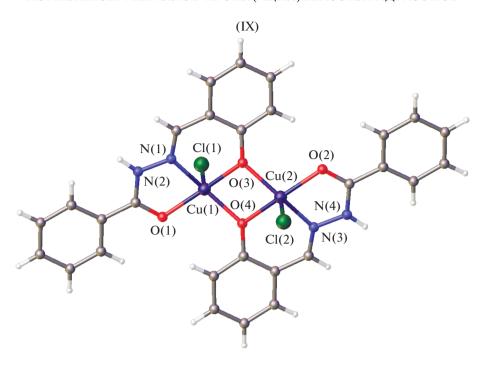


Рис. 3. Молекулярная структура IX [78].

Особенность таких лигандных систем состоит в том, что в их биядерных комплексах исключается возможность димеризации через атом азота альдегидного фрагмента. В [91, 92] синтезированы комплексы металлов бензоилгидразонов 2-(N-тозиламино)бензальдегида типа XV (схема 7). Координация лигандов в дважды депротонированной енольной форме в комплексах XV подтверждена данными ИК-спектроскопии и температурной магнетохимии, показавшей наличие сильного обменного взаимодействия антиферромагнитного типа. Димеризация в таких комплексах осуществляется единственным способом — через атомы кислорода гидразонных фрагментов [91—93].

Большой научный интерес представляют комплексы лантанидов с бензоилгидразонами 2-(N-

тозиламино)бензальдегида [48—50]. Получены и структурно охарактеризованы методом РСА комплексы эрбия(III) **XVI**, иттербия(III) **XVII**, **XVIII**, европия(III) **XIX** и лютеция(III) **XX** [49, 50] этого лиганда (рис. 4—6).

В комплексах XVI—XIX, согласно данным PCA, один монодепротонированый лиганд координируется в гидразонной (кето-) форме, а другой дважды депротонированный лиганд — в енольной. В комплексе XX два монодепротонированных лиганда координируются к металлу в кетонной форме. Данные комплексы демонстрируют эффективную люминесценцию с высокими квантовыми выходами в ИК-области. Красная граница спектра возбуждения достигает 450 нм, дает возможность для возбуждения комплексов синим светом, что

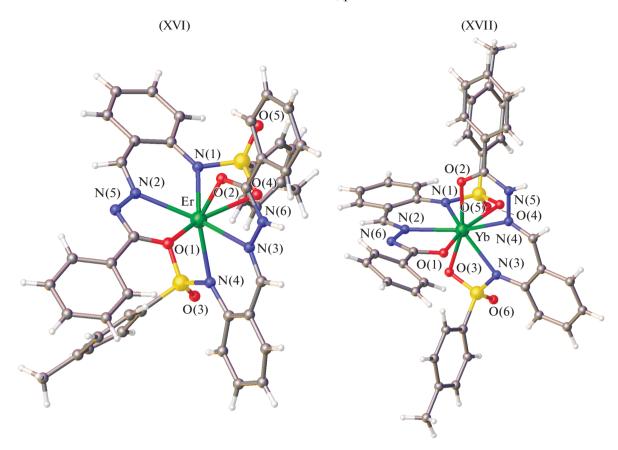


Рис. 4. Молекулярная структура комплексов XVI и XVII [49].

важно для биовизуализации. Комплекс иттербия показал рекордно высокую эффективность в качестве эмиссионного материала в OLED-устройстве 385 мкВт/Вт.

В [23] описана серия аддуктов комплексов металлов бензоил- или салицилоилгидразонов салицилового альдегида, его замещенных с пиридином, 2- или 3- или 4-пиколинами, 1,10-фенантролином, 8-гидроксихинолином. В аддуктах комплексов ванадия(II) с молекулами 8-гидроксихинолинами **XXI** или 1,10-фенантролином **XXII** (рис. 7) дважды депротинированный лиганд салицилгидразон салицилового альдегида [23] координируется к ванадию в енольной форме, образуя вместе с дополнительными молекулами искаженное октаэдрическое окружение иона металла. Гидроксигруппа бензоилгидразонного фрагмента в координации с металлом не участвует. Комплексы XXI, XXII изучены как катализаторы окисления спиртов в кетоны.

Гексакоординированные моноядерные комплексы ванадия (IV) типа **XXIII** получены и структурно охарактеризованы в [94] (схема 8).

 $R = NH_2(a), OH(6), H(B)$

Схема 8.

В этих комплексах реализуется енольная форма лиганда. Комплексы XXIIIa—XXIIIв (схема 8) *in vitro* проявляют миметическую активность в отношении инсулина и противоопухолевую активность.

Салицилоилгидразон 2-гидроксипропиофенона в моноядерных комплексах меди(II) **XXIV** и марганца(II) **XXV** (рис. 8) координирует, согласно данным РСА, в кето-форме, а в биядерном комплексе цинка **XXVI** (рис. 9) — в енольной [95].

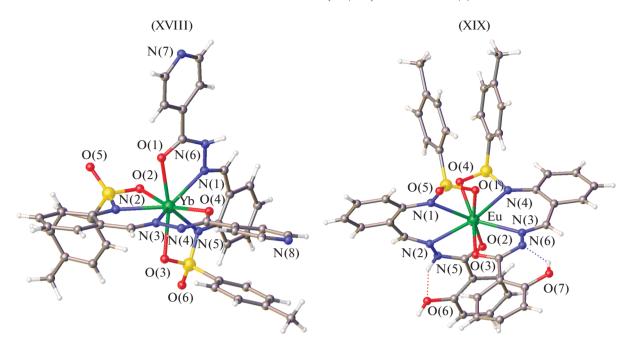


Рис. 5. Молекулярная структура комплексов XVIII и XIX [50].

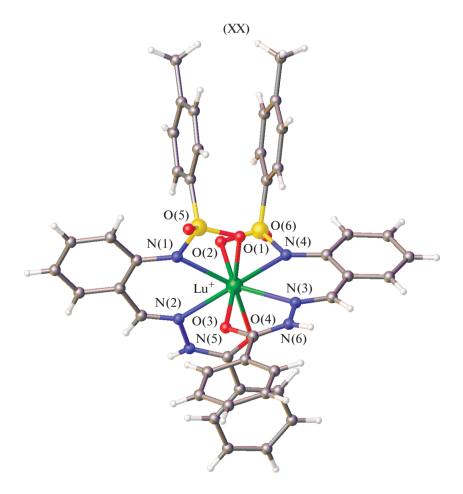


Рис. 6. Молекулярная структура XX [49].

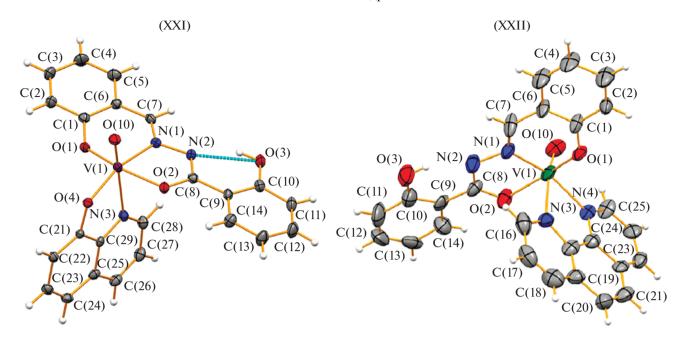


Рис. 7. Молекулярная структура комплексов XXI и XXII [23].

Комплексы XXIV—XXVI были изучены в качестве ингибиторов коррозии.

Молекулярные структуры комплексов меди(II) XXIV и марганца(II) XXV близки и демонстрируют искаженную октаэдрическую геометрию вокруг иона металла. Ион металла в обоих комплексах координирован двумя моноанионными лигандами через карбонильный атом кислорода О, азометиновый атом азота N и фенолятный атом кислорода О каждого лиганда.

Молекулярная структура XXVI представляет собой феноксимостиковый центросимметричный димер, имеющий 5-координатную искаженную квадратную пирамиду, в которой металл связывается через азометиновый атом азота N, карбонильный атом кислорода О и два мостиковых фенолятных атома кислорода О лигандов, а сульфоксидный атом кислорода О молекулы ДМСО занимает апикальное положение. Гидроксигруппа салицилоил гидразонного фрагмента не координирует к металлу.

2-Гидроксибензоилгидразон салицилового альдегида (H_2L) с ацетилацетонатом ванадила в среде этанола дает оксоэтоксованадиевый комплекс [VO(OEt)L], который вступает в реакцию с основаниями Льюиса (L'), образуя комплексы типа [VO(OEt)L')], где L' = пиридин, 2-пиколин, 3-пиколин, 4-пиколин, 2-аминопиридин, имидазол, 4-метилимидазол (**XXVII**) (рис. 10). Комплексы XXVII, структурно охарактеризованные методом PCA, имеют искаженное октаэдрическое координационное окружение O_4N_2 вокруг акцепторного центра V(V) за счет связи с фенольным атомом

кислорода О, енольного атома кислорода О гидразонного фрагмента и иминного атома азота N тридентатного лиганда и атома кислорода О этоксигруппы депротонированной молекулы этанола. Две аксиальные позиции заняты оксоатомом О ванадила и атомом азота N вторичного лиганда L' [96].

В случае, когда L' = 4,4'-бипиридин, 1,2-бис (4-пиридил) этилен образуются димерные молекулы $[VO(OEt)L]_2(L')$ за счет координации к ванадию атома азота 4,4'-бипиридина **XXVIIIa** и 1,2-бис (4-пиридил) этилена **XXVIII6** [96] (рис. 11). Группа ОН салицилоил гидразонного фрагмента не участвует в координации с металлом, но образуют водородные связи с депротонированным атомом азота гидразонного фрагмента.

Также получены и структурно охарактеризованы аналогичные продукты биядерных комплексов оксомолибдена(VI) [97—99].

