

УДК 54-386:(546.97+547.496.3)

В.В. Бонь, С.І. Орисик, В.І. Пехньо

**ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ НОВИХ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК Rh (III)
З 2-(2-ГІДРОКСИБЕНЗОІЛ)-N-МЕТИЛГІДРАЗИНКАРБОТІОАМІДОМ**

Синтезовано та спектрально охарактеризовано нові комплексні сполуки родію (III) з амбідентним органічним лігандом 2-(2-гідроксibenзоїл)-N-метилгідразинкарботіоамідом (H₄L). Встановлено вплив умов синтезу на спосіб координації органічного реагенту: в кислому середовищі ліганд координований до центрального йона родію тридентатно-циклічно в тійній формі; при підвищенні рН (>5) відбувається внутрішньомолекулярне перегрупування в органічній молекулі з утворенням триазольного кільця і бідентатно-циклічною координацією трьох молекул новоутвореного ліганду.

В науковому плані інтерес до (-NH-NH-C(=S)-NH-) вмісних лігандних систем зумовлений наявністю в складі їх молекул ряду нуклеофільних центрів та функціональних груп, геометрія розташування яких та електронна конфігурація металу-комплексоутворювача дають можливість синтезувати цілий ряд нових моно-, бі- або поліядерних комплексів з різноманітним способом координації лігандів.

У практичному аспекті гетероциклічні тіоні викликають значний інтерес, оскільки імітують цистеїн у металоензимах, для них характерна електронна та структурна будова, подібна активним центрам в "correr blue" протеїнах [1, 2]. Крім того, в комплексах з металами вони проявляють широкий спектр біологічної активності — протипухлинної [3], антиметастатичної [4], антибактеріальної [5] та противірусної [6].

2-(2-Гідроксibenзоїл)-N-метилгідразинкарботіоамід (H₄L) — амбідентний органічний ліганд із стерично вигідним для комплексоутворення роз-

міщенням гетероатомів, тому з йонами металів може утворювати комплекси, в яких N-, O-, S-атоми беруть участь у донорно-акцепторній взаємодії. Для нього, як і для більшості амідо- та тіовмісних сполук, характерна амідо-імідольна (I-II) та тіоніольна (I, III-IV) таутомерія (схема 1). При цьому взаємодія з йонами металів забезпечує координацію тільки однієї з наведених таутомерних форм.

До складу H₄L входять як "м'які" (S, N) згідно з принципом ЖМКО, так і "жорсткі" (O) донорні центри, що дає можливість утворювати координаційні зв'язки з основами різної "жорсткості" [7]. У зв'язку з цим оптимальним об'єктом для дослідження комплексоутворення з H₄L може стати Rh (III), який згідно з ЖМКО є представником основ середньої "жорсткості". Однак виконані нами дослідження свідчать про важливу роль у формуванні різнотипних комплексів умов синтезу.

Відомо, що в солянокислих і хлоридних водних розчинах родій присутній у формі хлороаквакомплексів, в яких проявляє ступінь окиснення +3.

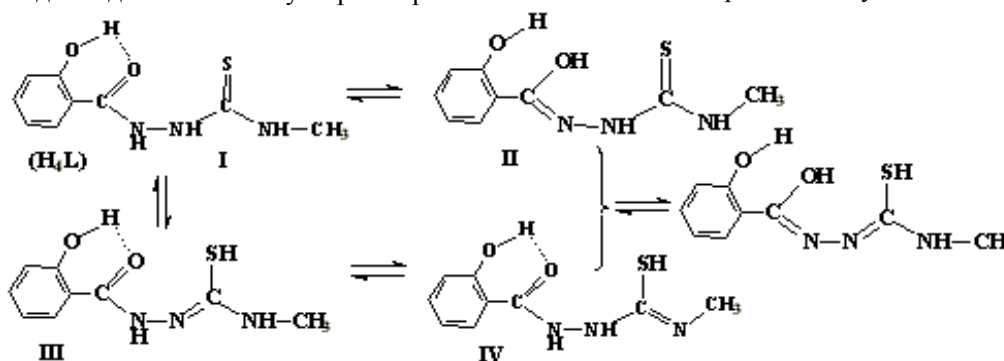


Схема 1.

При кімнатній температурі та нагріванні вони підлягають реакції акваатації та гідролізу. При цьому гідролітичні процеси не супроводжуються зміною ступеня окиснення металу. Відбувається утворення різних аквахлорокомплексів складу $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{6-n}]^{n-3}$ та $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}\text{Cl}_n]^{n-3}$ ($0 < n < 6$), кожен з яких може по-різному вступати у взаємодію з молекулами лігандів, що приводить до утворення різного складу, будови та властивостей сполук. Тому інформація про стан родію в умовах синтезу є ключовим питанням при вивченні його комплексоутворення з лігандними системами [8].

