

УДК 54-386:546.302

**Т. В. Кокшарова**

Одесский национальный университет,  
кафедра неорганической химии и химической экологии,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина  
e-mail: tanya.koksharova@gmail.com

**ФУНКЦИИ АНИОНОВ В КООРДИНАЦИОННЫХ  
СОЕДИНЕНИЯХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Обзор. Рассмотрено влияние анионов на состав и свойства координационных соединений переходных металлов. Приведены примеры изменения состава образующихся комплексов при замене аниона: соотношения металл – нейтральный лиганд, состава внутренней сферы, направления темплатного синтеза.

Анионы могут определять наличие изомеров у комплексов с различными лигандами. Даны примеры конформационной, ионизационной изомерии, внутрисферной изомеризации связи.

Весьма чувствительным к замене аниона оказывается и характер координационного полиэдра. Приведены примеры координационных соединений, где изменение аниона вызывает изменение дентатности нейтральных лигандов и прочности их связи с металлом, координационного числа и геометрии внутренней сферы, организации молекулярных структур (строения сеток водородных связей и степени полимеризации, кристаллической упаковки).

Анионы существенно влияют на способ связывания молекул растворителя, магнитные и люминесцентные свойства комплексов, могут изменять окраску соединений, механизмы термолитиза.

Весьма заметно влияние анионов на возможные редокс-процессы, сопровождающие комплексообразование в некоторых случаях. Анионы в координационной сфере способны изменять ход каталитических и биохимических процессов, изменять пути взаимодействия ионов металлов с лекарственными веществами.

**Ключевые слова:** координационные соединения, переходные металлы, анионы.

Координационная химия анионов в прошлом не привлекала достаточного внимания исследователей, хотя анионы являются нуклеофильными, могут быть структурированными, биологически активными [1], что не позволяет игнорировать их значение. По мере того, как приходит осознание тех существенных ролей, которые анионы играют в биологии, медицине, катализе и окружающей среде, интерес к этой области постоянно возрастает. В обзоре [2] выделены как три наиболее важных аспекта влияния анионов на состав, строение и свойства комплексов следующие: 1) способность к образованию водородных связей и/или электростатическому взаимодействию, 2) возможность использования металлосодержащих лигандов как анионсвязывающих агентов, 3) направляющее действие на процессы самосборки.

Анионы солей переходных металлов, взятых для синтеза, играют довольно важную роль в формировании внутренней сферы образующихся комплексов. Особенно это касается координационных соединений, выделяемых в твердом виде. Однако в литературе совсем немного работ о роли ацидолигандов в образовании разнолигандных комплексов 3d-металлов.

Свойства и устойчивость разнолигандных комплексов в растворе, роль в их образовании природы центрального атома и степени его окисления, межлигандных взаимодействий, водородных связей, влияние среды освещены в монографии В. В. Лукачины [3].

#### Число координированных лигандов и темплатный синтез

В работе [4] на примере комплексов с 2,5-бис(4-пиридил)-1,3,4-оксадиазолом (4-бро) методом PCA показано, что при замене перхлорат-аниона на нитрат для кобальта(II) состав изменяется с  $[M(4\text{-бро})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (4\text{-бро})_2 \cdot (\text{ClO}_4) \cdot (\text{solvent})$  на  $\{[\text{Co}(4\text{-бро})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})_3\}_n$ , а структура переходит от мооядерной к полимерно-цепной.

Изучены комплексы лантанидов(III) с 4[N-(2'-гидрокси-1'-нафталиден)амино]антипиринсемикарбазоном (HNAAPS) и дифенилсульфоксидом (DPSO)  $\text{LnX}_3 \cdot n(\text{HNAAPS}) \cdot \text{DPSO}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$  или  $\text{Ho}$ ;  $\text{X} = \text{NO}_3$ ,  $n=1$ ,  $\text{X} = \text{NCS}$  или  $\text{ClO}_4$ ,  $n=2$ ) [5]. Из представленных формул комплексов видно, что для нитрат-аниона число координированных молекул семикарбазона меньше, чем для тиоцианат- и перхлорат-анионов. Это связано с большей дентатностью нитрат-аниона, который является двухвалентно связанным, тогда как тиоцианат монодентатно координирован через атом азота, а перхлорат вообще не входит в координационную сферу.

Анионы способны изменять направление темплатного синтеза. Так, изучение реакции шиффовых оснований, полученных из диамина (1,2-пропандиамин или 1,3-пропандиамин) и карбонильных соединений (2-ацетилпиридин или пиридин-2-карбоксальдегид) отдельно с перхлоратом и тиоцианатом никеля(II) показало, что перхлоратная соль дает бис-комплекс моноконденсированных тридентатных лигандов общей формулы  $[\text{NiL}_2](\text{ClO}_4)_2$  ( $\text{L} = \text{N}^1$ -(1-пиридин-2-ил-этилидин)-пропан-1,3-диамина;  $\text{N}^1$ -пиридин-2-илметил-пропан-1,3-диамина;  $\text{N}^1$ -(1-пиридин-2-ил-этилидин)-пропан-1,2-диамина) с искаженной октаэдрической геометрией, тогда как тиоцианатная соль приводит к образованию комплексов тетрадентатного шиффового основания  $[\text{NiL}](\text{SCN})_2$  ( $\text{L} = \text{N}, \text{N}'$ -бис-(1-пиридин-2-ил-этилидин)-пропан-1,3-диамина;  $\text{N}, \text{N}'$ -бис(пиридин-2-илметил)-пропан-1,3-диамина;  $\text{N}, \text{N}'$ -бис-(1-пиридин-2-ил-этилидин)-пропан-1,2-диамина). Образование различных комплексов авторы [6] объясняют тем, что анион модулирует темплатный эффект катиона.

#### Изомерия и координационные полиэдры

Анионы могут определять наличие изомеров у комплексов с различными лигандами. Так, внешнесферные анионы способны оказывать влияние на внутрисферную изомеризацию связи в пентаамминных комплексах кобальта(III) [7].

При взаимодействии с тиосемикарбазидом салицилата никеля(II) образуется комплекс грязно-зеленого цвета состава  $[\text{Ni}(\text{HTSC})_2](\text{HSal})_2$ , изоструктурный аналогу комплексу меди(II), построенный по катион-анионному типу, в котором атом металла координирован бидентатно-хелатно (N,S) двумя тиосемикарбазидными лигандами с образованием плоских пятичленных металлоциклов и близкой к квадратной конфигурацией атома металла (внутрихелатный угол  $88,66^\circ$ ) [8]. Для 5-сульфосалицилата никеля(II) взаимодействие с тиосемикарбазидом приводит к образованию двух изомеров, состав внутренней сферы у которых аналогичен составу комплекса с салицилатом. При соотношении исходных реагентов 1 : 2 бы-

стро выделяется соединение розового цвета с плоско-квадратным строением, а при соотношении 1 : 1 и длительном времени взаимодействия – зеленый комплекс с тетраэдрическим. Следовательно, замена салицилат-аниона на сульфосалицилат создает возможности конформационной изомерии тиосемикарбазидных комплексов никеля(II) [9].

А для семикарбазидных комплексов кобальта(II) использование бензоат-аниона приводит к проявлению ионизационной изомерии: при одинаковых составах 1 : 3 и 1 : 4 существуют голубые комплексы (КЧ 4)  $[\text{Co}(\text{Sem})_3(\text{Benz})](\text{Benz})$ ,  $[\text{Co}(\text{Sem})_4](\text{Benz})_2$  и розовые (КЧ 6)  $[\text{Co}(\text{Sem})_3](\text{Benz})_2$ ,  $[\text{Co}(\text{Sem})_4](\text{Benz})_2$  [10].

Прямым взаимодействием ацетата и ацетилацетоната празеодима(III) с тетра-15-краун-5-фталоцианином были синтезированы и спектрально охарактеризованы их комплексы и показано, что анион соли оказывает влияние на выход и строение продуктов реакции [11].

Благодаря неодинаковой склонности к координации анионы могут по-разному распределяться между внутренней и внешней сферами. Получены медные комплексы N-метил-N-((6-пивалоиламидо-2-пиридил)метил)-N-(2-пиридилэтил)амин (mrrpra)  $[\text{Cu}(\text{mrrpra})][\text{ClO}_4]_2$  с координационным узлом  $\text{CuN}_3\text{O}$  (два пиридила, алифатический амин и амидный кислород) и  $[\text{Cu}(\text{mrrpra})\text{Cl}_2]$  с узлом  $\text{CuN}_3\text{Cl}_2$  (два пиридила, алифатический амин и два хлорида) [12].