Два новых комплекса оксованадия(V), [VOLL¹] (XXIX) и [VOLL²] (XXX), где L — дианионная форма гидразонового лиганда N'-(2-гидрокси-3-метоксибензилиден)-3-метилбензоилгидразида (H_2L). Лиганды L^1 и L^2 , представляющие собой депротонированную форму 3-гидрокси-2-метил-4H-пиран-4-она (HL^1) и 3-гидрокси-2-этил-4H-пиран-4-он (HL^2) соответственно, были получены и охарактеризованы методом PCA [100] (рис. 12). Атомы ванадия(V) в комплексах находятся в октаэдрической координации, при этом гидразонный лиганд координируется в енольной форме с атомами металла через фенолятный атом кислорода О, иминный атом азота N и енолятный атом кислорода О бензоилгид-

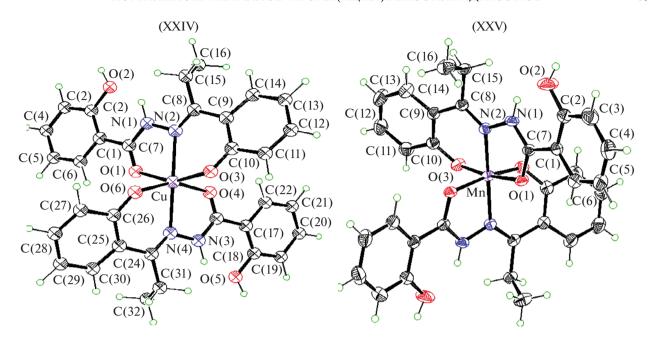


Рис. 8. Молекулярная структура XXIV и XXV [95].

разонного фрагмента, а с пироновыми лигандами через атомы кислорода О карбонила и гидроксила. Оба комплекса обладают высокой антибактериальной и противогрибковой активностью против *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* и *Candida albicans* по сравнению со свободным гидразоном.

В енольной форме координируют к иону меди(II) салицилоилгидразоны 2-гидроксибензальдегида и 2-гидроксинафтальдегида в аддуктах с морфолином **XXXI** [101] и пиридином **XXXII**, **XXXIII** [102, 103] (схема 9).

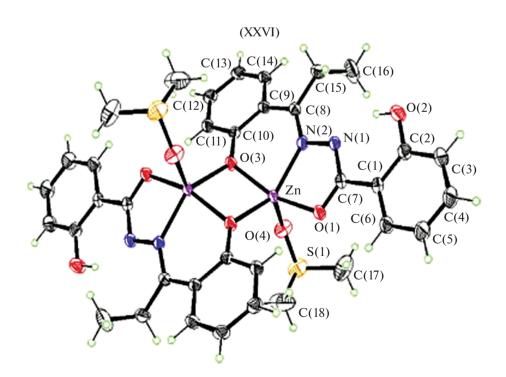


Рис. 9. Молекулярная структура XXVI [95].

Схема 9.

Ион Cu(II) в комплексе XXXI координирован атомом кислорода О енольной формы гидразонного фрагмента лиганда, азометиновым атомом азота N, фенолатным атомом О дважды депротонированного тридентатного лиганда и атомом азота молекулы морфолина, формируя искаженную *транс*-CuN $_2$ O $_2$ плоско-квадратную геометрию. Аналогичное координационное окружение ионов Cu(II) формируется в комплексах XXXII и XXXIII [102, 103].

В димерном медном аддукте с ДМФА **XXXIV** 2-гидроксибензоилгидразон 2-гидрокси-3-метокси-5-бромбензальдегид координирует в енольной форме с образованием искаженной квадратно-пирамидальной координационной геометрии. Образование димерной молекулы осуществляется за счет аксиальных атомов кислорода гидразонных фрагментов лигандов [104] (рис. 13).

В [18] произведена оценка на цитотоксичность в отношении клеточной линии аденокарциномы человека салицилиденбензоилгидразонов и их комплексов меди(II) XXXV. В некоторых случаях

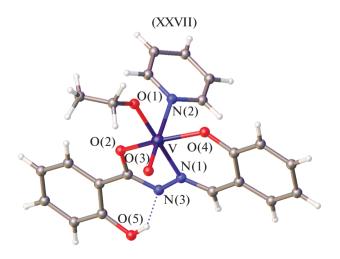


Рис. 10. Молекулярная структура XXVII [96].

цитотоксичность комплексов меди(II) XXXV превосходит цисплатин более чем в 2 раза. В этих комплексах лиганд, по мнению авторов [21], координирует к атому меди в кето-форме (схема 10).

$$N-NH$$
 R'
 $(XXXV)$

M = Cu²⁺; R = H; 2-CH₃; 3-OCH₃; 5-OCH₃; 5-Cl; 5-NO₂; 5-CH₃; R' = H, 2-CH₃; 3-CH₃; 4-CH₃; 4-F; 4-Cl; 4-Br; 4-NO₂; 2-OH; 4-OH; 4-CH₃; 4-Cl; 4-NO₂; L' = Cl, NO₃

Схема 10.

В [105, 106] получены и структурно охарактеризованы аддукты комплексов меди(II): биядерного на основе 5-бромсалицилбензоилгидразона с имидазолом **XXXVI** и 5-бромсалицилаль-3,5-диметоксибензоилгидразона с 1,10-фенантролином **XXXVII** (рис. 14).

В комплексах XXXVI, XXXVII медь координируется лигандом в енольной форме и дополнительно координируются атомами азота молекулы имидазола или 1,10-фенантролина. Комплекс XXXVI имеет искаженную плоско-квадратную геометрию, тогда как комплекс XXXVII – искаженную квадратно-пирамидальную геометрию, в которой N,N-донорные атомы 1,10-фенантролина являются аксиально-экваториальными. В качестве мостика в димерной структуре XXXVI выступают атомы кислорода гидразонного фрагмента. В обеих структурах ONO-донорный гидразоновый лиганд занимает базальную плоскость из фенолятного атома кислорода О, иминнного атома азота N и депротонированных атомов кислорода О амидного фрагмента.

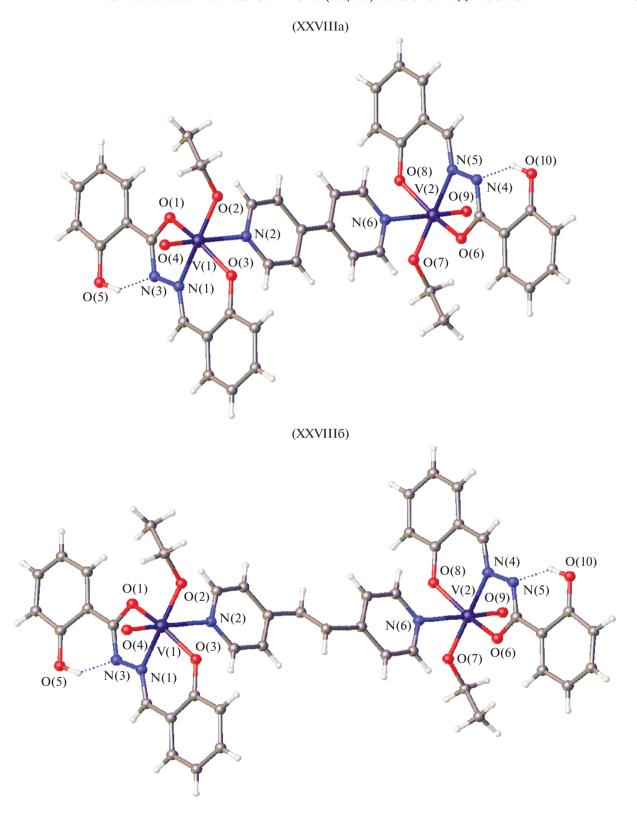


Рис. 11. Молекулярные структуры XXVIIIa и XXVIIIб [96].

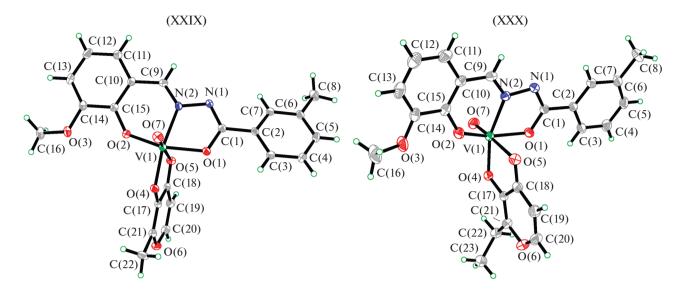


Рис. 12. Молекулярные структуры XXIX и XXX [100].

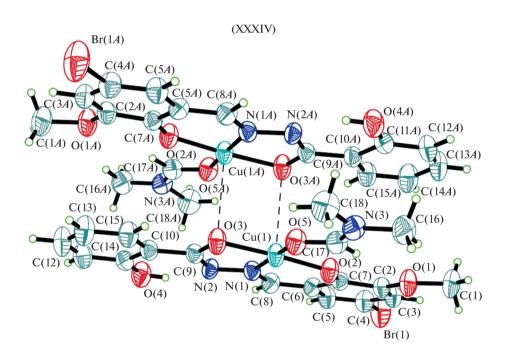


Рис. 13. Молекулярная структура XXXIV [104].

Рентгеноструктурно охарактеризованы комплексы (моно- и биядерные) пиридиноилгидразона, 2-гидрокси-4-октилоксибензальдегида и 4-формил-3-гидроксифенил-4-октилоксибензола **XXXVI**. и **XXXIX** (рис. 15), обладающие фотолюминесцентными свойствами [107] с высокими квантовыми выходами фотолюминесценции.

Геометрия координационного узла в комплексах XXXVIII и XXXIX является квадратно-пирамидальной или тригонально-бипирамидальной с пентакоординированным цинком(II) координированным

гидразонным O,N,O-лигандом в енольной форме и одним или двумя пиридинами. Лиганды имеют вытянутую форму и почти плоскую конформацию. В димерном комплексе XXXVIII в качестве мостиков выступают атомы кислорода фенольных фрагментов салициловых альдегидов.

Фотолюминесцентными свойствами обладает ряд моно- и биядерных комплексов цинка **XLa** и **XL6** (схема 11, рис. 16), структуры которых установлены методом PCA [108], в которых тридентатные лиганды координируют с ионом цинка че-

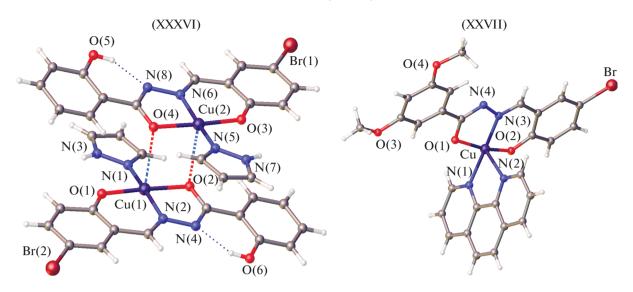


Рис. 14. Молекулярная структура XXXVI [105] и XXXVII [106].

рез два атома кислорода и один атом азота. Координационная сфера иона цинка дополнена одним (XLб) или двумя (XLa) молекулами пиридина.

Биядерный комплекс XLб образуется через мостиковые фенолятные атомы кислорода альдегидного фрагмента.

$$R$$
 — O — O

Схема 11.