При взаємодії етанольних розчинів RhCl_3 з H_4L ($M:L=1:2$) у кислому середовищі (рН 3) виділено катіонний комплекс родію (III) валового складу $[\text{Rh}(\text{H}_3\text{L})_2]\text{Cl}$.

У низькочастотній області ЕСП комплексу присутні три плечеподібні смуги поглинання, дві з яких при 24300, 26200 cm^{-1} (рис. 1) характеризують електронні переходи в йоні Rh^{3+} відповідно ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$, а третя при 28000 cm^{-1} відповідає внутрішньолігандному переходу $n \rightarrow \pi^*$ C=S-групи [9]. Інші смуги поглинання при 30200 та 31500 cm^{-1} обумовлені переходами з переносом заряду S \rightarrow Rh, N \rightarrow Rh та внутрішньолігандними $n \rightarrow \pi^*$ -переходами C=O-групи [10].

Слід відмітити, що в ЕСП індивідуального ліганду H_4L не відмічено смуги поглинання, обумовленої внутрішньолігандним $n \rightarrow \pi^*$ -переходом C=S-групи. Однак уширена смуга поглинання з максимумом при 32700 cm^{-1} характеризує домінуючий, чітко виражений акцепторний ефект карбонільної C=O-групи, внаслідок якого ефект C=S-групи, розміщеної в одній площині з C=O, повністю нівелюється. Імовірно, що появу внутрішньолігандного $n \rightarrow \pi^*$ -переходу C=S-групи в спектрі комплексу при 28000 cm^{-1} зумовлено розміщенням функціональної групи C=S (внаслідок координації до металу) в протилежній площині відносно C=O-групи в молекулі комплексу. А смуга поглинання $n \rightarrow \pi^*$ -переходу в C=O внаслідок комплексоутворення зазнає bathochromic зміщення на 1400 cm^{-1} [11]. Такий характер високочастотної області спектру комплексу зумовлений координацією ліганду до металу та появою відповідних хромофор [Rh-S], [Rh-N] та [Rh-O]. Таким чином, зафіксовані смуги поглинання комплексу характерні для сполук Rh (III) з псевдооктаедричною будовою координаційного вузла [12]. Дані спектрів опосередковано свідчать про координацію молекул ліганду до Rh (III) атомами кисню OH-груп, азоту та сірки тіоамідної групи. У слаболужному середовищі (рН 9) при три-

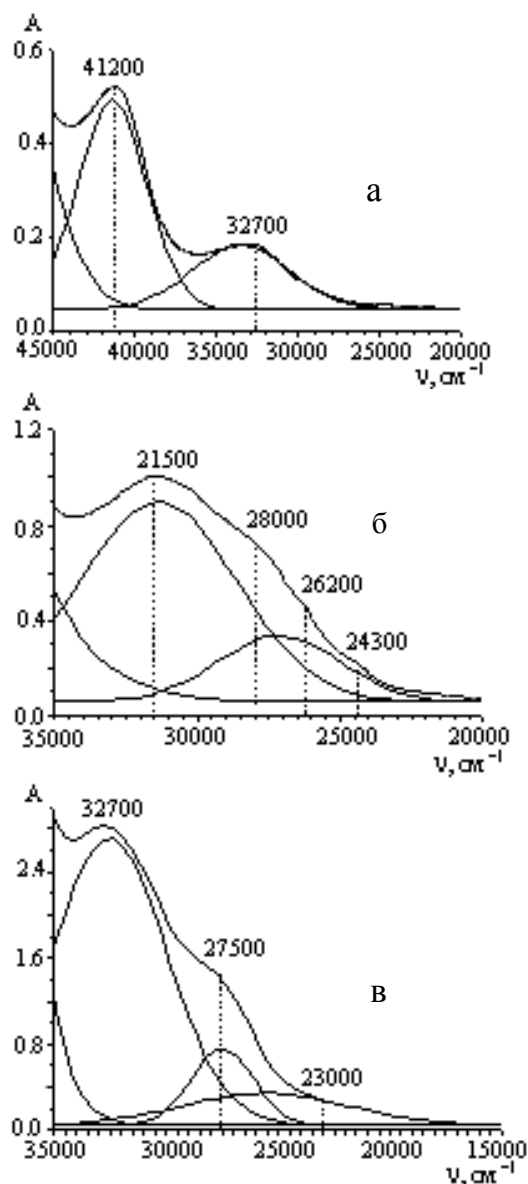


Рис. 1. Електронні спектри поглинання ліганду та комплексів Rh(II) на його основі: а — H_4L ; б — $[\text{Rh}(\text{H}_3\text{L})_2]\text{Cl}$; в — $[\text{RhL}'_3]$.