Комплексы кобальта(II) состава  $[\text{CoLX}_2]$ , где L - 5,11-диэтил-6,12-диметил-3,8-дистион-1,2,4,7,9,10-гексаазациклододека-1,4,6,10-тетраен либо 5,11-диэтил-6,12-диметил-3,8-дион-1,2,4,7,9,10-гексаазациклододека-1,4,6,10-тетраен, а X =  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$ , все являются высокоспиновыми и имеют магнитные моменты, соответствующие трем неспаренным электронам, однако для хлоро-, нитрато-, бром- и тиоцианато-комплексов КЧ 6 (октаэдрическая геометрия), а для сульфато-комплексов пятикоординационная тригонально-бипирамидальная [13].

Чувствительной к замене аниона оказывается и структура комплексов меди(II) с четырехдентатными NSNO пиридилтиоазофенол-лигандами: ион меди(II) имеет КЧ 5 (искаженная квадратная пирамида) при противоанионах  $\text{SCN}^-$  или  $\text{Cl}^-$ , которые связываются с ионом Cu(II), занимая экваториальную позицию, и КЧ 4, если противоионом является перхлорат, а комплекс катионный с плоско-квадратным строением [14].

Было установлено, что для тиосемикарбазидных комплексов меди(II) в зависимости от аниона происходит изменение координационных полиэдров для однотипных комплексов: плоский квадрат в  $[\text{Cu}(\text{HTSC})_2]\text{H}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  [15],  $[\text{Cu}(\text{HTSC})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]5\text{H}_2\text{O}$  [16],  $[\text{Cu}(\text{HTSC})_2](\text{NO}_3)_2$  [17] – квадратная пирамида в  $[\text{Cu}(\text{HTSC})_2\text{SO}_4]$  [18] – тетрагональная бипирамида в  $[\text{Cu}(\text{HTSC})_2](\text{H}_2\text{SSal})_2$  (сульфосалицилат) [19] – искаженный октаэдр в  $[\text{Cu}(\text{TSC})(\text{HTSC})(\text{HGG})]$  (глицилглицинат) [20].

### Дентатность лигандов и супрамолекулярные структуры

Для моноядерных комплексов цинка с тетрадентатным N-пиридил-донорным лигандом *цис-3,5-бис-[2-пиридиниленамин]-транс-гидроксициклогексаном* (DDOP) на примере анионов нитрата и трифлата ( $\text{CF}_3\text{SO}_4^-$ , OTf) состава  $[\text{Zn}(\text{DDOP})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$  и  $[\text{Zn}(\text{DDOP})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})](\text{OTf})$  показано [21], что природа аниона оказывает значительное влияние на расположение аксиальных лигандов и строение сеток водородных связей в твердом состоянии. К тому же указанные

комплексы отличаются друг от друга по способности связывать аминокислотные субстраты. Титриметрически с помощью изотермической калориметрии при физиологических значениях pH в водной среде показано, что аминокислоты преимущественно связываются с моноядерным трифлатом цинка по сравнению с соответствующим нитратным ансамблем.

При еще большей дентатности молекулярных лигандов влияние ацидолигандов может стать еще более специфическим. Для пентадентатного лиганда (1,7-бис(2-пиридилметил)-1,4,7-триазагептан, pydien) связанный анион (хлороили изотиоцианато) не влияет на геометрию шестикоординационных комплексов состава  $[\text{Mn}(\text{pydien})\text{Cl}](\text{ClO}_4)\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и  $[\text{Mn}(\text{pydien})\text{NCS}](\text{ClO}_4)$ , тогда как геометрия и сворачивание гексадентатного лиганда (1,10-бис(пиридилметил)-1,10-диаза-4,7-диоксадекан, pydado) зависят от природы связанного аниона. Комплекс  $[\text{Mn}(\text{pydado})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$  имеет форму одношапочной тригональной призмы, а комплекс  $[\text{Mn}(\text{pydado})\text{NCS}](\text{ClO}_4)$  можно описать как пентагональную бипирамиду с одной пиридилльной группой и тиоцианатным анионом в аксиальных позициях [22].

Влияние анионов на структуры  $\pi$ -комплексов меди(I) с 1-аллилоксибензотриазолом наблюдали авторы [23]. В тетрафтороборатном комплексе атом меди находится в окружении в виде тетраэдрически искаженной тригональной пирамиды, а в трифторацетатном – в искаженно-тетраэдрическом. При этом тетрафтороборатный комплекс содержит бесконечные цепи, тогда как трифторацетатный – центросимметричный димер, а уже димеры объединены в бесконечные двойные цепи. Сами цепи обязаны своим образованием мостиковой функции молекулы 1-аллилоксибензотриазола, а возможность атома металла связывать одновременно три таких молекулы открывается в результате замены ковалентно связанного трифторацетат-аниона на внешнесферный тетрафтороборат. В последнем случае в окружение центрального атома меди входят два атома азота двух молекул 1-аллилоксибензотриазола и C=C-связь третьей молекулы, тогда как для трифторацетатного комплекса задействован только один атом азота наряду с C=C-связью.

Варьирование противоионов (хлорид, нитрат, перхлорат) в комплексах кобальта(II) с 1,2-бис(4-пиридил)этан-N,N'-диоксидом (L)  $[\text{Co}(\mu\text{-L})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ,  $\{[\text{Co}_2(\mu\text{-L})(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4\}_n$  и  $\{[\text{Co}(\mu\text{-L})_{1,5}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{L})_{0,5}(\text{ClO}_4)_2\}_n$  приводит к образованию различных пористых супрамолекулярных структур [24].

Методом РСА показано [25], что для комплексов меди(II) с семикарбазоном 8-хинолинальдегида  $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  организация молекулярных структур существенно зависит от специфики ацидолиганда. Для нитратного соединения один нитрат-анион включен в состав внутренней сферы как бидентатный хелатный лиганд, а для хлоридного благодаря мостиковой функции одного координированного хлорид-аниона молекулярные тетрагонально-пирамидальные комплексы ассоциируются в димер.

Замена противоиона в гидротермальных реакциях 1,1'-(1,5-пентандиил) бис-1*H*-бензимидазола (pbbm) с солями кадмия приводит к выделению структурно отличающихся продуктов  $\{[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{pbbm})_2]_2(\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ ,  $[\text{CdSO}_4(\text{pbbm})_2]_n$  и  $[\text{CdI}_2(\text{pbbm})_2]_2$ ; в комплексах нитрата и сульфата кадмия замещенный безимидазол выступает как бидентатный лиганд, связывающий два атома кадмия, что приводит к образованию двух различных цепочечных структур, а иодидный комплекс имеет димерную структуру, в которой два катиона кадмия(II) связаны двумя лигандами [26].

Семикарбазид является монодентатным в комплексах с бензоатом кобальта(II) и бидентатным в комплексах с валератом и фталатом кобальта(II), для никеля(II) –

наоборот: семикарбазид монодентатен в валератном и фталатном комплексах и бидентатен в бензоатном [10, 27]. 4-Фенилсемикарбазид монодентатен в нитратных комплексах кобальта(II) и никеля(II) и бидентатен в хлоридных комплексах этих металлов; для меди(II) 4-фенилсемикарбазид монодентатен только в случае оксалата, будучи бидентатным для хлорида, нитрата, сульфата, валерата, бензоата и фталата меди(II) [28, 29].

Природа аниона оказывает влияние и на прочность связывания металла с нейтральным лигандом. Так, рентгеноструктурные исследования показали, что в ряду  $\text{Val}^- - \text{Pht}^{2-} - \text{Ac}^-$  происходит уменьшение прочности связи металл – никотинамид с одновременным упрочнением связи металл – вода – растет длина связи  $\text{M} - \text{N}$  и уменьшается длина связи  $\text{M} - \text{O}$  [30-36].

На примере тиосемикарбазидных комплексов 3d-металлов по данным ИК спектроскопии был сделан вывод, что прочность связи металл – тиосемикарбазид зависит от прочности связи металл – анион. Чем больше прочность связи металла с анионом, тем менее прочно связан с металлом тиосемикарбазид [37].