Отметим, что в комплексах XLa, XLб лиганды координируют к атомам цинка в енольной таутомерной форме.

Получены два моноядерных соединения цинка(II) и марганца(II) [ZnL_2] (XLIa) и [MnL(HL)]СІО₄ (XLI6) (рис. 17), где L — моноанионная форма N'-(1-(пиридин-2)-ил)этилиден)изоникотиногидразид (HL), которые были получены и охарактеризованы методом PCA [109]. Соединение XLIa содержит нейтральную комплексную молекулу [ZnL_2], XLI6 — [MnL(HL)]⁺ комплексный катион и один перхлорат-анион. Атомы металлов в комплексах находятся в октаэдрической координации. Гидразоновые лиганды координируются с атомами металла через пиридиновый атом азота N, иминный атом азота N и енолятные атомы кислорода O. Показана высокая антимикробная активность этих соединений в отношении Staphy-

lococcus aureus, Escherichia coli и Candida albicans [109, 110].

В комплексе цинка с 2-гидроксибензоилгидразоном 2-гидрокси-3,5-дибромбензальдегида лиганд также координирует к металлу в енольной форме, образуя дипиридиновый аддукт **XLII** (рис. 18), где координационный центр имеет искаженную тригонально-бипирамидальную геометрию [111].

Как показано в [112—114], при взаимодействии 2-гидроксибензоилгидразона 2-гидроксибензальдегида с ацетатом цинка получены биядерные комплексы типа **XLIII** (схема 12) с координацией лиганда в енольной форме и димеризацией через атомы кислорода альдегидного фрагмента. В качестве аксиального лиганда присутствуют молекулы морфолин, пиридина или метилпиридина.

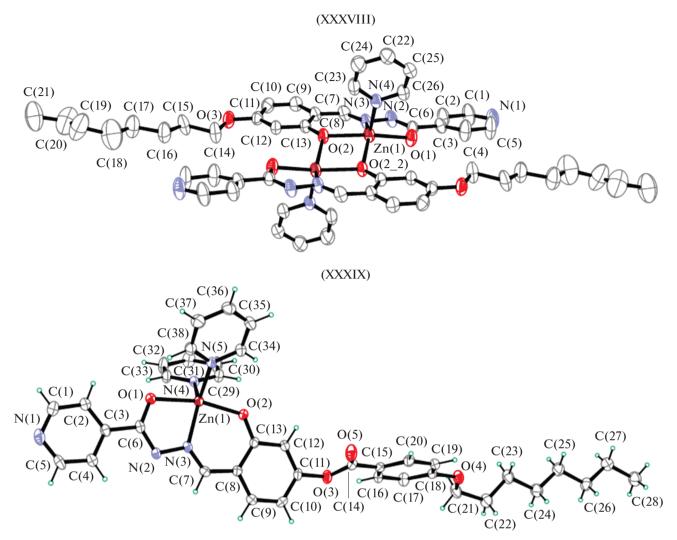


Рис. 15. Молекулярная структура XXXVIII и XXXIX [107].

R = H, OH; L = морфолин, пиридин, метилпиридин

(XLIII)

Схема 12.

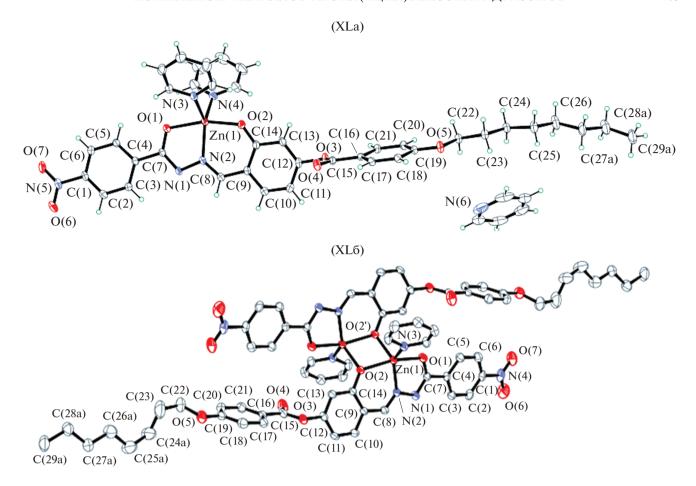


Рис. 16. Молекулярная структура XLa и XLб [108].

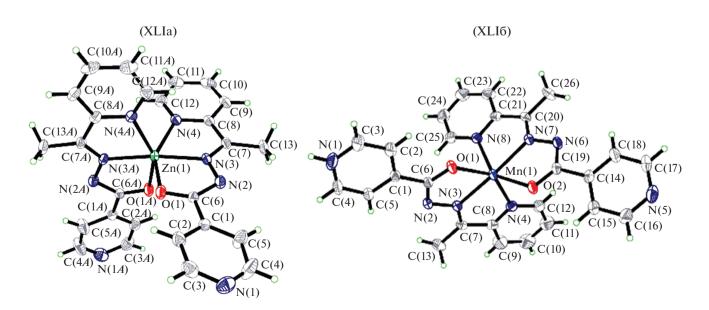


Рис. 17. Молекулярные структуры XLIa и XLIб [109].

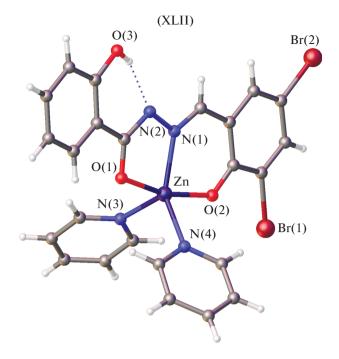


Рис. 18. Молекулярная структура XLII [111].

В димерном комплексе **XLIV** (рис. 19) полученном из 2-гидроксибензоилгидразона 2,4-дигидроксибензальдегида и $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ лиганд координирует в енольной форме, где в качестве

мостиков выступают атомы кислорода альдегидных фрагментов с дополнительной координацией двух молекул пиридина и двух молекул ДМФА. Все атомы Zn(II) координированы тремя атомами кислорода О и двумя атомами азота N с формированием искаженной тетрагонально-пирамидальной геометрии из-за разных расстояний Zn—O и Zn—N. Три атома кислорода О и один атом азота N от L лигандов расположены в базисной плоскости искаженной квадратной пирамиды, а апикальное положение занимает атом азота N, принадлежащий молекуле пиридина [115].

В [116] приведены данные PCA для мономерного комплекса цинка **XLV** (рис. 20), полученного взаимодействием 2-гидроксибензоилгидразона 2-метоксибензальдегида с $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$, где лиганд координирует к атому цинка в енольной форме. Ион цинка(II), лежащий в центре симметрии, имеет октаэдрическое окружение и координирован четырьмя атомами кислорода O и двумя атомами азота N от двух анионных 2- гидрокси-N-(2-метоксибензилиден) бензоилгидразидных лигандов.

Структурно охарактеризован [117] никелевый аддукт **XLVI** (рис. 21) с тремя молекулами пиридина и лигандом в енольной форме. Ион никеля(II) окружают один атом азота N и два атома кислорода O основания Шиффа и три атома азота N от трех молекул пиридина. Эта координация NiN_4O_2 образует искаженную октаэдрическую геометрию.

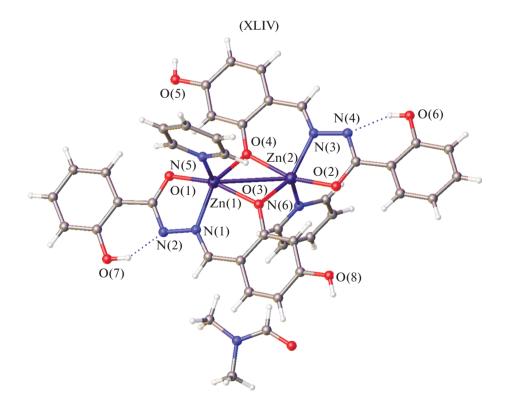


Рис. 19. Молекулярная структура XLIV [115].

Бензоилгидразон салицилового альдегида с хлоридом рутения(III) в присутствии пиридина, 2-пиколина, 3-пиколина, 4-пиколина образует октаэдрические комплексы **XLVII** (схема 13), в которых, по данным ИК-спектров, реализуется кетонная форма лиганда [118].

L' = пиридин, 2-пиколин, 3-пиколин, 4-пиколин

Схема 13.

Октаэдрические комплексы рутения(II) замещенных 2-ацетилпиридин бензоилгидразона **XLVIII** (рис. 22), обладающие каталитической активностью в реакциях восстановления альдегидов до спиртов были структурно охарактеризованы в [119]. В комплексе рутения(II) лиганд координирует в енольной форме. N,N,O-бензоилгидразоновый лиганд координирует с ионом рутения(II) через пиридиновый и азометиновый атомы азота N и депротонированный амидный атом кислорода О атомов с образованием двух пятичленных конденсированных хелатных колец.

Три комплекса меди(II), цинка(II) и ванадия(V), [CuL(HL)]ClO₄ (XLIX), [ZnL₂] (L) и [VO₂L] (LI) (рис. 23), где L — анионная форма 3-метил-N'-(1-(пиридин-2-ил)этилиден)бензогидразида (HL) были синтезированы и охарактеризована методом PCA. Все комплексы обладают высокой активностью против различных бактериальных штаммов B. subtilis, S. aureus и E. coli [120].

Координационная геометрия вокруг иона меди(II) в XLIX (рис. 23) является искаженно октаэдрической с одним нейтральным и одним анионным тридентатным гидразоновым лигандом. Гидразоновые лиганды координируются с ионом меди(II) через пиридиновые атомы азота N, иминные атомы азота N, карбонильный и енолятный атомы кислорода O(2) и O(1) соответственно.

Координационная геометрия вокруг иона цинка(II) в L (рис. 23) является также искаженно октаэдрической с тридентатными анионными гидразоновыми лигандами в енольной форме.

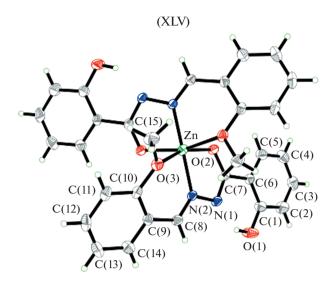


Рис. 20. Молекулярная структура XLV [116].

Гидразоновые лиганды координируются с ионом цинка через пиридиновые атомы азота N, иминные атомы азота N и енолятные атомы кислорода O.

Координационная геометрия вокруг иона ванадия(V) в LI может быть описана как тригональная бипирамида с иминным атомом азота N тридентатного гидразонового лиганда и двумя оксоатомами О в енольной форме.