валому нагріванні розчинів вихідних реагентів ($M:L=1:3$) відбувається молекулярне перегрупування H_4L з утворенням триазольного кільця. Встановлено, що перетворення H_4L в триазол проходить вже при рН>5. При цьому виділено комплекс складу $[\text{RhL}'_3]$.

В ЕСП даного комплексу слабовиражена смуга поглинання $d-d$ -переходу в йоні Rh^{3+} розміщена при 23000 cm^{-1} . Наступні дві смуги поглинання відповідають тільній формі ліганду (хромофора [C-S] при 27500 cm^{-1}) та $n \rightarrow \pi^*$ -переходу новоутворених C=N-груп і хромофора [Rh-N] при 32700 cm^{-1}) (рис. 1) [13].

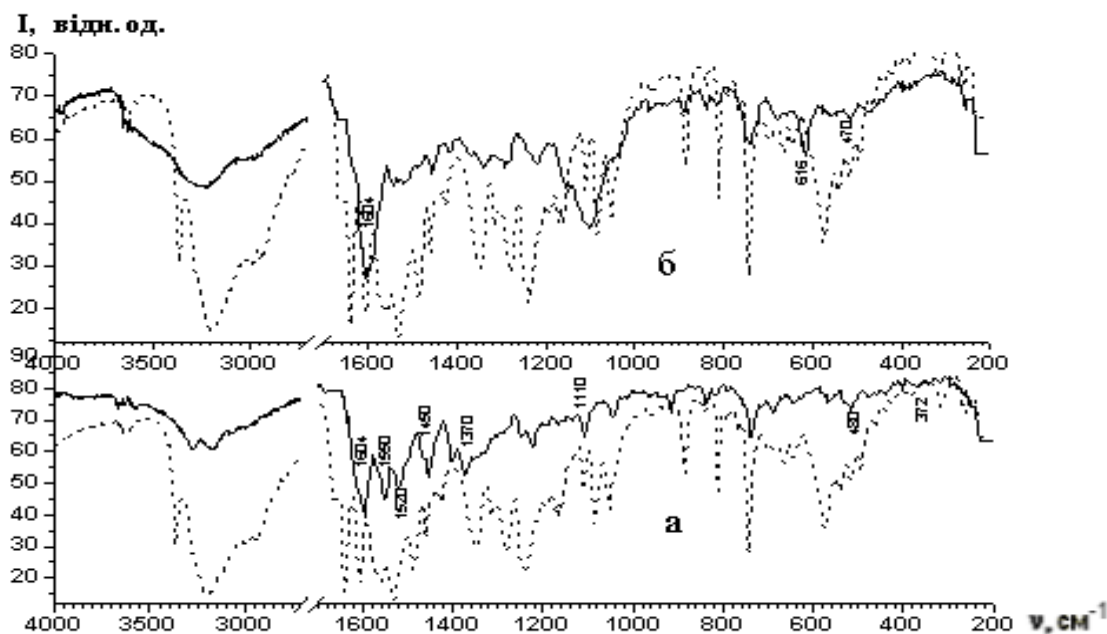


Рис. 2. ІЧ-спектри поглинання ліганду (H_4L) та комплексів Rh (III) на його основі: а — $[Rh(H_3L)_2]Cl$; б — $[RhL'_3]$.

Для встановлення структурних фрагментів, характеру координації ліганду та місця локалізації координаційного зв'язку в синтезованих комплексах проведено аналіз характеристичних смуг поглинання ІЧ-спектрів комплексів та індивідуально 2-(2-гідроксibenзоїл)-N-метилгідразинкарботіоаміду (рис. 2).