Путем прямого восстановительного аминирования 3-{{бис(пиридин-2-илметил)амино}метил}-2-гидроксибензальдегида с (тиофен-2-ил)метиламином был получен асимметричный фенолпроизводный N,O,S-лиганд, потенциально гексадентатный, и получены два его комплекса с медью(II). Хотя два координационных соединения имеют идентичные комплексные катионы, кристаллическая упаковка существенно различается, если в качестве анионов взять различные, но геометрически близкие анионы, а именно тетрахлокоупрат(II) и перхлорат [38].

Методами диффузии растворителя получены комплексы двухвалентного кадмия с бис(4-пиридилметил)пиперазином (4-bpmp) и бис(3-пиридилметил)пиперазином (3-bpmp) в состав которых входят перхлорат- и сульфат-анионы.  $\{[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4(4\text{-bpmp})](\text{ClO}_4)_2 \cdot (4\text{-bpmp}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  содержит катионные 1D-цепочки  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4(4\text{-bpmp})]_n^{2n+}$ , объединенные сильными водородными связями;  $\{[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4(4\text{-bpmp})]_2[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)(4\text{-bpmp})][\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2(4\text{-bpmp})] \cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_n$  содержит совокупность катионных цепочек  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4(4\text{-bpmp})]_n^{2n+}$ , нейтральные цепи  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)(4\text{-bpmp})]_n$  и анионные цепочки  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2(4\text{-bpmp})]_n^{2n-}$ , связанные многочисленными водородными связями в псевдо-3D-решетку.  $\{[\text{Cd}(3\text{-bpmp})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$  содержит 1D-координационные полимерные цепи с завитыми, пendantsными (болтающимися) монодентатными лигандами 3-bpmp;  $\{[\text{CdSO}_4(\text{H}_2\text{O})_3(3\text{-bpmp})_{0.5}]_n$  обладает 2D-слоистой структурой, в которой ионы кадмия связаны мостиковыми петлями из молекул 3-bpmp и лигированными (сшитыми) сульфат-ионами [39].

На примере комплексов  $\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{pz}^{\text{bp}2}\text{py})\text{A}$  ( $\text{pz}^{\text{bp}2}\text{py} = 2\text{-}[3,5\text{-бис}(4\text{-бутоксифенил)пиразол-1-ил]пиридин}$ ;  $\text{A} = \text{Cl}^-, \text{BF}_4^-, \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ) авторы [40, 41] показали, что в формировании сетки кристаллической структуры большое значение имеют слабые взаимодействия, в реализации которых важную роль играют противоионы, наряду с молекулярным лигандом являющиеся источником водородных связей  $\text{C-H} \cdots \text{F/O/Cl}$  и  $\pi \cdots \pi$ -контактов, приводящих к образованию супрамолекулярного ансамбля  ${}^2\text{D}$ . В поиске предсказуемых молекулярных ансамблей они получили комплексы серебра(I) на основе 3,5-диметил-4-нитропиразола ( $\text{HpzNO}_2$ ), где в качестве противоионов присутствовали ионы типа  $\text{AX}_n^-$ :  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  (производный от него  $\text{PO}_2\text{F}_2^-$ ):  $[\text{Ag}(\text{HpzNO}_2)_2][\text{BF}_4^-]$ ,  $[\text{Ag}(\text{HpzNO}_2)_3][\text{SbF}_6^-]$  и  $[\text{Ag}(\text{HpzNO}_2)_3][\text{PO}_2\text{F}_2^-] \cdot \text{HpzNO}_2$  [42]. Указанные анионы были стратегически выбраны как способные к формированию молекулярных ансамблей на основе водородных связей

N–H...X и  $\pi \cdots \pi$  или координационного взаимодействия с участием группы NO<sub>2</sub>. Водородные и/или координационные связи,  $\pi \cdots \pi$  и/или необычные водородно-связевые взаимодействия использовали в дизайне полимерных либо супрамолекулярных массивов. Как видно из приведенных формул, состав полученных комплексов изменяется при варьировании противоиона, вместе с тем изменяется и их структура. В соединении [Ag(HpzNO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> проявляются полимерные цепочки, связанные водородными связями N–H...F, объединенные слабыми координационными Ag...O(NO<sub>2</sub>) и  $\pi$ (NO<sub>2</sub>)... $\pi$ (NO<sub>2</sub>)-взаимодействиями в сетку 3D. В комплексе [Ag(HpzNO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>][SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> с трехкоординационным молекулярным окружением взаимодействия распространяются далее и дают открытую 3D катионную суб-сетку, в которую инкапсулированы противоионы SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>. В отличие от первых двух комплексов, в [Ag(HpzNO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>][PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>]<sup>-</sup>·HpzNO<sub>2</sub> присутствие четвертого некоординированного пиразола не дает образовать сетку 3D, что ведет к двухцепочечной структуре 1D.

Топологическая архитектура координационных соединений может сильно зависеть от противоионов через их взаимодействие с сольватными молекулами растворителей. Так, в комплексах Cu(II) с 4,4'-дипиридилсульфидом (dps) реализуются довольно сильно отличающиеся структуры: хиральная 3D взаимонепроницающая для {[Cu<sub>3</sub>( $\mu$ -dps)<sub>4</sub>( $\mu$ -SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]}<sub>∞</sub>, ацентрическая моноядерная для [Cu(dps)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, ацентрические 2D волнистые каркасы для {[Cu( $\mu$ -dps)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>∞</sub> и {[Cu<sub>3</sub>( $\mu$ -dps)<sub>6</sub>(DMF)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>·(DMF)·6H<sub>2</sub>O}]<sub>∞</sub> и хиральная 1D двухспиральная цепь для {[Cu( $\mu$ -dps)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O}]<sub>∞</sub> [43].

По данным РСА комплексов 3d-металлов с никотинамидом видно, что анионы существенно влияют на способ связывания молекул растворителя (воды). Так, для никотинамидных комплексов меди(II) с формиат-ионом вода находится во внутренней сфере [44], с ацетат-ионом – во внешней [35], а во фталатном комплексе присутствуют и внутри-, и внешнесферная вода [33]. Оба типа связывания воды присутствуют и в комплексах никотинамида с ацетатом [36] и фталатом [34] кобальта(II), в валератном же комплексе кобальта(II) вода выполняет роль мостика между двумя атомами кобальта [32].

При взаимодействии гексаметиленбис(ацетамида) (HMBA) с простыми солями типа MX<sub>2</sub> образуются соединения типа [M(HMBA)<sub>3</sub>][MX<sub>4</sub>], например, для кобальта и марганца, при X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, тогда как для X = I<sup>-</sup> подобные соединения выделить не удастся. Это объясняется важностью переходов простых анионов от одного атома металла к другому, что облегчает формирование и октаэдрически координированного узла MO<sub>6</sub> в катионных связанных через лиганд каркасах, и в то же время более высоко заряженных комплексных противоионов соответствующих размеров и форм, которые занимают пустоты в каркасах, что и стабилизирует реализующиеся кристаллические структуры [45].

Структура и свойства комплексов ацетатов, нитратов и перхлоратов меди(II) с ацилгидразами производных замещенного салицилальдегида, содержащих объемистые трет-бутильные заместители, определяются как структурными чертами лигандных систем, так и природой ацидолигандов [46].

Была синтезирована серия биядерных комплексов меди(II) на основе 2,6-диформил-4-метилфенола, содержащих аминогуанидин и гидразинобензтио(оксо)зол, в которых в качестве и внутри-, и внешнесферных ионов выступают Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Сравнение магнетохимических свойств показало, что природа аниона влияет на структуру комплексов и силу антиферромагнитного взаимодействия [47].

### Физико-химические и биохимические характеристики

Замена хлорид-иона даже довольно близким к нему по свойствам бромид-ионом в комплексах октафенилтетраазапорфина ( $H_2OПТАР$ ) общей формулы  $XFe^{III}OПТАР$  ( $X=F, Cl, Br, I, HSO_4$ ) приводит к довольно существенному изменению магнитного момента – от  $\mu_{eff} = 3,44$  для хлоро- до 2,98 для бромоккомплекса при комнатной температуре [48].

Изучение методом ЭПР монокристаллов  $Cu(abaDPT)(NO_3)_2$  и  $Cu(abaDPT)Br_2$ , где  $abaDPT$  – пентадентатное основание Шиффа 2,6,10-триаза-1,11-бис(2'-аминофенил)-ундека-1,10-диен, показало, что атомы меди в первом комплексе занимают два магнитно неэквивалентных места в решетке, тогда как во втором атомы меди в решетке занимают идентичные места [49].