В енольной форме N-(4-оксо-4-фенилбутан-2-илиден)бензоилгидразон бензальдегида образует с хлоридом меди(II) пиридиновый аддукт LII (рис. 24) [121]. Центральный атом Cu(II) имеет искаженную плоско-квадратную координационную геометрию, которая образована двумя атомами кислорода О, одним атомом азота N от молекулы лиганда и одним атомом азота N от молекулы пиридина.

Получена и структурно охарактеризована биядерная структура LIII [122] (рис. 25), в которой лиганд координирует к иону меди(II) в енольной форме с дополнительной координацией молекулы пиридина. Ион меди(II) имеет N_2O_2 квадратно-пирамидальное окружение, где в аксиальных положениях находятся мостиковые атомы кислорода лиганда.

Фотолюменисцирующие комплексы цинка **LIVa**—**LIVe** ароил(ацил)гидразонов 3-метил-4-формилпиразол-5-она (H_2L) с квантовыми выходами от 10 до 64% (схема 14) описаны и структурно охарактеризованы в [47].

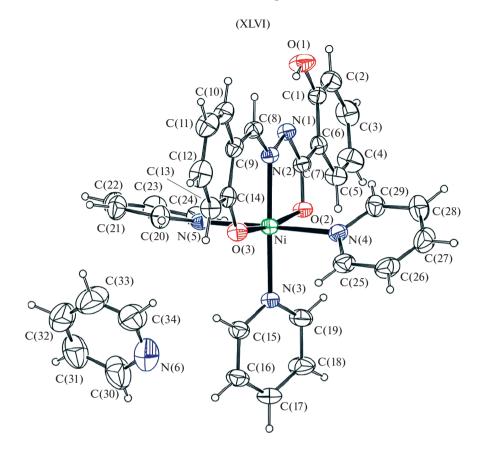


Рис. 21. Молекулярная структура XLVI [117].

$$H_3$$
С H_3 С H_3 С H_3 С H_3 С H_3 С H_4 С H_5 С

Схема 14.

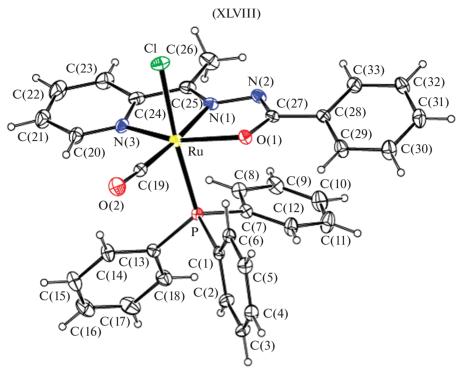


Рис. 22. Молекулярная структура XLVIII [119].

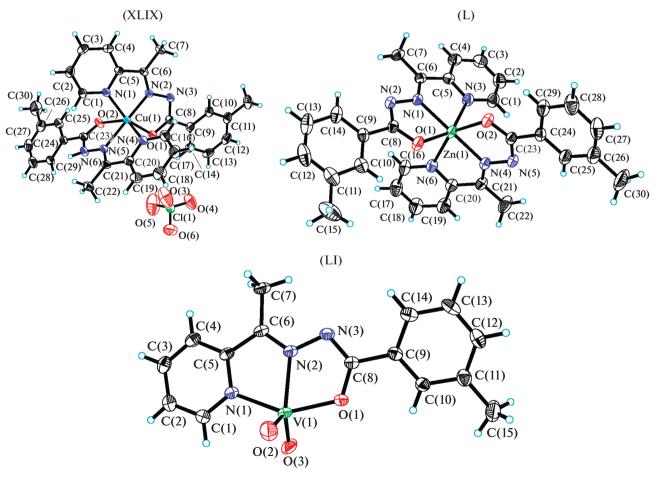


Рис. 23. Молекулярная структура XLIX, L, LI [120].

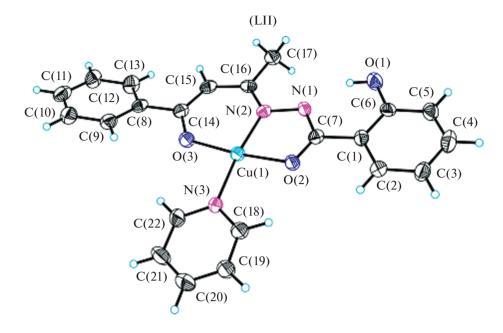


Рис. 24. Молекулярная структура LII [121].

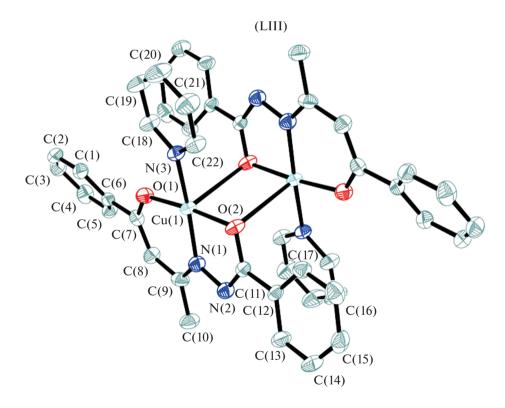


Рис. 25. Молекулярная структура LIII [122].

Координационная сфера иона цинка(II) образована одним атомом азота N и атомами кислорода О пиразольного фрагмента лиганда и карбоксильной группы гидразона О (в кето-форме), а также атомами кислорода координированного монодентатно ацетат-аниона и воды (LIVв) или

атома азота пиридиновой молекулы (LIVд) (рис. 26). Координационный полиэдр в этих комплексах LIVв и LIVд имеет геометрию тетрагональной пирамиды.

Для изучения регулирования динамики магнетизма в молекулярных магнетиках с помощью

"гостевых" молекул растворителя в [123] синтезирован и структурно охарактеризован биядерный комплекс диспрозия(III) 2-гидроксибензоилгидразона с 2-гидрокси-3-метоксибензальдегидом $[\mathrm{Dy_2}(\mathrm{L)_2}(\mathrm{DBM})_2(\mathrm{DMF})_2] \cdot 2\mathrm{DMF}$ (LV), где $\mathrm{H_2L} - 2$ -гидрокси-N'-(2-гидрокси-3-метоксибензилиден) бензогидразид, $\mathrm{HDBM} - \mathrm{д}$ ибензоилметан (рис. 27), и изучены его магнитные свойства в широком температурном интервале вплоть до 2 К. Лиганд в димерной молекуле координирует к диспрозию(III) в кето-форме.

Структура комплекса LV представляет собой нейтральный димер, в котором два иона металла Dy(III) координируют два лиганда дианионного основания Шиффа (L^{2-}), два бидентатных моноанионных лиганда DBM^- и два осевых лиганда растворителя $\mathcal{I}M\Phi A$. Ионы диспрозия(III) соединены двумя феноксильными группами двух лигандов.

Получены [124] биметаллические моноядерные **LVI** и четырехъядерные комплексы меди(II) **LVII** и гадолиния(III) **LVIII** (рис. 28) 2-гидрокси-N'-[(2-гидрокси-3-метоксифенил)метилиден]бен-

зогидразидом (LH_3), где лиганды координируют с ионами металлов в енольной форме. Кубановый гетерометаллический комплекс LVIII состоит из двух пар Cu-Gd, связанных дигидроксо-Gd-Gd мостиком, в котором ионы Cu(II) и Gd(III) соединены несимметричным феноксо-гидроксомостиком.

В [125] получены трехядерные изомерные комплексы Cu(II) [$Cu_3(L)_2(MeOH)_4$] (LIX), [$Cu_3(L)_2(MeOH)_4$] (LIX) ($Cu_3(L)_2(MeOH)_4$] (LIX) (рис. 29). При взаимодействии основания Шиффа (3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидроксибензилиден)-2-гидроксибензогидразида (CIII) (схема 15). В этих соединениях лиганд CIII (схема 15). В этих соединениях лиганд CIII проявляет дианионный (CIII) в CIII или трианионный воспримчивости при различной температуре (CIII) показали, что во всех трех комплексах наблюдается сильное антиферромагнитное взаимодействие между ионами меди(CIII).

В некоторых случаях енольная и кето-формы лигандов одновременно координируются с ионом

металла. В [126] получены комплексы Fe(III) и Co(III) $[Fe(L^1)(HL^1)]$ (**LXIII**) и $[Co(L^2)(HL^2)]$ (**LXIII**)

(LIV_B)

Рис. 26. Молекулярные структуры LIVв и LIVд [47].

на основе (3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидроксибензилиден)-2-гидроксибензогидразида (H_2L^1) и (3,5-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксибензилиден)-2-гидроксибензогидразида (H_2L^2) (рис. 30). Структурные исследования показали присутствие как кето-, так и енольных таутомерных форм лиганда в LXII и LXIII. Оба катиона металла в этих соединениях имеют октаэдрическую геометрию, включающую два неэквивалентных тридентатных лиганда и приводящую к координационным узлам N_2O_4 .

На основе 2-гидрокси-N'-(1-оксоаценафтилен-2(1H)илиден) бензогидразидного лиганда (H_2L) получен моноядерный комплекс цинка(II), [Zn-(HL)₂ H_2 O] (**LXIV**) [127] (рис. 31). Лиганд хелатирует с металлическим центром двумя атомами азота иминогруппы и двумя атомом кислорода енольной группы. Комплекс имеет искаженную

тригонально-бипирамидальную геометрию вокруг иона цинка(II) с атомами кислорода, лежащими в экваториальной плоскости, и атомами азота иминогруппами в осевом направлении и дополнительным атомом кислорода воды.

В [128] синтезированы новые комплексы Zn(II), Cd(II), Ni(II) и Co(II) с 3-гидроксинафтоилгидразона-3,5-ди-*тирет*-бутилбензохиноном-1,2. Структура комплекса цинка **LXV** определена методом PCA (рис. 32). К атому Zn в комплексе тридентатно координированы два органических лиганда, представляющие собой монодепротонированный 3-гидроксинафтоилгидразон 3,5-ди-*тирет*-бутилбензохинон-1,2 в енольной форме. Координационный полиэдратома цинка в комплексе LXV — искаженный октаэдр, образованный двумя атомами азота и четырьмя атомами кислорода.