В ІЧ-спектрі H_4L інтенсивна смуга $\nu(C=O)$ розміщена при 1640 cm^{-1} з характерним для неї плечем при 1670 cm^{-1} (рис. 2, штрихпунктир). Коливання $\nu(N-H)$ проявляються у вигляді широкої смуги при 3200 cm^{-1} , що повністю відповідає положенню смуг "амід I" і валентних коливань зв'язаної NH-групи вторинних амідів [14]. Поглинання гідроксильної OH-групи проявляється в ІЧ-спектрі у вигляді тонкої, інтенсивної, гостро вираженої смуги при 3370 cm^{-1} . Асиметричні та симетричні валентні коливання CH_3 -групи зафіксовані у вигляді малоінтенсивних дублетних смуг поглинання при $3000, 2970-2950\text{ cm}^{-1}$. В діапазоні частот $1700-800\text{ cm}^{-1}$ проявилися (рис. 2) коливання зв'язків ($\nu_s\delta_{as}(NH) + \nu_s(NCS), \delta(N-C-N)$ і $\nu(C=S)$) [15—17]. При цьому смуги поглинання в області $1400-1300\text{ cm}^{-1}$ запропоновано віднести до тіоацетамідного фрагменту; $1200-1000\text{ cm}^{-1}$ — до коливань вторинних тіоамідів. У наведеному діапазоні частот ІЧ-спектрів смуги поглинання зазнають значних змін при комплексоутворенні. В синтезованому комплексі $[Rh(H_3L)_2]Cl$ смуги поглинання тіоамідного фрагменту зазнають наступних змін: $1560 \rightarrow 1550,$

$1530 \rightarrow 1520$ — $\Delta\nu(N-C-S-N) = 10\text{ cm}^{-1}$, $1350 \rightarrow 1370$ ($\Delta\nu = 20\text{ cm}^{-1}$); $1240 \rightarrow 1225\text{ cm}^{-1}$ ($\Delta\nu = 15\text{ cm}^{-1}$); $1085 \rightarrow 1105$ ($\Delta\nu = 20\text{ cm}^{-1}$); $810-740\text{ cm}^{-1}$ ($\Delta\nu = 70\text{ cm}^{-1}$). Крім того, в ІЧ-спектрі даного комплексу відсутня смуга поглинання $\nu(OH)$ гідроксильного фрагменту, що пов'язано з його депротонуванням і утворенням ковалентного зв'язку Rh-O. Перекривання смуг поглинання різних груп атомів перешкоджає відокремити в низькочастотній області спектру валентні коливання зв'язку Rh-O. В цій же області спектру присутні нові смуги поглинання при 480 і 365 cm^{-1} , що відповідають валентним коливанням зв'язків Rh←N та Rh←S відповідно [15—17]. Таким чином, на основі даних ЕСП та ІЧ-спектрів можна припустити, що в комплексній сполуці $[Rh(H_3L)_2]Cl$ реалізується координаційний вузол, в якому центральний атом родію знаходиться в псевдооктаедричному оточенні гетероатомів O-, N-, S- відповідно депротонованого гідроксильного та тіоамідного угруповань.

Як вже було зазначено вище, в лужному середовищі при рН 9 ліганд зазнає триазольного перегруповання (схема 2). Із загальних міркувань координацію його до Rh (III) можна передбачити бідентатно-циклічно атомом кисню депротонованої OH-групи та азометиновим азотом триазольного фрагменту з утворенням комплексу $[RhL'_3]$. Про таку координацію свідчать і дані ЕСП та ІЧ-спектрів. У високочастотній області, як і в попередньому випадку, відсутня смуга поглинання $\nu(OH)$, що

вказує на її депротонування з утворенням зв'язку Rh–O. Відсутня також і смуга поглинання C=O карбонільного фрагменту. Замість неї з'являється інтенсивна смуга при 1605 см^{-1} , яка відповідає валентним коливанням $\nu(\text{C}=\text{N})$ -групи. В низькочастотній області ІЧ-спектра присутня також нова дублетна смуга при $620\text{--}630\text{ см}^{-1}$, яка згідно з літературними даними обумовлена перетворенням $\text{C}=\text{S}$ в $(\text{C}-\text{S})^-$ -фрагмент [15]. Смугою поглинання, відповідну валентному коливанню зв'язку Rh–O, як і в ІЧ-спектрі комплексу $[\text{Rh}(\text{H}_3\text{L})_2]\text{Cl}$, з тієї ж причини важко ідентифікувати. В той же час коливання зв'язку $\text{Rh}\leftarrow\text{N}$ проявляється смугою поглинання при 470 см^{-1} .