Был изучен ряд комплексов никотинамида:  $Ni(NA)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Ni(NA)_3Br_2 \cdot 4H_2O$ ,  $Ni(NA)_4I_2 \cdot 4H_2O$  и  $Ni(NA)_4(NCS)_2 \cdot 2C_2H_5OH$ , при их нагревании получены соответствующие десольватированные комплексы [50]. Магнитные и спектральные свойства в совокупности с термодимическими данными (квази-равновесные температуры разложения, данные ДСК) свидетельствуют о том, что структуры существенно зависят от анионов, причем данное влияние проявляется независимо от наличия в составе соединений связанных молекул растворителя. Хлоридные и бромидные комплексы имеют полимерную структуру, а иодидные и тиоцианатные – октаэдрическую мономерную. Характер молекул растворителя в сольватах также зависит от аниона. В хлоридном комплексе вода адсорбированная, в остальных комплексах молекулы воды либо спирта являются кристаллизационными. А в десольватированных комплексах анионы определяют термическое поведение молекулярного лиганда: в тиоцианатном комплексе никотинамид отщепляется в одну стадию, а во всех галогенидных – в две стадии.

Зависимость механизма термолитиза от внешнесферного аниона наблюдали и авторы [51] в комплексах  $[CoPhen_2CO_3]X \cdot nH_2O$ , где  $Phen$  – фенантролин,  $X \cdot nH_2O = Cl \cdot 5H_2O, Br \cdot 4H_2O, I \cdot 4H_2O, NCS \cdot 3H_2O, NO_2 \cdot 5H_2O, NO_3 \cdot 3H_2O, ClO_4$  и  $ClO_3$ . После эндоэффекта полной дегидратации комплексов на кривых ДТА проявляется эффект восстановления  $Co(III)$  в  $Co(II)$  внешнесферными хлорид, бромид и иодид-анионами. В случае внешнесферного нитрит-аниона эндоэффект восстановления  $Co(III)$  нитрито-группой сопровождается экзоэффектом окисления органического лиганда образующимся диоксидом азота. В случае внешнесферных хлорат- и перхлорат-анионов комплексы разлагаются при температурах 250 и 310° соответственно без предварительного восстановления  $Co(III)$ .

Изучение термического разложения координационных соединений кадмия с тиомочевинной показало, что конечным продуктом для всех соединений является сульфид кадмия, тогда как состав других продуктов термолитиза существенно зависит от ацидолиганда или внешнесферного аниона [52].

Было показано влияние аниона на термолитиз двойных комплексов  $[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$  и  $[Co(NH_3)_4][Fe(CN)_6]_3$  на воздухе и в водородной атмосфере [53].

Различные внешнесферные анионы могут приводить к различию окраски координационных соединений с одинаковой внутренней сферой. Были синтезированы и охарактеризованы данными РСА комплексы  $[Cr(NO)(NH_3)_5]Cl_2$  (красно-оранжевый),  $[Cr(NO)(NH_3)_5]ClClO_4$  (коричневый),  $[Cr(NO)(NH_3)_5](ClO_4)_2$  (зеленый) [54]. Различный цвет комплексов объясняется различной степенью развития межмолекулярного Н-связывания  $NO \dots HNH_2$ , зависящей от набора внешнесферных анионов. Расстояние между комплексными катионами в каждом кристалле уве-

личивается в ряду  $[\text{Cr}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 < [\text{Cr}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5]\text{ClClO}_4 < [\text{Cr}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5](\text{ClO}_4)_2$ . Очевидно, объемные перхлорат-анионы разделяют комплексные катионы, тогда как меньшие хлорид-анионы недостаточно велики, чтобы разделять комплексные катионы. Красно-оранжевый цвет  $[\text{Cr}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  в твердом состоянии, где присутствуют водородные связи, близок к его окраске в воде (желтый). А в  $[\text{Cr}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5](\text{ClO}_4)_2$  водородных связей нет. Кристаллы  $[\text{Cr}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5]\text{ClClO}_4$  занимают промежуточное положение в этом ряду, чему и соответствует наблюдаемая окраска.

Были изучены электронные спектры поглощения и люминесцентные спектры комплексов  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{dppf})\text{X}_2]$  [ $\text{bpy}$  – 2,2'-бипиридин,  $\text{dppf}$  – 1,2-бис(дифенилфосфино)этан] и установлено, что при увеличении силы поля нехромофорных лигандов  $\text{X}$  в порядке  $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < 1/2(\text{CO}_3^{2-}) < \text{NCS}^- < \text{NO}_2^- < \text{CN}^-$  электронные переходы претерпевают голубой сдвиг, а время затухания люминесценции увеличивается [55].

Исследование спектrophотометрическим методом в диметилформамидном растворе взаимодействия с  $\alpha, \alpha$ -дипирролилметеном ацетатов, ацетилацетонатов и валинатов меди(II) и кобальта(II) [56] показало, что в случае ацетатов и ацетилацетонатов для меди(II) реализуются комплексы  $\text{CuL}(\text{OAc})$  and  $\text{CuL}(\text{Acac})$  при избытке металла и  $\text{CuL}_2$  при избытке лиганда HL, а для кобальта(II) –  $\text{CoL}_2$  при любых соотношениях реагентов. В случае же валинатов обоих металлов замещается только один аминокислотный лиганд, что приводит к образованию соединений  $\text{ML}(\text{Val})$  ( $\text{HVal}$  – валин).

Авторы [57] установили порядок транс-влияния в диоксиминовых комплексах кобальта(III):  $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_2^- > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$ , откуда видно, что анионы сильнее влияют на связь с другими лигандами, нежели молекулы.

М. М. Гофман и В. И. Нефедов проанализировали 149 серий *cis*- и *trans*-влияния в октаэдрических и квадратных комплексах и установили зависимость связи А-Х от свойств различных лигандов [58]. В рамках теории возмущений с использованием локализованных А-Х орбиталей было показано, что при определенных условиях физико-химические характеристики связей А-Х могут быть представлены как линейная функция параметра, определяемого главным образом лигандом L. Эти параметры названы параметрами влияния. В соответствии с теорией, такие параметры отражают степень ковалентности связи М-L и коррелируют с ионизационным потенциалом неподеленной электронной пары донорных лигандов и сродством к электрону и индукционными константами Тафта ацидолигандов. В. И. Нефедов на примере квадратных комплексов типа  $\text{PtCl}_4^{2-}$  продемонстрировал ослабление связи лиганда в *trans*-положении в результате замещения ацидолиганда на более ковалентный. Связь лиганда в *cis*-положении может стать и более, и менее прочной, однако, ослабление связи в *cis*-положении всегда меньше, чем в *trans*-положении. Теоретические заключения, сделанные в рамках теории возмущений, совпали с экспериментальными данными [59].

Весьма заметно влияние анионов на возможные редокс-процессы, сопровождающие комплексообразование в некоторых случаях. Так, было установлено [60], что реакция между  $\text{CoX}_2$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}, \text{NO}_3$ ) и  $\text{N,N,N',N'}$ -тетраметилтиоурамдисульфидом является редокс-процессом. Независимо от аниона образуется диметилдитиокарбамат кобальта(III)  $\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3$ , зато остальные продукты сильно варьируют по количеству и составу: для  $\text{X} = \text{Br}$  образуется  $\text{Me}_4\text{Ditt}[\text{CoBr}_4]$ , где  $\text{Me}_4\text{Ditt} = 3,6$ -ди(диметилимино)-1,2,4,5-тетратиан; для

$X = I - Me_2Tmi[I_3]$  ( $Me_2Tmi =$  диметилтиоксометилиденимоний), сера и  $Co(Me_2Dtc)_3 \cdot I_2$ ; для  $X = NCS - [Co(Me_2Ditc)_4](NCS)_2$  ( $Me_2Ditc =$  диметилдитиокарбаматоизоотиоцианат); для  $X = NO_3 - CoSO_4 \cdot 7H_2O$  и  $NO$ .