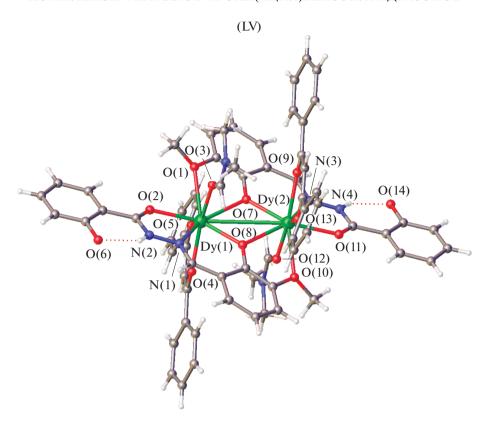


Рис. 27. Молекулярная структура LV [123].

В [129] получены комплексы Mn(II) и Co(II) функционализированного донорного лиганда N3O2H2L2, где H2L2-2,6-диацетил-4-карбок-

симетилпиридин-бис(бензоилгидразон) изучено их строение (схема 16, рис. 33).

Схема 16.

Показано, что лиганд H_2L^2 координирует в кето-форме с образованием комплексов [$M(H_2L^2)$ -

 (Cl_2)] (M = Mn(II) (**LXVI**), Co(II) (**LXVII**)), тогда как в комплексах [M(HL²)(H₂O)(EtOH)]BPh₄]

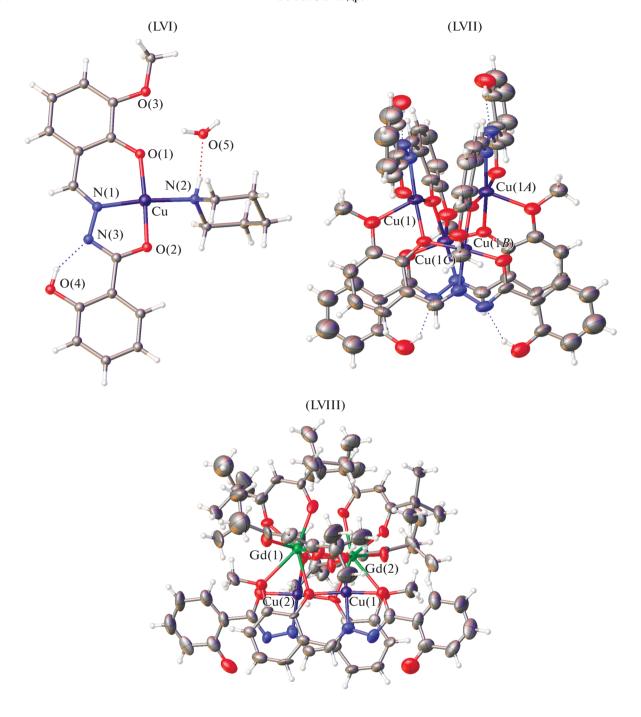


Рис. 28. Молекулярные структуры LVI, LVII и LVIII [124].

(M = Mn(II) (LXVIII), Co(II) (LXIX)) одновременно присутствуют кето- и енольная формы лиганда. Структура комплексов LXVIII и LXIX определена РСА. Они оказались изоструктурными с искаженными пентагонально-бипирамидальными координированными ионами марганца(II) и кобальта(II), с дополнительными координаци-

ями молекул H_2O и EtOH в аксиальных положениях.

В то же время в ряде работ [130—132] описаны комплексы меди(II) и никеля(II) с бис-гидразонами диацетилпиридина (H_2L), в которых, вместо обычной для подобных систем пентадентатной координации к одному иону, два органических

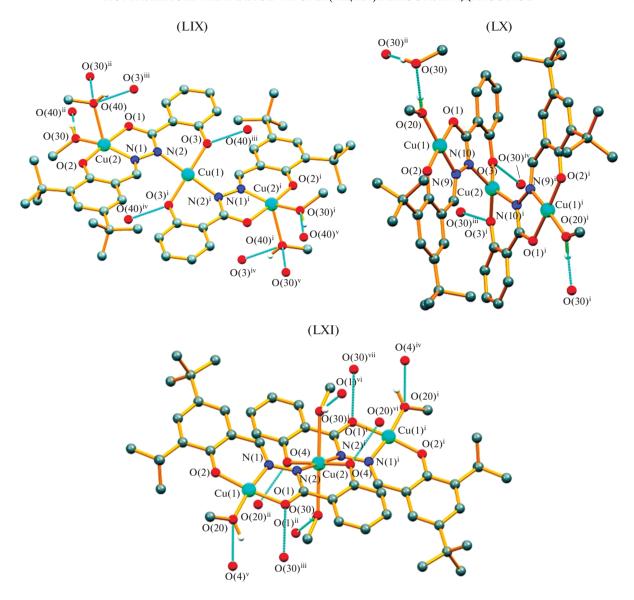


Рис. 29. Молекулярные структуры LIX, LX и LXI [125].

лиганда координируются с двумя ионами металла в качестве гексадентатных мостиков. При этом мостиковую функцию выполняет пиридиновый атом азота, что является необычным. Структура комплекса LXX с fuc -изоникотиноилгидразоном диацетилпиридина состава Cu_2L_2 [132] приведена на рис. 34.

В литературе имеется значительное количество структурных данных по комплексам переходных и редкоземельных металлов с так называемыми лигандами робсоновского типа — 6uc-азометинам и 6uc-гидразонам 2,6-диформил-4-Rфенолов, строение которых предполагает образование биядерных комплексов [133]. В [134] синтезированы два основания Шиффа (H_3L^1 и H_5L^2),

полученные из 2,6-диформил-4-хлорфенола и гидразидов, и их комплексы с некоторыми лантанидами (Y, La, Nd, Sm, Dy и Er) (рис. 35). Рентгеноструктурный анализ монокристаллов двух комплексов [$La_2(H_2L^1)_3(C_2H_5OH)_2$](Cl)(NO_3) $_2$ ((CH $_3$) $_2$ -CO) $_2$ (H_2 O) $_2$ (LXXI) и [$Er_2(H_4L^2)_3$](SCN) $_3$ (H_2 O) (LXXII) выявил, что лиганды координируются к ионам лантанидов(III) в кето-форме. Ионы металлов соединены внутримолекулярными мостиками тремя фенольными атомами кислорода, образуя биядерные комплексы. Ионы лантана(III) в LXXI десятикоординированы и связывают три иминных атома азота, три нейтральных атома кислорода гидразона, три фенолятных атома кислорода трех молекул лиганда и один нейтральный

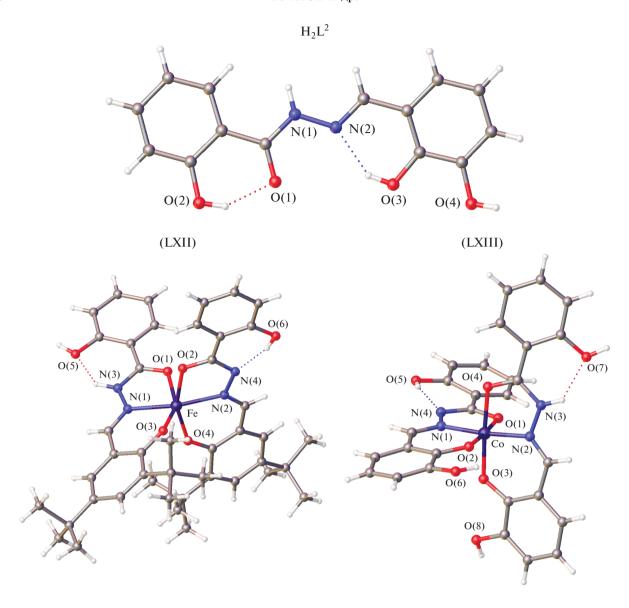


Рис. 30. Молекулярные структуры H_2L^2 , LXII и LXIII [126].

атом кислорода этанола. Ионы эрбия(III) в LXXII девятикоординированы и связаны с тремя атомами кислорода карбонильных групп, тремя атомами азота азометиновых групп и тремя фенолятными атомами кислорода.

Сходный способ координации имеет место в комплексах Dy(III) LXXIII, LXXIV с бис-ароилгидразонами 2,6-диформил-4-R-фенолов (H_3L) состава [$Dy_2(H_2L)_3$] · $3NO_3$ (для LXXIII выбран H_3L^1 : $R^1=F$, $R^2=H$; для LXXIV — H_3L^2 : $R^1=OMe$, $R^2=Me$). Эти комплексы представляют собой рацемическую смесь право- и левосторонних геликатов (рис. 36) и демонстрируют магнитные свой-

ства, характерные для молекулярных магнетиков [135].

Биядерные комплексы переходных металлов 1-го ряда с робсоновскими лигандами хорошо исследованы в качестве удобных моделей для изучения факторов, влияющих на характер и силу магнитного обменного взаимодействия между парамагнитными центрами [136].

Структура *бис*-гидразона, выступающего в качестве гексадентатно-мостикового лиганда, предполагает наличие в комплексной молекуле "экзогенного" мостикового фрагмента, в качестве которого выступают метоксил-(гидроксил-) либо галогенид-ионы (схема 17) [137].

Схема 17.

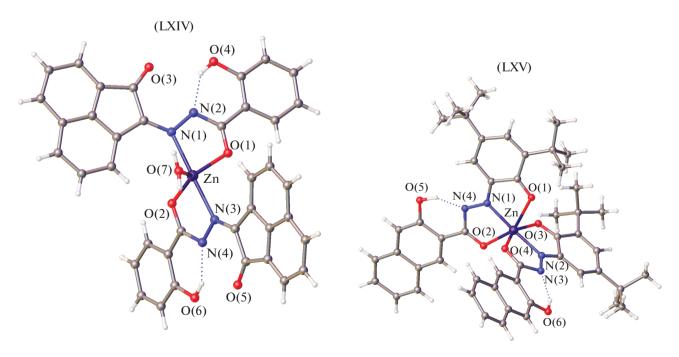


Рис. 31. Молекулярная структура LXIV [127].

Рис. 32. Молекулярная структура LXV [128].

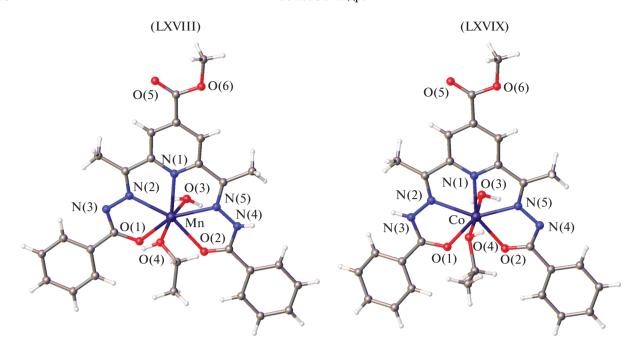


Рис. 33. Молекулярные структуры LXVIII и LXIX [129].