Для вивчення складу та будови сполук у твердому стані широко застосовують метод рентгено-фотоелектронної спектроскопії (РФС). Положення спектральної лінії елемента дозволяє встановити не тільки його валентний стан, але і спосіб координації молекул ліганду, ближнє оточення центрального йона в координаційній сфері комплексу. Відомо, що в деяких випадках взаємодія солей Rh (III) з органічними системами може супроводжуватись відновленням його до двохвалентного стану [18]. Однак за даними РФС, в умовах синтезу, родій (III) не відновлюється. В комплексах родію $[\text{Rh}(\text{H}_3\text{L})_2]\text{Cl}$ та $[\text{RhL}'_3]$ значення $E_{\text{ЗВ}}\text{ Rh}3d_{5/2}$ складає 310.6 і 310.3 еВ , що відповідає його трьохвалентному стану (рис. 3). Різниця ($\Delta E_{\text{ЗВ}}\text{ Rh}3d_{5/2} = 0.3\text{ еВ}$) в значеннях $E_{\text{ЗВ}}\text{ Rh}3d_{5/2}$ для синтезованих комплексів обумовлена різним донорним оточенням центрального йона. Відомо, що ліганди, які

містять в своєму складі акцепторні угруповання атомів (F, NO_2 , C_2H_2 , CO, H_2O), відтягують електронну густину від центрального атома і таким чином сприяють збільшенню $E_{\text{ЗВ}}$ металу.

$[\text{Rh}(\text{H}_3\text{L})_2]\text{Cl}$ та $[\text{RhL}'_3]$ відрізняються не тільки координацією ліганду, але і його природою. У випадку $[\text{Rh}(\text{H}_3\text{L})_2]\text{Cl}$ у лігандній частині молекули наявне акцепторне карбонільне угруповання $\text{C}=\text{O}$, присутність якого може обумовити зростання $E_{\text{ЗВ}}$ металу до 1 еВ . Однак у координації воно скоріш за все участі не приймає, що обумовлює зростання $\Delta E_{\text{ЗВ}}\text{ Rh}3d_{5/2}$ тільки до 0.3 еВ порівняно до $[\text{RhL}'_3]$, в умовах синтезу якого проходить циклізація ліганду з утворенням триазольного кільця, внаслідок чого відбувається координація його до металу без участі $\text{C}=\text{O}$ -угруповання.

На основі даних РФС за значенням енергій зв'язку атомів у складі індивідуального та координованого ліганду можна опосередньо встановити донорні атоми ліганду, які приймають участь у координації до центрального йона. У випадку координації ліганду до центрального йона металу атомом азоту або сірки значення $E_{\text{ЗВ}}\text{ S}2p$ і $E_{\text{ЗВ}}\text{ N}1s$ зростає в порівнянні з таким для індивідуальної молекули ліганду, оскільки процес супроводжується зміщенням частини електронної густини атома-донора до центрального атома. Відома кореляція між значеннями $N1s$ і міжатомною відстанню $R(\text{M}-\text{N})$. Якщо ця відстань R перевищує суму ковалентних радіусів $\Sigma R_{\text{КОВ}}$ металу і атома азоту, то взаємодія $\text{M}-\text{N}$ слабка і значення буде близьке до відповідного для індивідуального ліганду [19–21].

При розкладанні РФС-лінії $N1s$ H_4L на компоненти отримано три значення $E_{\text{ЗВ}}\text{ N}1s$ — 400.1 , 400.6 і 401.2 еВ (з рівним співвідношенням вкладів), що відповідають трьом нееквівалентним станам атомів азоту в молекулі некоординованого ліганду. У досліджених комплексах $E_{\text{ЗВ}}$ максимумів компонент $N1s$ -лінії відносно $E_{\text{ЗВ}}$ некоординованого ліганду не змінюються, що свідчить про слабку донорно-акцепторну взаємодію між атомами азоту ліганду та центральним йоном металу (або суперпозицію компонент $N1s$ -лінії).