Иногда замена аниона позволяет добиться получения продуктов реакции, в которой комплексообразование и окисление-восстановление происходят одновременно. Например, выделение из растворов соединений меди(II) и золота(III) с тиомочевинами невозможно, поскольку быстро протекающие в воде и некоторых неводных растворах реакции самовосстановления этих комплексов дают соединения  $Cu(I)$  и  $Au(I)$ . Авторы [61] использовали для синтеза комплексов с дифенилтиомочевинной (dpht) ацетат меди(II), что позволило выделить в твердом виде комплексы: парамагнитный  $Cu(dpht)_2$  и диамагнитный  $Cu(dpht)$ . Совокупностью физико-химических методов было показано, что в  $Cu(dpht)_2$  сохраняется тионная группировка, т.е. связь металл – лиганд образуется с участием депротонированного атома азота, при этом реализуется четырехчленный хелатный цикл. Это особенно интересно, поскольку тиомочевина обычно реагируют в качестве нейтральных лигандов. Роль ацетат-аниона в данном взаимодействии связана с тем, что он существенно замедляет скорость восстановления меди(II) в медь(I).

Изучено влияние противоаниона на диастереоселективность эпоксицирования олефинов иодосиларенами [62]. Установлено, что противоанионы порфириновых комплексов марганца(III) заметно влияют на диастереоселективность в эпоксицировании цис-стильбена. При эпоксицировании цис-стильбена иодосилбензолом в смеси растворителей  $CH_3CN$  и  $CH_2Cl_2$  главным продуктом реакции является транс-стильбеноксид, если в реакции участвует комплекс марганца с прочно связываемым анионом ( $Cl^-$ ), тогда как цис-стильбеноксид доминирует, если в реакции участвует комплекс с плохо связываемым анионом ( $CF_3SO_4^-$ ). При эпоксицировании циклогексена выход аллильных продуктов окисления таких, как циклогексенон и циклогексенон, выше, когда противоанионом марганцевого катализатора является  $Cl^-$ , чем тогда, когда противоанионом выступает  $CF_3SO_4^-$ .

Изучалось влияние различных анионов (нитрат, сульфат, хлорид) на биосорбцию  $La^{3+}$  с использованием биомассы бурых водорослей *Sargassum polycystum* [63]. Установлено, что присутствие сульфат-анионов уменьшает поглощение металла по сравнению с нитратными и хлоридными системами. Присутствие хлорид-ионов не мешает удалению лантана. Подобная картина объясняется тем, что сульфат образует с лантаном одновалентный комплекс, имеющий меньшее кажущееся сродство по отношению к биомассе по сравнению с трехвалентным ионом металла. При доведении pH с помощью серной кислоты поглощение металла из растворов сульфата лантана уменьшается по сравнению с прибавлением азотной кислоты, что также объясняется образованием сульфатных комплексов.

Особый интерес может представлять взаимодействие различных солей с лекарственными веществами. Авторы [64] синтезировали мостиковые комплексы цинка(II) с противогрибковым препаратом флуконазолом (2-(2,4-дифторфенил)-1,3-бис(1H-1,2,4-триазол-1-ил)-2-пропанол, HFlu) состава  $[Zn(HFlu)Cl_2(DMFA)]_2$ ,  $\{[Zn(HFlu)_2(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot 2DMFA\}_n$ ,  $\{[Zn(HFlu)_2(H_2O)_2](NO_3)_2\}_n$  и  $\{[Zn(HFlu)(SCN)_2] \cdot H_2O\}_n$  и охарактеризовали их структуры методом РСА. Оказалось, что комплекс, включающий хлорид-ион, является димерным и состоит из 20-членных макрометаллоциклических кольцеподобных фрагментов, тогда как соединения, содержащие нитрат- и тиоцианат-ионы, содержат бесконечные полимерные цепи. Еще большее влияние оказывает анион на КЧ цинка(II). В хлорид-

ном комплексе у цинка(II) КЧ 5 (искаженная тригональная бипирамида), в обоих нитратных, независимо от наличия ДМФА, – 6, и в тиоцианатном – 4 (тетраэдр). Довольно существенно изменяется и расстояние Zn...Zn. Оно минимально в хлоридном комплексе – 10,265(3) Å, максимально в тиоцианатном – 11,173(2) Å и имеет промежуточные значения в нитратных – 10,722(3) Å и 10,654(2) Å при наличии и отсутствии в составе соединений ДМФА соответственно.

Различные комплексы с флюконазолом получены и для никеля [65]. Варьированием аниона и растворителя удается получить структуры, охватывающие нуль, один, два и три измерения. Нитрат никеля(II) в ДМФА дает кластер 0D, а в воде – цепочки 1D, связанные двумя мостиковыми скрученными молекулами флюконазола. Такую же цепочечную структуру 1D, только с добавлением мостикового сульфат-иона образует сульфат никеля(II) в ДМФА, а в воде он дает 3D-архитектуру, построенную за счет  $\pi$ - $\pi$ -стекинг-взаимодействий между слоями. Хлорид никеля(II) в метаноле дает 2D-слои, построенные чередующимися правыми и левыми спиралями. Полученные соединения проявляют различные фотолюминесцентные свойства, что указывает на возможность усиления либо ослабления внутрелигандных переходов лекарственного препарата путем включения различных анионов в его комплексы с металлом.

Изложенное позволяет сделать вывод о том, что анионы солей (противоионы) играют весьма важную роль в координационной химии переходных элементов. Анионы способны изменять состав образующихся комплексов (соотношение металл – лиганд, состав внутренней сферы, направление темплатного синтеза), определять наличие изомеров, характер координационного полиэдра, физико-химические и биохимические свойства комплексов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Schulze B., Friebe C., Hager M.D., Günther W., Köhn U., Jahn B.O., Görls H., Schubert U. S.* Anion Complexation by Triazolium «Ligands»: Mono- and Bis-tridentate Complexes of Sulfate // *Org. Lett.* – 2010. – Vol. 12, No 12. – P. 2710-2713. <http://dx.doi.org/10.1021/ol100776x>
2. *Gale P.A.* Anion coordination and anion-directed assembly: highlights from 1997 and 1998 // *Coord. Chem. Revs.* – 2000. – Vol. 199, No 1. – P.181–233. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00149-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00149-6)
3. *Лукачина В. В.* Лиганд-лигандное взаимодействие и устойчивость разнолигандных комплексов / В. В. Лукачина. – Киев : Наукова думка, 1988. – 184 с.
4. *Miao Du, Cheng-Peng Li, Yan-Ping You, Xiu-Juan Jiang, Hua Cai, Qian Wang, Jian-Hua Guo.* New supramolecular complexes generated from Mn<sup>II</sup>, Fe<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup>, Fe<sup>III</sup> with a bent dipyrityl ligand: Metal- and anion-directed assembly // *Inorg. Chim. Acta.* – 2007. – Vol. 360, No 6. – P. 2169-2174. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2006.09.024>
5. *Ram K. A., Bed P.* Studies of the Effect of Various Anions and Diphenyl Sulfoxide on the Stereochemistry of Lanthanide(III) Coordination Compounds of 4[N-(2'-hydroxy-1'-naphthalidene)amino]Antipyrinesemicarbazone // *Trans. Metal Chem.* – 2005. – Vol. 30, No 6. – P. 696-705. <http://dx.doi.org/10.1007/s11243-005-5717-4>
6. *Chattopadhyay S., Drew M. G. B., Ghosh A.* Anion directed templated synthesis of mono- and di-Schiff base complexes of Ni(II) // *Polyhedron.* – 2007. – Vol. 26, No 14. – P. 3513-3522. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2007.03.037>
7. *Болдырева Е. В.* Кристалло-структурные аспекты внутрисферной изомеризации в твердом состоянии в нитро(нитрито)пентаамминных комплексах кобальта(III) / Е. В. Болдырева // *Коорд. химия.* – 2001. – Т. 27, № 5. – С. 323-350. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1011392613014>
8. *Садиков Г.Г., Анцышкина А.С., Кокиарова Т.В., Сергиенко В.С., Курандо С.В., Гриценко И.С.* Синтез и кристаллическая структура тиосемикарбазидных комплексов никеля(II) и меди(II) // *Кристаллография.* – 2012. – Т. 57, № 4. – С. 597-609. <http://dx.doi.org/10.1134/S1063774512030170>