Вместе с тем в [138] описана структура комплекса меди(II) с *бис*-имидазолинилгидразоном 2,6-диформил-4-*трет*-бутилфенола **LXXV**, в котором два иона металла связаны только феноксидным мостиком (рис. 37).

В биядерных комплексах данного типа робсоновский лиганд может находиться как в енольной (α -оксиазинной), так и в кетонной (гидразонной) форме, что обусловлено, прежде всего, природой соли металла, используемой при синтезе. Так, с ацетатом Cu(II) бис-гидразоны образуют комплексы, содержащие трижды депротонированную

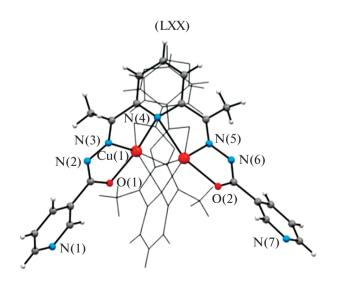


Рис. 34. Молекулярная структура LXX [132].

(α-оксиазинную) форму лиганда, а с галогенидами, нитратом и перхлоратом — монодепротонированную (гидразонную) [137].

При этом с ацетатом, нитратом и перхлоратом Cu(II) образуются комплексы, содержащие либо гидроксильный, либо алкоксильный экзогенный мостик и имеющие практически плоское строение обменного фрагмента, что приводит к сильному антиферромагнитному взаимодействию между парамагнитными центрами. При взаимодействии с галогенидами комплекс, как правило, содержит галогенидный мостиковый лиганд, что приводит к существенному искажению структуры комплекса и, как следствие, к ослаблению антиферромагнитного обменного взаимодействия [136].

Таким образом, проведенный анализ научной литературы свидетельствует. что в комплексах металлов ароил(ацил)гидразонов: 2-гидрокси-, 2-(N-тозиламино)бензальдегидов, кетонов, 2,6-диформилфенолов, тиофенолов существует многообразие способов координации лигандов к металлам, как в кето- (гидразонной) или енольной, так и одновременно в обоих формах в зависимости от природы лигандов, вида атомов металлов, условий синтеза. Так, при использовании ацетатов металлов при синтезе комплексов ароил(ацил)гидразонов обычно образуют соединения, содержащие лиганды в енольной форме, тогда как с галогенидами, нитратами или перхлоратами металлов в образующихся комплексах лиганды координируют в монодепротонированной (кетонной) форме. Показано, что гидроксигруппа салицилоилгидразонного фрагмента, в подавляющем большинстве

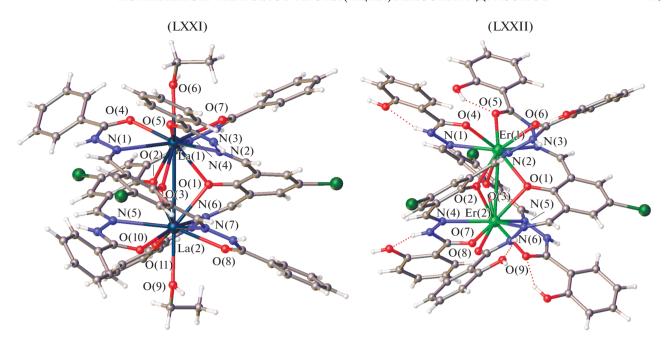


Рис. 35. Молекулярные структуры LXXI и LXXII [134].

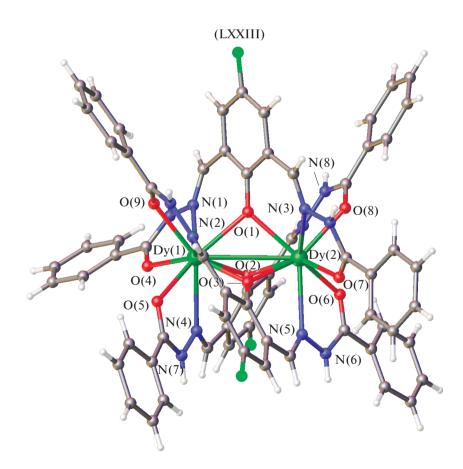


Рис. 36. Молекулярная структура LXXIII [135].

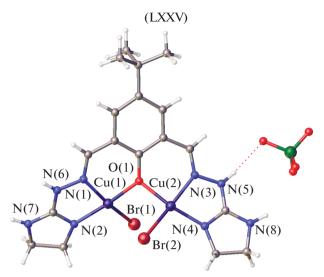


Рис. 37. Молекулярная структура LXXV [138].

случаев, не участвует в координации к металлу. Приведены сведения о практически значимых свойствах комплексов ароил(ацил)гидразонов: биологической активности, фото- и электролюминесценции, каталитической активности и магнитных характеристиках.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, государственное задание в области научной деятельности, Южный федеральный университет, 2020, проект FENW-2020-0031 (0852-2020-0031).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rollas S., Küçükgüzel S.G. // Molecules. 2007. V. 12. № 8. P. 1910. https://doi.org/10.3390/12081910
- 2. Wang O., Pan Y., Wang J. et al. // African J. Biotech. 2011. V. 10. № 78. 18013. https://doi.org/10.5897/AJB10.2501
- 3. *Xia L.X., Xia Y.F., Huang L.R. et al.* // Eur. J. Med. Chem. 2015. V. 97. P. 83. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.04.042
- 4. *Нуркенов О.А., Сатпаева Ж.Б., Щепеткин И.А. и др.* // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87. № 10. С. 1639 (*Nurkenov O.A., Satpaeva Z.B., Schepetkin I.A. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. P. 2299). https://doi.org/10.1134/S1070363217100097
- Raju V.V., Balasubramanian P.K., Chinnusamy V. // Asian J. Chem. 2010. V. 22. № 9. P. 7318.
- Ferraz K.S.O., Silva N.F., Silva J.G. et al. // Eur. J. Org. Chem. 2012. V. 53. P. 98. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2012.03.040

- 7. *Singh V.P., Singh S., Katiyar A.* // J. Enz. Inhib. Med. Chem. 2009. V. 24. № 2. P. 577. https://doi.org/10.1080/14756360802318662
- 8. *Küçük H. B., Mataraci E., Çelik B.Ö.* // Turkish J. Chem. 2015 V. 1. № 1. P. 1. https://doi.org/10.3906/kim-1502-122
- 9. *Lisina S.V., Brel' A.K., Mazanova L.S. et al.* // Pharm. Chem. J. 2008. V. 42. № 10. P. 574. https://doi.org/10.1007/s11094-009-0184-4
- El-Gammal O.A., Rakha T.H., Metwally H.M. et al. // Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc. 2014. V. 127. P. 144. https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.02.008
- 11. Badiger D.S., Hunoor R.S., Patil B.R. et al. // J. Mol. Struct. 2012. V. 1019. P. 159. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.02.062
- 12. *Singh V.P., Singh S., Singh D.P.* // J. Enzym. Inhib. 2012. V. 27. P. 319. https://doi.org/10.3109/14756366.2011.588228
- 13. *Abd El-Hady M.N., Zaky R.R., Ibrahim K.M. et al.* // J. Mol. Struct. 2012. V. 1016. P. 169. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.02.006
- 14. *Singh V.P., Gupta P.* // J. Enzym. Inhib. 2008. V. 23. P. 797. https://doi.org/10.1080/14756360701733136
- 15. *Mohan M.*, *Gupta N.S.*, *Gupta M.P. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 1988. V. 152. № 1. P. 25. https://doi.org/10.1016/s0020-1693(00)90726-6
- 16. *Kaplanek R., Havlík M., Dolenský B. et al.* // Bioorg. Med. Chem. 2015. V. 23. P. 1651. https://doi.org/10.1016/j.bmc.2015.01.029
- 17. *Hunoor R.S., Patil B.R., Badiger D.S. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2015. V. 29. P. 101. https://doi.org/10.1002/aoc.3252
- Bakale R.P., Pathan A.H., Naik G.N. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2014. V. 28. P. 720. https://doi.org/10.1002/aoc.3190
- 19. *Tan S.J.*, *Sk M.A.*, *Lee P.P.F. et al.* // Canad. J. Chem. 2012. V. 90. № 9. P. 762. https://doi.org/10.1139/v2012-053
- 20. Backes G.L., Neuman D.M., Jursic B.S. // Bioorg. Med. Chem. 2014. V. 22. № 17. P. 4629. https://doi.org/10.1016/j.bmc.2014.07.022

- 21. *Ainscough E.W., Brodie A.M., Denny W.A. et al.* // J. Inorg. Biochem. 1999. V. 77. № 3–4. P. 125. https://doi.org/10.1016/s0162-0134(99)00131-2
- 22. *Rao S.N.*, *Munshi K.N.*, *Rao N.N.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2000. V. 156. № 1–2. P. 205. https://doi.org/10.1016/s1381-1169(99)00413-6
- 23. Sutradhar M., Martins L.M.D.R.S., Guedes da Silva M.F.C. et al. // Appl. Catal. A. 2015. V. 493. P. 50.
- https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.01.005
- 24. *Clark J., Macquarrie D.* Handbook of Green Chemistry and Technology. Oxford: Backwell, 2002.
- 25. Shilov A.E., Shul'pin G.B. Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes. Dordrecht (The Netherlands): Kluwer Academic Publishers, 2000.
- 26. *Pombeiro A.J.L.* // Advances in Organometallic Chemistry and Catalysis / Ed. Pombeiro A.J.L., Hoboken (NJ): Wiley, 2013. Ch. 2. P. 15.
- Gruenwald K.R., Kirillov A.M., Haukka M. et al. // Dalton Trans. 2009. P. 2109. https://doi.org/10.1039/b813160k
- 28. *Kirillova M.V., Kirillov A.M., Martins A.N.C. et al.* // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 5224. https://doi.org/10.1021/ic300123d
- Schuchardt U., Cardoso D., Sercheli R. et al. // Appl. Catal. A. 2001. V. 211. P. 1. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00472-0
- 30. Shul'pin G.B., Kozlov Y.N., Shul'pina L.S. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2010. V. 24. P. 464. https://doi.org/10.1002/aoc.1641
- 31. *Martins L.M.D.R.S.*, *Pombeiro A.J.L.* // Advances in Organometallic Chemistry and Catalysis / Ed. Pombeiro A.J.L. Weinheim (Germany): Wiley-VCH, 2013. Ch. 22. P. 285.
- 32. *Martins L.M.D.R.S.*, *Pombeiro A.J.L.* // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 265. P. 74. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.01.013
- 33. *Jaiswal V., Gupta S.R., Rastogi R.B. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2015 V. 3. № 9. P. 5092. https://doi.org/10.1039/c4ta05663a
- 34. *Rastogi R.B., Maurya J.L., Jaiswal V.* // Tribol. Trans. 2013 V. 56. P. 592. https://doi.org/10.1080/10402004.2012.748115
- 35. Wan Y., Liu W.M., Xue Q. // Lubr. Sci. 1995. V. 7. P. 187. https://doi.org/10.1002/ls.3010070208
- Rastogi R.B., Maurya J.L., Jaiswal V. // Wear. 2013.
 V. 297. P. 849. https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.10.003
- 37. *Коган В.А., Луков В.В. //* Коорд. хим. 1997. Т. 23. № 1. С. 13 (*Kogan V.A., Lukov V.V. //* Russ. J. Coord. Chem. 1997. V. 23. № 1. P. 18).
- 38. Попов Л.Д., Туполова Ю.П., Левченков С.И. и др. // Коорд. химия. 2007. Т. 33. № 3. С. 216 (*Popov L.D., Tupolova Y.P., Levchenkov S.I. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2007. V. 33. P. 208). https://doi.org/10.1134/S1070328407030098
- 39. *Tupolova, Y.P., Popov, L.D., Lukov, V.V. et al.* // Anorg. Allg. Chem. 2009. V. 635. № 3. P. 530. https://doi.org/10.1002/zaac.200801299
- 40. Луков В.В., Щербаков И.Н., Левченков С.И. и др. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 3. С. 131 (Lukov V.V., Shcherbakov I.N., Levchenkov S.I. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 163). https://doi.org/10.1134/s0132344x1903006x