Енергії зв'язку $S2p$ -ліній некоординованого ліганду

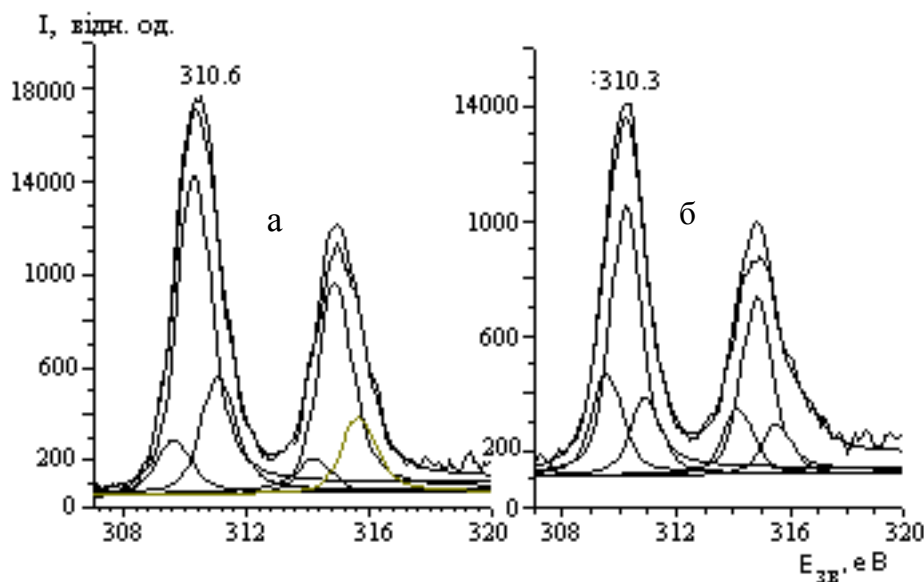
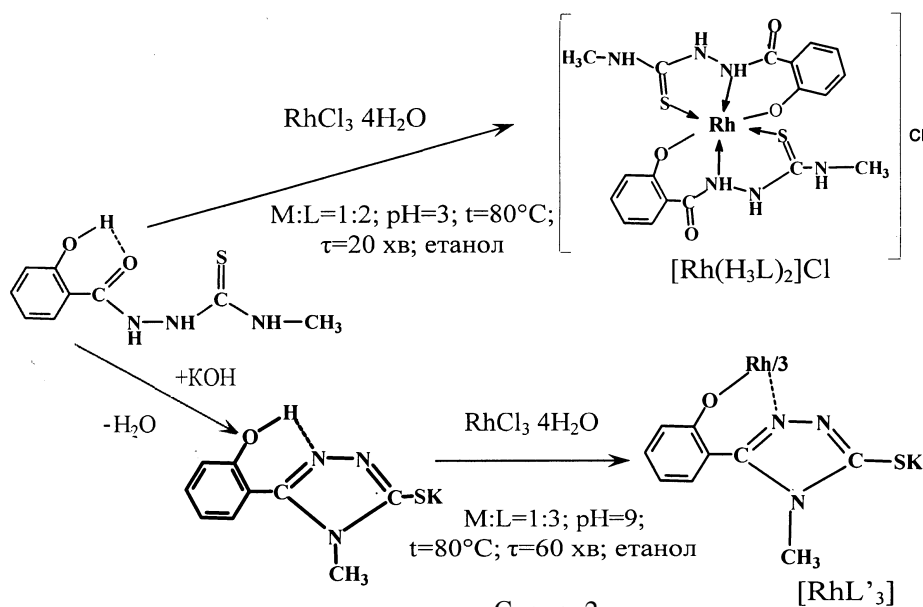


Рис. 3. РФС $\text{Rh}3d_{5/2}$ - та $\text{Rh}3d_{3/2}$ -ліній для комплексів родію: а — $[\text{Rh}(\text{H}_3\text{L})_2]\text{Cl}$; б — $[\text{RhL}'_3]$.



та комплексів $[\text{Rh}(\text{H}_3\text{L})_2]\text{Cl}$ і $[\text{RhL}'_3]$ відрізняються. Спостерігається зміщення максимуму $S2p$ -лінії у відповідних комплексах у бік більших енергій на 1.3 та 1.2 еВ відповідно. Це свідчить про наявність атома сірки в складі координаційних вузлів комплексів. Збільшення зміщення максимуму $S2p$ -лінії в спектрі комплексу $[\text{Rh}(\text{H}_3\text{L})_2]\text{Cl}$ відносно спектра індивідуального ліганду на $\Delta E_{\text{зв}} S2p = 1.3$ еВ можна пояснити внутрішньомолекулярним перегрупуванням у молекулі ліганду у відповідності до запропонованої будови комплексу за схемою 2.

Методом РФС доведено зовнішньо- та внутрішньосферне розміщення атомів хлору в кінцевих та місткових положеннях комплексів. Оскільки зовнішньосферні атоми хлору негативно заряджені, то їх енергія в координаційних сполуках $E_{\text{зв}} \text{Cl}2p \leq 198.4$ еВ. Усі внутрішньосферні атоми хлору комплексів, в яких метал не зв'язаний з сильним донорним атомом ліганду (наприклад PPh_3 або Pu), характеризуються значенням $E_{\text{зв}} \text{Cl}2p > 198.4$ еВ [20]. Тому значення $E_{\text{зв}} \text{Cl}2p$ 198.3 еВ для комплексу $[\text{Rh}(\text{H}_3\text{L})_2]\text{Cl}$ однозначно характеризує його зовнішньосферне розташування. У випадку $[\text{RhL}'_3]$ сигнал в області $E_{\text{зв}} \text{Cl}2p$ -рівня не зареєстровано, що свідчить про відсутність хлору в складі комплексу.