9. Кокиарова Т.В., Курандо С.В., Стоянова И.В. Координационные соединения 5-сульфосалицилатов 3d-металлов с тиосемикарбазидом // Ж. общ. химии. – 2013. – Т. 83, № 1. – С. 60-64. <http://dx.doi.org/10.1134/S107036321301009X>
10. Кокиарова Т.В., Гриценко И.С., Стоянова И.В. Координационные соединения валератов и бензоатов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с семикарбазидом // Ж. общ. химии. – 2006. – Т. 76, № 6. – С. 901-909. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363206060041>
11. Бирин К. П., Горбунова Ю. Г., Цивадзе А. Ю. Синтез и спектроскопическое исследование комплексов празеодима(III) с тетра-15-краун-5-фталоцианином // Журн. неорг. химии. – 2007. – Т. 52, № 2. – С. 232–237. <http://dx.doi.org/10.1134/S003602360702009X>
12. Sharma A. K., Mukherjee R. Synthesis and properties of (2-pyridyl)alkylamine- and (2-pyridyl)alkylamine–amide-coordinated copper(II) complexes: Structures and non-covalent interactions // Inorg. Chim. Acta. – 2008. – Vol. 361, No 9-10. – P. 2768-2776. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2008.01.047>
13. Chandra S., Pundir M. Spectral studies of cobalt(II) complexes of 12-membered macrocyclic ligands having thiosemicarbazone moieties // Spectrochim. Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2007. – Vol. 68, No. 3 – P. 883-890. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2006.12.074>
14. Dhara P. K., Pramanik S., Tian-Huay Lu, Drew M.G.B., Chattopadhyay P. Copper(II) complexes of new tetradentate NSNO pyridylthioazophenol ligands: synthesis, spectral characterization and crystal structure // Polyhedron. – 2004. – Vol. 23, No 16. – P. 2457-2464. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2004.07.023>
15. Кокиарова Т.В. Исследование взаимодействия тиосемикарбазидных комплексов марганца(II), никеля(II), меди(II) и цинка(II) с гексаацианоферратами(II, III) // Ж. неорганической химии. – 1999. – Т. 44, № 9. – С. 1477-1478.
16. Кокиарова Т.В., Паровик Н.Н. Синтез и характеристика нитропруссид-тиосемикарбазидных комплексов 3d-металлов // Коорд. химия. – 2004. – Т. 30, № 1. – С. 36-40. <http://dx.doi.org/10.1023/B:RUCO.0000011640.24238.ac>
17. Chiesi Villa A., Gaetani Manfredotti A., Guastini C. Bis(thiosemicarbazide) copper(II) nitrate,  $C_2H_{10}CuN_8O_6S_2$  // Cryst. Struct. Commun. – 1972. – Vol. 1, No 3. – P. 207-210.
18. Chiesi Villa A., Gaetani Manfredotti A., Guastini C. Bis(thiosemicarbazide) copper(II) sulphate,  $C_2H_{10}CuN_6O_4S_3$  // Cryst. Struct. Commun. – 1972. – Vol. 1, No 2. – P. 125-128.
19. Анцышкіна А.С., Садиков Г.Г., Кокиарова Т.В., Сергиенко В.С., Курандо С.В. Синтез и кристаллическая структура координационного соединения 5-сульфосалицилата меди(II) с тиосемикарбазидом // Ж. неорганической химии. – 2012. – Т. 57, № 4. – С. 570-576. <http://dx.doi.org/10.1134/S003602361204002X>
20. Кокиарова Т.В. Взаимодействие глицинатов и глицилглицинатов 3d-металлов с тиосемикарбазидом // Ж. общ. химии. – 2004. – Т. 74, № 10. – С. 1644-1648. <http://dx.doi.org/10.1007/s11176-005-0048-x>
21. Fielden J., Gunning P. T., De-Liang Long, Nutley M., Ellern A., Kögerler P., Cronin L. Anion control of isomerism, crystal packing and binding properties in a mononuclear zinc complex // Polyhedron. – 2006. – Vol. 25, No 18. – P. 3474-3480. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2006.06.044>
22. El Ghachtouli S., Mohamadou A., Barbier J.-P. Crystal structure of six and seven coordinate manganese(II) complexes with penta and hexadentate pyridylmethyl ligands // Inorg. Chim. Acta. – 2005. – Vol. 358, No 13. – P. 3873-3880. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2005.06.050>
23. Горешник Е. А., Мыськив М. Г. Купро(I) р-комплексы с 1-аллилоксибензотриазолом: синтез и кристаллическая структура соединений состава  $CuBF_4 \cdot 2C_6H_4N_3(OC_3H_7) \cdot H_2O$  и  $CuCF_3COO \cdot C_6H_4N_3(OC_3H_7)$  // Коорд. химия. – 2008. – Т. 34, № 11. – С. 826-830. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070328408110055>
24. Lin-Ping Zhang, Miao Du, Wen-Jie Lu, Mak T. C. W. Anion-controlled formation of diverse porous cobalt(II) coordination polymers with 1,2-bis(4-pyridyl)ethane- N, N'-dioxide // Inorg. Chem. Commun. – 2005. – Vol. 8, No 7. – P. 623-625. <http://dx.doi.org/10.1016/j.inoche.2005.04.006>
25. Ревенко М. Д., Боурош П. Н., Стратулат Е. Ф., Коржа И.Д., Гданец М., Симонов Ю.А., Тьюна Ф. Координационные соединения меди(II) с семикарбазоном 8-хинолиналидегида: синтез и структура // Журн. неорганической химии. – 2009. – Т. 54, № 4. – С. 584-592. <http://dx.doi.org/10.1134/S003602360904007X>
26. Bo Xiao, Hongwei Hou, Yaoting Fan, Mingsheng Tang. Impact of counteranion on the self-assembly of Cd(II)-containing MOFs: Syntheses, structures and photoluminescent properties // Inorg. Chim. Acta. – 2007. – Vol. 360, No 9. – P. 3019-3025. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2007.02.038>
27. Кокиарова Т.В., Гриценко И.С. Координационные соединения фталатов 3d-металлов с семикарбазидом // Ж. общ. химии. – 2011. – Т. 81, № 3. – С. 407-412. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363211030108>
28. Кокиарова Т.В., Самбурский С.Э. Координационные соединения хлоридов и нитратов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 4-фенилсемикарбазидом // Вісник Одеського національного університету. – 2007. – Т. 12, № 1. Хімія. – С. 71-77.