- Zhang K., Guo F.S., Wang Y.Y. // Inorg. Chem. Commun. 2017. V. 76. P. 95. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2017.01.005
- 42. Le Guennic B., Petit S., Chastanet G. et al. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 572. https://doi.org/10.1021/ic701758x
- Gautier-Luneau I., Phanon D., Duboc C. et al. // Dalton Trans. 2005. P. 3795. https://doi.org/10.1039/b506934c
- Rigamonti L., Cinti A., Forni A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. P. 3633. https://doi.org/10.1002/ejic.200800372
- 45. Anwar M.U., Thompson L.K., Dawe L.N. // Dalton Trans. 2011. V. 40. P. 1437. https://doi.org/10.1039/c0dt01606c
- Köhn R.D., Laudo L.T., Pan Z. et al. // Dalton Trans. 2009. P. 4556. https://doi.org/10.1039/b819268e
- 47. *Гусев А.Н.*, *Брага Е.В.*, *Крюкова М.А. и др.* // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 4. С. 232 (*Gusev A.N.*, *Braga E.V.*, *Kryukova M.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 251). https://doi.org/10.1134/S107032842004003X
- 48. *Utochnikova V.V., Kovalenko A.D., Burlov A.S. et al.* // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 28. P. 12660. https://doi.org/10.1039/c5dt01161b
- Kovalenko A.D., Bushmarinov I.S., Burlov A.S. et al. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 4524. https://doi.org/10.1039/c7dt04387b
- 50. Kovalenko A.D., Rublev P.O., Tcelykh L.O. et al. // Chem. Mater. 2019. V. 31. P.759. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03675
- 51. Попов Л.Д., Ткачев В.В., Туполова Ю.П. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 7. С. 912 (*Popov L.D.*, Tkachev V.V., Tupolova Y.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 7. P. 893). https://doi.org/10.1134/S003602361707018X
- 52. Левченков С.И., Попов Л.Д., Щербаков И.Н. и др. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 5. С. 802 (Levchenkov S.I., Popov L.D., Scherbakov I.N. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. № 5. Р. 1064). https://doi.org/10.1134/S1070363216050133
- 53. Попов Л.Д., Туполова Ю.П., Левченков С.И. и др. // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85. № 8. С. 1347 (*Popov L.D., Tupolova Yu.P., Levchenkov S.I. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. № 8. Р. 1902). https://doi.org/10.1134/S1070363215080186
- 54. Попов Л.Д., Морозов А.Н., Распопова Е.А. и др. // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85. № 1. С. 135 (*Popov L.D., Morozov A.N., Raspopova E.A. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. № 1. Р. 126). https://doi.org/10.1134/S1070363215010223
- 55. Попов Л.Д., Левченков С.И., Щербаков И.Н. и др. // Коорд. химия. 2013. Т. 39. № 5. С. 259 (Popov L.D., Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2013. V. 39. № 5. Р. 367). https://doi.org/10.1134/S107032841304009X
- 56. Попов Л.Д., Распопова Е.А., Морозов А.Н. и др. // Коорд. химия. 2014. Т. 40. № 11. С. 668 (*Popov L.D., Raspopova E.A., Morozov A.N. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40. № 11. P. 806). https://doi.org/10.1134/S1070328414110050
- 57. Попов Л.Д., Щербаков И.Н., Левченков С.И. и др. // Коорд. химия. 2011. Т. 37. № 7. С. 483 (Popov L.D., Shcherbakov I.N., Levchenkov S.I. et al. // Russ. J. Co-

- ord. Chem. 2011. V. 37. P. 483). https://doi.org/10.1134/S1070328411060078
- 58. *Коган В.А., Зеленцов В.В., Гэрбэлэу Н.В. и др. //* Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 11. С. 2831.
- Nagano R., Kiroshita H., Hirakawa A. // Chem. Pharm. Bull. 1964. V. 12. P. 1198. https://doi.org/10.1248/cpb.12.1198
- 60. *Aggarwal R.C. Bahadur A.* // Indian J. Chem. 1969. V. 7. № 10. P. 1038.
- 61. *El Sayed L., Iskander M.F.* // J. Inorg. Nuc. Chem. 1971. V. 33. P. 435. https://doi.org/10.1016/0022-1902(71)80386-x
- 62. Iskander M.F., Zayan S.E., Khalifa M.A., El-Sayed L. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1974. V. 36. № 3. P. 551. https://doi.org/10.1016/0022-1902(74)80112-0
- 63. *Narang K.K., Aggarwal A.* // Trans. Met. Chem. 1977. V. 2. № 1. P. 29. https://doi.org/10.1007/bf01402673
- 64. Гогошвили П.В. Каркарашвили М.В. Каландарашвили Д.З. // Журн. неорган. химии. 1969. Т. 14. № 6. С. 1516.
- 65. Rastogi D.K., Pachauri P.C., Rana V.B. et al. // Acta Chim. Acad. Sci. Hungar. 1977. V. 95. № 2–3. P. 223.
- 66. *Iskander M.F., El-Sayed L., Saddeck S. et al.* // Trans. Met. Chem. 1980. V. 5. № 1. P. 168. https://doi.org/10.1007/bf01396903
- 67. Zou L.F., Yang X.Y., Wang D.X. et al. // Asian J. Chem. 2012. V. 24. P. 2909.
- 68. *Biradar N.S.*, *Mahale V.B.*, *Havinale B.R.* // Curr. Sci. 1976. V. 45. № 1. P. 6. https://www.jstor.org/stable/24215120.
- 69. *Jahagirdar J.A.*, *Patil B.G.*, *Havinale B.R.* // Indian J. Chem. A. 1991. V. 30. № 5. P. 471. http://nopr.nis-cair.res.in/handle/123456789/41894.
- 70. *Syamal A. Gurta B.K.* // Rev. Roum. Chim. 1982. V. 45. № 8. P. 927.
- 71. *Issa R.M.*, *El-Shazly M.F.*, *Iskander M.F. et al.* // Anorg. Allg. Chem. 1967. V. 354. № 1–2. P. 90. https://doi.org/10.1002/zaac.19673540118
- 72. Aruffo A.A., Murphy T.B., Johnson D.K. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1982. V. 67. № 4. P. L25. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)85021-5
- 73. Aruffo A.A., Murphy T.B., Johnson D.K. et al. // Acta Crystallogr. C. 1984. V. 40. № 7. P. 1164. https://doi.org/10.1107/s0108270184007198
- 74. Левченков С.И., Щербаков И.Н., Луков В.В., Коган В.А. // Коорд. химия. 1997. Т. 23. № 4. С. 293 (Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N., Lukov V.V., Kogan V.A. // Russ. J. Coord. Chem. 1997. V. 23. № 4. P. 271).
- 75. Левченков С.И., Луков В.В., Коган В.А. // Коорд. химия. 1997. Т. 23. № 5. С. 380 (*Levchenkov S.I.*, *Lukov V.V.*, *Kogan V.A.* // Russ. J. Coord. Chem. 1997. V. 23. № 5. Р. 349).
- 76. Луков В.В., Левченков С.И., Щербаков И.Н., Коган В.А. // Коорд. химия. 1997. Т. 23. № 7. С. 544 (Lukov V.V., Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N., Kogan V.A. // Russ. J. Coord. Chem. 1997. V. 23. № 7. P. 507).
- 77. *Biradar N.S.*, *Havinale B.R.* // Inorg. Chim. Acta. 1976. V. 17. P. 157. https://doi.org/10.1016/s0020-1693(00)81975-1
- 78. *Koh L.L., Kon O.L., Loh K.W. et al.* // J. Inorg. Biochem. 1998. V. 72. P. 155. https://doi.org/10.1016/s0162-0134(98)10075-2