Таутомерну форму координованого ліганду та місце локалізації координаційного зв'язку в комплексах встановлено ЯМР ^1H спектроскопією.

У сильному полі спектру ЯМР ^1H 1-(2-гідроксибензоїл)-4-метилтіоісемікарбазиду зафіксовано дублетний сигнал протонів CH_3 -групи з хімічним зсувом 2.89 м.д. (таблиця). Сигнали чотирьох протонів ароматичної системи розміщені при 6.90–

7.90 м.д. Слабо виражений дублетний сигнал при 8.13 м.д. відповідає протону групи NH , який розміщений поряд з CH_3 -групою. Сигнали при 9.45 і 10.55 м.д. віднесені до NH -груп тіоамідного і амідного фрагментів відповідно. Протон OH -групи має найбільший час релаксації і спостерігається в спектрі при 11.95 м.д. [22, 23].

В ЯМР ^1H спектрі комплексу $[\text{Rh}(\text{H}_3\text{L})_2]\text{Cl}$ зафіксовано значний слабопольний зсув сигналів всіх протонів груп NH (таблиця), що обумовлено розміщенням їх у складі металоциклу. Відсутність у спектрі

комплексу сигналу протону OH свідчить про депротонування гідроксильної групи при координації ліганду до йона металу фенольним атомом кисню. В слабкому полі спектру комплексу $[\text{RhL}'_3]$ відсутні сигнали протонів NH -груп, що підтверджує факт триазольного перегрупування молекули ліганду в умовах синтезу.

Таким чином, в результаті взаємодії Rh (III) з 2-(2-гідроксибензоїл)- N -метилгідразинкарботіоамідом отримано комплексні сполуки складу $[\text{Rh}(\text{H}_3\text{L})_2]\text{Cl}$ та $[\text{RhL}'_3]$, в яких ліганд координований до центрального атома різними способами (схема 2). В комплексі катіонного типу $[\text{Rh}(\text{H}_3\text{L})_2]\text{Cl}$ реалізується типова хелатна координація ліганду з утворенням одночасно п'яти- та шестичленного

Дані ЯМР ^1H органічного реагенту та комплексів родію з ним

| Сполука | δ , м.д.; J , Hz |
|--|--|
| H_4L | 2.88 д (3H, $J=4.5$, CH_3); 6.93 м (2H, ArH); 7.45 т (1H, $J=7.65$, ArH); 7.85 д (1H, $J=7.2$, ArH); 8.13 д (1H, $J=4.5$, NH); 9.45 с (1H, NH); 10.55 с (1H, NH); 11.95 с (1H, OH) |
| $[\text{Rh}(\text{H}_3\text{L})_2]\text{Cl}$ | 2.96 д (3H, CH_3); 6.95 м (4H, ArH); 7.48 т (2H, ArH); 7.96 д (2H, $J=7.8$, ArH); 8.76 с (1H, NH); 10.89 с (1H, NH); 12.39 с (1H, NH) |
| $[\text{RhL}'_3]$ | 2.87 д (3H, $J=4.1$, CH_3); 6.69 м (1H, ArH); 7.06 т (1H, $J=8.1$ ArH); 7.97–8.06 м (2H, ArH) |

металоциклів. У слаболужному середовищі органічний реагент зазнає внутрішньомолекулярного перегрупування з утворенням триазольного кільця і при взаємодії з Rh (III) отримано комплекс $[RhL'_3]$, в якому реалізується бідентатно-циклічна координація трьох молекул ліганду.

Склад та будову комплексів встановлено методами елементного хімічного аналізу, ЕСП, ІЧ-, РФС-, та ЯМР 1H -спектроскопії. Особливістю ЕСП комплексів є наявність широкої смуги поглинання при 28000 cm^{-1} , що характеризує коливання $n \rightarrow \pi^*$ -переходу C=S-групи, вказуючи безпосередньо на розміщення її в протилежній площині відносно C=O при комплексоутворенні. Специфікою ІЧ-спектрів комплексів є наявність в $[RhL'_3]$ дублетної смуги поглинання при $620\text{--}630\text{ cm}^{-1}$, яка обумовлена перетворенням C=S у фрагмент $(C-S)^-$, що підтверджує перегрупування ліганду в триазол при комплексоутворенні. За даними РФС встановлено, що в досліджуваних комплексах атом родію знаходиться в трьохвалентному стані, з координацією тіосемікарбазону до центрального йона різними способами. Зсув максимуму S2p-лінії в спектрі комплексу $[RhL'_3]$ відносно спектра індивідуального ліганду на $\Delta E_{зв} S2p = 1.2\text{ eV}$ свідчить про триазольне перегрупування молекули ліганду при комплексоутворенні. Методом РФС показано наявність у комплексі $[Rh(H_3L)_2]Cl$ зовнішньосферного атома хлору.