29. Кокишарова Т.В., Гриценко И.С., Самбурский С.Э., Баранов Н.А. Координационные соединения медных солей неорганических и органических кислот с 4-фенилсемикарбазидом // Вісник Одеського національного університету. – 2007. – Т. 12, № 9. Хімія. – С.73-78.
30. Анцышкіна А.С., Кокишарова Т.В., Садиков Г.Г., Гриценко И.С., Сергиенко В.С., Егорова О.А. Синтез и кристаллическая структура аддукта валерата меди(II) с никотинамидом // Ж. неорган. химии. – 2006. – Т. 51, № 6. – С. 972-978. <http://dx.doi.org/10.1134/S003602360606009X>
31. Анцышкіна А.С., Садиков Г.Г., Кокишарова Т.В., Гриценко И.С., Сергиенко В.С. Синтез и кристаллическая структура дивалерато-бис(никотинамид)меди(II) // Ж. неорган. химии. – 2006. – Т. 51, № 10. – С. 1671-1676 <http://dx.doi.org/10.1134/S003602360610010X>
32. Садиков Г.Г., Анцышкіна А.С., Кокишарова Т.В., Гриценко И.С., Сергиенко В.С. Синтез и кристаллическая структура комплекса  $[\text{Co}_2(\text{Никотинамид})_4(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$  // Кристаллография. – 2007. – Т. 52, № 5. – С. 847-853. <http://dx.doi.org/10.1134/S1063774507050112>
33. Садиков Г.Г., Кокишарова Т.В., Анцышкіна А.С., Гриценко И.С., Сергиенко В.С. Синтез и кристаллическая структура гемигидрата катена-бис(никотинамид)аква(μ-фталато)меди(II) // Кристаллография. – 2008. – Т. 53, № 4. – С. 668-675. <http://dx.doi.org/10.1134/S1063774508040135>
34. Анцышкіна А.С., Садиков Г.Г., Кокишарова Т.В., Гриценко И.С., Сергиенко В.С. Синтез, кристаллическая и молекулярная структура дигидрата фталата тетрааквабис(никотинамид)кобальта(II) // Ж. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, № 8. – С. 1379-1384. <http://dx.doi.org/10.1134/S003602360908021X>
35. Цинцадзе Г. В., Кизурадзе Р. А., Шнулин А. Н., Мамедов Х. С. Кристаллическая и молекулярная структура аддукта ацетата меди(II) с амидом никотиновой кислоты // Журн. структур. химии. – 1984. – Т. 25, № 6. – С. 82-87.
36. Мацаберидзе М. М., Бацанов А. С., Герр Р. Г., Стручков Ю.Т., Цинцадзе Г.В. Кристаллическая структура дигидрата диацетата бис-(никотинамидо)тетрааквокобальта(II) // Коорд. химия. – 1985. – Т. 11, № 3. – С. 411-416.
37. Кокишарова Т.В. О влиянии аниона соли на состав и свойства тиосемикарбазидных комплексов 3d-металлов. Вісник Одеського національного університету. – 2003. – Т. 8, № 4. Хімія. – С.192-199.
38. Koval I. A., Sgobba M., Huisman M., Lüken M., Saint-Aman E., Gamez P., Krebs V., Reedijk J. A remarkable anion effect on the crystal packing of two analogous copper complexes from a thiophene-containing phenol-based ligand // Inorg. Chim. Acta. – 2006. – Vol. 359, No 12. – P. 4071-4078. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2006.04.012>
39. Farnum G. A., Martin D. P., Supkowski R. M., LaDuca R. L. Counteranion and donor disposition effects on the topology of luminescent cadmium coordination polymers incorporating bis(pyridylmethyl)piperazine isomers // J. Mol. Struct. – 2009. – Vol. 927, No 1-3. – P. 101-110. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.03.012>
40. Torralba M. C., Cano M., Campo J. A., Heras J.V., Pinilla E., Torres M.R., Perles J., Ruiz-Valero C. Molecular architectures of cationic  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{pz}^{\text{bp}2}\text{py})]^+$  complexes and  $\text{BF}_4^-$  and  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  as counteranions ( $\text{pz}^{\text{bp}2}\text{py}=2\text{-}[3,5\text{-bis(4-butoxyphenyl)pyrazol-1-yl]pyridine}$ ) // J. Organometal. Chem. – 2006. – Vol. 691, No 12. – P. 2614-2622. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2005.12.071>
41. Torralba M. C., Cano M., Campo J. A., Heras J.V., Pinilla E., Torres M.R. Liquid crystal behaviour of ionic allylpalladium complexes containing 2-pyrazolylpyridine as bidentate N, N'-ligand // J. Organometal. Chem. – 2006. – Vol. 691, No 4. – P. 765-778. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2005.09.053>
42. Ovejero P., Mayoral M. J., Cano M., Campo J. A., Heras J.V., Pinilla E., Torres M.R. The 3,5-dimethyl-4-nitropyrazole ligand in the construction of supramolecular networks of silver(I) complexes // J. Organometal. Chem. – 2007. – Vol. 692, No 19. – P.4093-4105. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.06.015>
43. Qing-Feng Xu, Qiu-Xuan Zhou, Jian-Mei Lu, Xue-Wei Xia, Li-Hua Wang, Yong Zhang. Synthesis, structures and NLO properties of five non-centrosymmetric coordination compounds from the copper(II)/dps system ( $\text{dps}=4,4'\text{-dipyridyl sulfide}$ ) // Polyhedron. – 2007. – Vol. 26, No. 17. – P. 4849-4859. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2007.06.033>
44. Анцышкіна А.С., Порай-Кошиц М.А., Гандлович М., Дунай-Юрчо М., Садиков Г.Г., Цинцадзе Г.В. Кристаллическая и молекулярная структура бис(формиато)-бис(амидоникотинато)-акво меди(II) // Коорд. химия. – 1979. – Т. 5, № 11. – С. 1716-1722.
45. Chatterton N.P., Goodgame D.M.L., Grachvogel D.A., Hussain I., White A.J.P., Williams D.J. Influence of counteranion on the formation of polymeric networks by metal complexes of hexamethylenebis(acetamide) // Inorg. Chem. – 2001. – Vol. 40, No 2. – P. 312-317. <http://dx.doi.org/10.1021/ic000673i>
46. Луков В. В., Туполова Ю. П., Коган В. А., Попов Л. Д. Моно- и биядерные металлохелаты меди(II) с ацилгидразонами 3,5-ди(трет-бутил)салицилового альдегида // Коорд. химия. – 2003. – Т. 29, № 5. – С. 359-362. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1023675801876>

47. Маевский О. В., Туполова Ю. П., Коган В. А., Луков В. В., Попов Л. Д. Влияние заместителей в лигандах и анионного состава на обменное взаимодействие в биядерных комплексах Cu(II) на основе 2,6-диформил-4-метилфенола // Коорд. химия. – 2006. – Т. 32, № 9. – С. 704-708. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070328406090090>
48. Stuzhin P. A., Hamdush M., Ziener U. Iron octaphenyltetraazaporphyrins: synthesis and characterization of the five-coordinate complexes of iron(III) (XFe<sup>III</sup>ОПТАР; X=F, Cl, Br, I, HSO<sub>4</sub>) // Inorg. Chim. Acta. – 1995. – Vol. 236, No 1-2. – P. 131-139. [http://dx.doi.org/10.1016/0020-1693\(95\)04633-K](http://dx.doi.org/10.1016/0020-1693(95)04633-K)
49. Kwiatkowski E., Ossowski T., Jankowska A. Copper(II) and nickel(II) complexes of a neutral pentadentate Schiff base // Polyhedron. – 1985. – Vol. 4, No 7. – P. 1191-1196. [http://dx.doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)84104-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0277-5387(00)84104-2)
50. Jóna E., Sirota A., Šimon P., Kubranová M. Thermochemical investigation of nickel(II)–nicotinamide–solvent interactions in solid halogeno and thiocyanato complexes // Thermochim. Acta. – 1995. – Vol. 258. – P. 161-173. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)02244-1](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031(94)02244-1)
51. Паладе Д. М., Маишкина Е. В. Дифференциально-термическое и термогравиметрическое исследование комплексов карбонато-дифенантролинкобальта(III) // Коорд. химия. – 2003. – Т. 29, № 12. – С. 928-931. <http://dx.doi.org/10.1023/B:RUCO.0000008398.08439.df>
52. Семенов В. Н., Наумов А. В. Термическое разложение тиомочевинных координационных соединений кадмия // Журн. общей химии. – 2001. – Т. 71, № 4. – С. 533-537. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1012306512566>
53. Печенюк С. И., Домонов Д. П., Рогачев Д. Л., Белявский А. Т. Влияние аниона на термолит двойных комплексов [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][Fe(CN)<sub>6</sub>] и [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][Fe(CN)<sub>6</sub>] // Журн. неорганической химии. – 2007. – Т. 52, № 7. – С. 1033-1038. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023607070108>
54. Akashi H., Nishiura M., Mori M., Shibahara T. Effect of outer sphere anions on the structure and color of nitrosylpentaamminechromium complex // Inorg. Chim. Acta. – 2002. – Vol. 331, No 1. – P. 290-295. [http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693\(02\)00687-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693(02)00687-4)
55. Еришов А. Ю., Литке С. В., Литке А. С., Мезенцева Т. В., Григорьев Я. М., Лялин Г. Н. Влияние нехромофорных лигандов на спектральные характеристики (2,2'-бипиридин)дифосфиновых комплексов рутения(II) // Журн. общей химии. – 2002. – Т. 72, № 8. – С. 1244-1246. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1020846922438>
56. Гусева Г. Б., Антина Е. В., Всюжин А. И., Мамардашвили Г. М., Петров В. В. Реакции ацетатов, ацетилацетонатов и валлиатов Cu(II) и Co(II) с а,а-дипирролилметеном // Коорд. химия. – 2006. – Т. 32, № 2. – С. 123-127. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070328406020060>
57. Будников С. С., Шкурпело А. И., Пелях М. М. Природа химической связи и взаимное влияние лигандов в диоксиминатах кобальта(III) // Коорд. химия. – 2001. – Т. 27, № 6. – С. 438-444. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1011391809690>
58. Gofman M. M., Nefedov V. I. Influence parameters. A quantitative characteristics of the capacity of ligands to exert mutual influence // Inorg. Chim. Acta. – 1978. – Vol. 28, No 1. – P. 1-17. [http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)87406-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693(00)87406-X)
59. Nefedov V. I. Mutual influence of ligands in square complexes of transition and non-transition elements // Chem. Phys. – 1976. – Vol. 14, No 2. – P. 255-260. [http://dx.doi.org/10.1016/0301-0104\(76\)80042-0](http://dx.doi.org/10.1016/0301-0104(76)80042-0)
60. Хитрич Н. В., Сейфуллина И. И., Нефедов С. Е., Мазена А. В. Состав и строение продуктов взаимодействия N,N,N',N'-тетраметаллтиурамдисульфида с солями кобальта(II) в зависимости от природы аниона // Журн. неорганической химии. – 2006. – Т. 51, № 7. – С. 1078-1086. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023606070059>
61. Шульман В. М., Савельева З. А., Черемисина И. М., Васильев Я. В., Ануфриенко В. Ф. Синтез и свойства комплексов меди(II) и золота(III) с N,N'-дифенилтиомочевинной // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1972. Вып. 1, № 2. – С. 77-81.
62. Se-Eun Park, Woon Ju Song, Yon Ok Ryu, Mi Hee Lim, Rita Song, Kwan Mook Kim, Wonwoo Nam. Parallel mechanistic studies on the counterion effect of manganese salen and porphyrin complexes on olefin epoxidation by iodosylarenes // J. Inorg. Biochem. – 2005. – Vol. 99, No 2. – P. 424-431. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2004.10.015>
63. Diniz V., Volesky B. Effect of counterions on lanthanum biosorption by Sargassum polycystum // Water Research. – 2005. – Vol. 39, No 11. – P. 2229-2236. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2005.04.004>
64. Lei Zhang, Yun Ling, Feng Peng, Miao Du. Anion-tuned self-assembly of zinc(II)–fluconazole complexes: Crystal structures, luminescent and thermal properties // J. Mol. Struct. – 2007. – Vol. 829, No 1-3. – P. 161-167. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.06.028>
65. Yun Gong, Tianfu Liu, Wang Tang, Fengjing Wu, Wenliang Gao, Changwen Hu. Anion-directed assembly: Framework conversion in dimensionality and photoluminescence // J. Solid State Chem. – 2007. – Vol. 180, No 4. – P. 1476-1488. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2007.01.036>