- 79. *Syamal A., Kale K.S.* // Indian J. Chem. A. 1978. V. 16. № 1. P. 46.
- 80. *Rastogi D.K., Dua S.K., Sahni S.K.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1980. V. 42. № 3. P. 323. https://doi.org/10.1016/0022-1902(80)80002-9
- 81. *Rastogi D.K., Sahni S.K., Rana V.B. et al.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1979. V. 41. № 1. P. 21. https://doi.org/10.1016/0022-1902(79)80386-3
- 82. *Rastogi D.K., Sahni S.K., Rana V.B. et al.* // J. Coord. Chem. 1978. V. 8. № 2. P. 97. https://doi.org/10.1080/00958977808073078
- 83. *Туполова Ю.П., Луков В.В., Коган В.А. и др.* // Коорд. химия. 2007. Т. 33. № 4. С. 310 (*Tupolova Yu.P., Lukov V.V., Kogan V.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2007. V. 33. № 4. P. 301). https://doi.org/10.1134/s1070328407040112
- 84. *Луков В.В., Кныш А.А. Любченко и др. /* | Koopд. химия. 2002. Т. 28. № 12. С. 934 (*Lukov V.V., Knysh A.A., Lyubchenko S.N. et al. /* | Russ. J. Coord. Chem. 2002. V. 28. № 12. P. 874). https://doi.org/10.1023/A:1021642530810
- 85. Луков В.В., Туполова Ю.П., Коган В.А. и др. // Коорд. химия. 2003. V. 29. № 5. Р. 359 (*Lukov V.V., Tupolova Yu.P., Kogan V.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2003. V. 29. № 5. Р. 335). https://doi.org/10.1023/a:1023675801876
- Repich H.H., Orysyk S.I., Orysyk V.V. et al. // J. Mol. Struct. 2017. V. 1146. P. 222. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.05.140
- 87. *Alagesan M., Bhuvanesh N.S.P., Dharmaraj N.* // Eur. J. Med. Chem. 2014. V. 78. P. 281. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.03.043
- 88. Попов Л.Д., Туполова Ю.П., Левченков С.И. и др. // Коорд. химия. 2007. Т. 33. № 3. С. 216 (*Popov L.D., Tupolova Y.P., Levchenkov S.I. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2007. V. 33. № 3. P. 208). https://doi.org/10.1134/s1070328407030098
- 89. Попов Л.Д., Левченков С.И., Щербаков И.Н. и др. // Журн. общ. химии. 2010. Т. 80. № 3. С. 471 (*Popov L.D., Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2010. V. 80. № 3. P. 493). https://doi.org/10.1134/S1070363210030217
- 90. *Бурлов А.С., Гарновский А.Д., Алексеенко В.А. и др.* // Коорд. химия. 1992. Т. 18. № 8. С. 859.
- 91. Левченков С.И., Луков В.В., Коган В.А., Анимимова Б.А. // Коорд. химия. 1997. Т. 23. № 3. С. 178 (Levchenkov S.I., Lukov V.V., Kogan V.A., Anisimova B.A. // Russ. J. Coord. Chem. 1997. V. 23. № 3. Р. 163).
- 92. Луков В.В., Коган В.А., Епифанцев А.П. и др. // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. № 5. С. 1336.
- 93. Луков В.В., Коган В.А., Богатырева Е.В. и др. // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 10. С. 2554.
- 94. *Dash S. P., Pasayat S., Bhakat S. et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 24. P. 14096. https://doi.org/10.1021/ic401866x
- Mishra M., Tiwari K., Singh A. K. et al. // Polyhedron. 2014. V. 77. P. 57. https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.04.003
- 96. Sutradhar M., Mukherjee G., Drew M.G.B. et al. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. № 13. P. 5150. https://doi.org/10.1021/ic051120g
- 97. *Dinda R.*, *Ghosh S.*, *Falvello L.R. et al.* // Polyhedron. 2006. V. 25. № 12. P. 2375. https://doi.org/10.1016/j.poly.2006.02.002

- 98. *Rao S.N.*, *Munshi K.N.*, *Rao N.N.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 1999. V. 145. № 1–2. P. 203. https://doi.org/10.1016/s1381-1169(99)00023-0
- 99. *Rao S.N.*, *Munshi K.N.*, *Rao N.N. et al.* // Polyhedron. 1999. V. 18. № 19. P. 2491. https://doi.org/10.1016/s0277-5387(99)00139-4
- 100. *Ming La, Pan-Pan Wang, Ling-Wei Xue //* Inorg. Nano-Met. Chem. 2020. V. 50. P. 151. https://doi.org/10.1080/24701556.2019.1694038
- Song-Zhu Lin, Ruo-Kun Jia, Yan-Lin Yuan et al. // Acta Crystallogr. E. 2009. V. 65. Pt. 11. P. m1422. https://doi.org/10.1107/S1600536809042810
- 102. Li P., Li D., Shi X. // Acta Crystallogr. E. 2009. V. 65. Pt. 7. P. m738. https://doi.org/10.1107/S1600536809020546
- 103. *Dong Yan Xu, Ying Liu, Ming Li Liu et al.* // Acta Crystallogr. E. 2006. V. 62. № 4. P. m671. https://doi.org/10.1107/S1600536806006696
- 104. *Zhao S.*, *Li L.*, *Liu X. et al.* // Acta Crystallogr. E. 2012. V. 68. № 9. P. m1216. https://doi.org/10.1107/S1600536812036100
- Sutradhar M., Rajeshwari, Barman T.R. et al. // J. Inorg. Biochem. 2017. V. 175. P. 267. https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2017.07.034
- 106. *Liu H.*, *Lu Z.*, *Niu D.* // Coord. Chem. 2008. V. 61. № 24. P. 4040. https://doi.org/10.1080/00958970802213476
- 107. *Borbone F., Caruso U., Concilio S. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. V. 2016. № 6. P. 818. https://doi.org/10.1002/ejic.201501132
- 108. Borbone M.A.F., Caruso U., Causà M. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2014. V. 2014. № 34. P. 5916. https://doi.org/10.1002/ejic.201402717
- 109. *Xue L.W., Zhang H.J., Wang P.P.* // Acta Chim. Slovenica. 2019. V. 66. № 1. P. 190. https://doi.org/10.17344/acsi.2018.4773
- 110. Ling-Wei Xue, Hui-Jie Zhang, Pan-Pan Wang // Acta Chim. Slovenica. 2019. V. 66. P. 190.
- 111. *Wu Y., Shi H.M., Jia B. et al.* // Acta Crystallogr. E. 2006. V. 62. № 3 P. m648–m649. https://doi.org/10.1107/S160053680600657X
- 112. *Xiao-Hua Chen, Qiong-Jie Wu, Zhi-Yu Liang et al.* // Acta Crystallogr. C. 2009. V. 65. P. m190. https://doi.org/10.1107/S0108270109011263
- 113. *Jin-Shang Huang, Ming-Tian Li* // Acta Crystallogr. E. 2007. V. 63. P. m2170. https://doi.org/10.1107/S1600536807024944
- 114. Zhong-Qiu Hu, Shao-Min Shi, Hong-Wu He et al. // Wuji Huaxue Xuebao (Chin.) (Chin. J. Inorg. Chem.) 2007. V. 23. P. 323.
- 115. *Huang J.S., Li M.T.* // Acta Crystallogr. E. 2007. V. 63. № 8. P. m2170. https://doi.org/10.1107/S1600536807024944
- 116. *Yu Z.X.*, *Qi J.S.*, *Liang K.Z. et al.* // Acta Crystallogr. E. 2006. V. 62. № 12. P. m3284. https://doi.org/10.1107/S1600536806046745
- 117. *Hu Z.Q.*, *Li W.H.*, *Ding Y. et al.* // Acta Crystallogr. E. 2005. V. 61. № 12. P. m2526. https://doi.org/10.1107/S1600536805035701
- 118. *Kara N.K.*, *Singha M.K.*, *Lalb R.A.* // Arabian J. Chem. 2017. V. 10. № 1. P. S76.
- 119. *Suganthy P.K., Prabhu R.N., Sridevi V.S.* // Polyhedron. 2015. V. 88. P. 57. https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.12.016

- 120. *Li-Hang Wang, Xiao-Yang Qiu et al.* // J. Coord. Chem. 2019. V. 72. № 5–7. P. 962. https://doi.org/10.1080/00958972.2019.1590561
- 121. Zhang S.P., Wei Y., Shao S.C. // Acta Crystallogr. E. 2010. V. 66. № 12. m1635. https://doi.org/10.1107/S1600536810047719
- 122. *Hatefi M., Sheikhshoaie I., Moghadam M. et al.* // Acta Crystallogr. E. 2010. V. 66. № 7. P. m726. https://doi.org/10.1107/S1600536810019902
- 123. Zhang K., Guo F.S., Wang Y.Y. // Inorg. Chem. Commun. 2017. V. 76. P. 95. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2017.01.005
- 124. *Costes J.P., Duhayon C., Vendier L.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 4. P. 2181. https://doi.org/10.1021/ic4027283
- 125. Sutradhar M., Martins L.M.D.R.S., Guedes da Silva M.F.C. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. P. 3959. https://doi.org/10.1002/ejic.201500440
- 126. Sutradhar M., Alegria E.C.B.A., Mahmudov K.T. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 8079. https://doi.org/10.1039/c5ra25774c
- Kumar M., Roy S., Md. Faizi S.H., Kumar S. et al. // J. Mol. Struct. 2017. V. 1128. P. 195. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.08.004
- 128. Бурлов А.С., Зайченко С.Б., Попов Л.Д. и др. // Журн. общ. химии. 2019. Т. 89. № 4. С. 597 (Burlov A.S., Zaichenko S.B., Popov L.D. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. № 4. Р. 727). https://doi.org/10.1134/S1070363219040157
- 129. *Schleife F., Rodenstein A., Kirmse R. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2011. V. 374. № 1. P. 521. https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.02.064
- 130. *Paolucci G., Sielluto S., Sitran S. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 1992. V. 193. № 1. P. 57. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)83797-4
- 131. *Koziol A.E., Palenik R.C., Palenik G.J., Wester D.W.* // Inorg. Chim. Acta. 2006. V. 359. № 8. P. 259. https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.01.042
- 132. Данилеску О., Булхак И., Шова С. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 12. С. 758 (Danilescu O., Bulhac I., Shova S. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 12. P. 838). https://doi.org/10.1134/S1070328420090018
- 133. *Robson R.* // Austr. J. Chem. 1970. V. 23. № 11. P. 2217. https://doi.org/10.1071/CH9702217c
- 134. *Tamboura F.B., Diouf O., Barry A.H. et al.* // Polyhedron. 2012. V. 43. № 1. P. 97. https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.06.025
- 135. Beloborodov S.S., Levchenkov S.I., Popov L.D. et al. // Mendeleev Commun. 2014. V. 24. N 4. P. 219. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2014.06.010
- 136. Попов Л.Д., Морозов А.Н., Щербаков И.Н. и др. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 7. С. 697 (*Popov L.D.*, *Morozov A.N.*, *Shcherbakov I.N. et al.* // Russ. Chem. Rev. 2009. V. 78. № 7. P. 643). https://doi.org/10.1070/RC2009v078n07ABEH003890
- 137. *Lukov V.V., Tsaturyan A.A., Tupolova Yu.P. et al.* // Mendeleev Comm. 2019. V. 29. № 1. P. 43. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.01.013
- 138. Левченков С.И., Попов Л.Д., Щербаков И.Н. и др. // Коорд. химия. 2013. Т. 39. № 7. С. 393 (Levchenkov S.I., Popov L.D., Shcherbakov I.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2013. V. 39. № 7. P. 493). https://doi.org/10.1134/S107032841307004X