РЕЗЮМЕ. Синтезовані і спектрально охарактеризовані нові комплексні сполучення родію (III) с амбидентним органічним лігандом 2-(2-гідроксибензоил)-N-метилгідрозинкарботіоамідом (H_4L). Установлено вплив умов синтезу на спосіб координації органічного реагента: в кислої середі ліганд координований к центральному іону родію тридентатно-циклічески в тионной формі; при $pH > 5$ происходит внутримолекулярная перегруппировка в органической молекуле с образованием триазольного кольца и бидентатно-циклической координацией трех молекул новообразованного лиганда.

SUMMARY. A new rhodium (III) complex compounds with ambident organic reagent have been synthesized and investigated by spectroscopic methods. It has been shown, that the synthesis conditions has a general effect on the molecular structure of the synthesized complexes. The tridentate coordination of the ligand molecules in the tionic tautomeric form take place in the acid medium. If the pH is greater than 5, the intramolecular regrouping is occurring. Under such conditions three molecules of the

newly synthesized organic compound are coordinate to the rhodium ion by bidentate way.

1. *Rodriguez-Arguelles M.C., Ferrari M.B., Fava G.G. et al. // J. Inorg. Biochem. -1995. -58. -P. 157—165.*
2. *Casas J.S., Garcia-Tasende M.S., Maichle-Mossmar C. et al. // Ibid. -1996. -62. -P. 41—45.*
3. *Quiroga A.G., Perez J.M., Montero E.I. et al. // J. Inorg. Biochem. -1999. -75. -P. 293—297.*
4. *French F.A., Blanz Jr. E.J. // J. Med. Chem. -1996. -9. -P. 585—589.*
5. *Dobek A.S., Klayman D.L., Dickson E.T. et al. // Anti-microb. Agents Chemother. -1980. -18. -P. 27—32.*
6. *Shipman Jr.C., Smith H., Drach J.C., Klayman D.L. // Antiviral Res. -1986. -6. -P. 197—203.*
7. *Пирсон П.Г. Жесткие и мягкие кислоты и основания // Успехи химии. -1971. -40, № 7. -С. 1259—1282.*
8. *Буслаева Т.М., Симонова С.А. // Координац. химия. -1999. -25, № 3. -С. 165—176.*
9. *Sahni S.K., Jain P.C., Rana V.B. // Indian J. Chem. -1979. -18. -P. 161—168.*
10. *Афзалетдинова Н.Г., Муринов Ю.Ш., Валямова Ф.Г., Васильева Е.В. // Журн. неорганич. химии. -1999. -44, № 2. -С. 226—232.*
11. *Рао Ч.Н.Р. Электронные спектры в химии. -М.: Мир, 1964.*
12. *Буслаева Т.М., Симонова С.А. // Координац. химия. -2000. -26, № 6. -С. 403—411.*
13. *Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987.*
14. *Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию / Пер. с англ. к.х.н. Ю.А. Пентина. -М.: Изд-во иностр. лит., 1961.*
15. *Pandey O.P., Sengupta S.K., Mishra M.K., Tripathi S.M. // Bioinorg. Chem. and Applications. -2003. -1. -P. 35—41.*
16. *Agarwal R.K., Prasad S. // Turk. J. Chem. -2005. -29. -P. 289—295.*
17. *Singh R.V., Fahmi N., Biyala M.K. // J. Iranian Chem. Soc. -2005. -№ 2. -P. 40—47.*
18. *Щукарев С.А., Лобанева О.А., Иванова М.А., Кононова М.А. // Вестн. ЛГУ. Сер. физ.-хим. -1961. -№ 10. -С. 152—155.*
19. *Нефедов В.И. // Координац. химия. -1975. -1, № 3. -С. 291—318.*
20. *Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. -М.: Химия, 1984.*
21. *Баринский Р.Л., Нефедов В.И. Рентгено-спектральное определение заряда атомов в молекулах. -М.: Мир, 1966.*
22. *Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований / Под ред. д.х.н. проф. Ю.А. Устынюка. -М.: Мир, 1992. -С. 307—329.*
23. *Breitmaier E., Voelter W. ^{13}C NMR Spectroscopy. Methods and applications in organic chemistry. 2nd ed. -Weinheim; New York: Verlag Chem., 1978. -P. 344.*