Стаття надійшла до редакції 21.01.2016

**Т. В. Кокшарова**

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,  
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна; tanya.koksharova@gmail.com

**ФУНКЦІЇ АНІОНІВ У КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУКАХ  
ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ**

Огляд. Розглянуто вплив аніонів на склад та властивості координаційних сполук перехідних металів. Наведені приклади зміни складу утворених комплексів при заміні аніона: співвідношення метал – нейтральний ліганд, складу внутрішньої сфери, напрямку темплатного синтезу.

Аніони можуть визначати наявність ізомерів у комплексів з різними лігандами. Дано приклади конформаційної, іонізаційної ізомерії, внутрішньосферної ізомеризації зв'язку.

Досить чутливою до заміни аніона виявляється і характер координаційного поліедру. Наведені приклади координаційних сполук, де зміна аніона спричинює зміну дентатності нейтральних лігандів та міцності їхнього зв'язку з металом, координаційного числа та геометрії внутрішньої сфери, організації молекулярних структур (будови сіток водневих зв'язків і ступеня полімеризації, кристалічної упаковки).

Аніони істотно впливають на спосіб зв'язування молекул розчинника, магнітні та люмінесцентні властивості комплексів, можуть змінювати забарвлення сполук, механізми термолізу.

Досить помітний вплив аніонів на можливі редокс-процеси, що супроводжують комплексотворення в деяких випадках. Аніони в координаційній сфері здатні змінювати хід каталітичних і біохімічних процесів, змінювати шляхи взаємодії іонів металів з лікарськими речовинами.

**Ключові слова:** координаційні сполуки, перехідні метали, аніони.

**T. V. Koksharova**

I.I. Mechnikov Odessa National University,  
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,  
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine; tanya.koksharova@gmail.com

**ANIONS FUNCTIONS IN TRANSITION METALS  
COORDINATION COMPOUNDS**

Review. The effect of anions on the structure and properties of coordination compounds of transition metals has been discussed. The examples of changes in the composition of the formed complexes by replacement of the anion are given: metal ratio to a neutral ligand, the composition of the inner sphere, the direction of template synthesis.

Anions can determine the presence of isomers in complexes with different ligands. Examples of conformational, ionization isomerism, inner sphere bond isomerization are given.

The nature of the coordination polyhedron is highly sensitive to the replacement of the anion too. Examples of coordination compounds where the anion change causes a change in coordination capacity of neutral ligands and the strength of their bonds with the metal, coordination number and geometry of the inner sphere, the organization of molecular structures (the structure of the hydrogen bond networks and the degree of polymerization, crystal packing).

The anions significantly affect the binding of the solvent molecules, complexes magnetic and luminescent properties, they can change the compound color, the mechanisms of thermolysis.

Anions make a very noticeable influence on possible redox processes following the complexation in some cases. Anions in the coordination sphere can change catalytic and biochemical processes as well as the ways of interaction of metal ions with drugs.

**Keywords:** coordination compounds, transition metals, anions.

## REFERENCES

- Schulze B., Friebe C., Hager M.D., Günther W., Köhn U., Jahn B.O., Görls H., Schubert U.S. *Anion Complexation by Triazolium «Ligands»: Mono- and Bis-tridentate Complexes of Sulfate* Org. Lett., 2010, vol. 12, no 12, pp. 2710-2713. <http://dx.doi.org/10.1021/ol100776x>
- Gale P.A. *Anion coordination and anion-directed assembly: highlights from 1997 and 1998*. Coord. Chem. Revs, 2000, vol. 199, no 1, pp.181–233. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00149-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00149-6)
- Lukachina V.V. *Ligand-ligandnoe vzaimodejstvie i ustojchivost' raznoligandnyh kompleksov*. Kiev, Naukova dumka, 1988, 184 p. (in Russian)
- Miao Du, Cheng-Peng Li, Yan-Ping You, Xiu-Juan Jiang, Hua Cai, Qian Wang, Jian-Hua Guo. *New supramolecular complexes generated from Mn<sup>II</sup>, Fe<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup>, Fe<sup>III</sup> with a bent dipyriddy ligand: Metal- and anion-directed assembly*. Inorg. Chim. Acta, 2007, vol. 360, no 6, pp. 2169-2174. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2006.09.024>
- Ram K.A., Bed P. *Studies of the Effect of Various Anions and Diphenyl Sulfoxide on the Stereochemistry of Lanthanide(III) Coordination Compounds of 4[N-(2'-hydroxy-1'-naphthalidene)amino] Antipyrinesemicarbazone*. Trans. Metal Chem., 2005, vol. 30, no 6, pp. 696-705. <http://dx.doi.org/10.1007/s11243-005-5717-4>
- Chattopadhyay S., Drew M.G.B., Ghosh A. *Anion directed templated synthesis of mono- and di-Schiff base complexes of Ni(II)*. Polyhedron, 2007, vol. 26, no 14, pp. 3513-3522. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2007.03.037>
- Boldyreva E.V. *Crystal-Structure Aspects of Solid-State Inner-Sphere Isomerization in Nitro(nitrito) pentaamminecobalt(III) Complexes*. Russ. J. Coord. Chem., 2001, vol. 27, no 5. – pp. 297-323. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1011392613014>
- Sadikov G.G., Antsyshkina A.S., Koksharova T.V., Sergienko V.S., Kurando S.V., Gritsenko I.S. *Synthesis and crystal structure of thiosemicarbazide complexes of nickel(II) and copper(II)*. Crystallography Reports, 2012, vol. 57, no 4, pp. 528-540. <http://dx.doi.org/10.1134/S1063774512030170>
- Koksharova T.V., Kurando S.V., Stoyanova I.V. *Coordination Compounds of 3d-Metals 5-sulfosalicylates with Thiosemicarbazide* Russ. J. Gen. Chem., 2013, vol. 83, no 1, pp. 54-57. <http://dx.doi.org/10.1134/S107036321301009X>
- Koksharova T.V., Gritsenko I.S., Stoyanova I.V. *Coordination compounds of Co(II), Ni(II), and Cu(II) valerates and benzoates with semicarbazide*. Russ. J. Gen. Chem., 2006, vol. 76, no 6, pp. 862-870. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363206060041>
- Birin K.P., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. *Synthesis and spectroscopic study of praseodymium(III) complexes with tetra-15-crown-5-phthalocyanine*. Russ. J. Inorg. Chem., 2007, vol. 52, no 2, pp. 191-196. <http://dx.doi.org/10.1134/S003602360702009X>
- Sharma A.K., Mukherjee R. *Synthesis and properties of (2-pyridyl)alkylamine- and (2-pyridyl)alkylamine–amide-coordinated copper(II) complexes: Structures and non-covalent interactions*. Inorg. Chim. Acta, 2008, vol. 361, no 9-10, pp. 2768-2776. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2008.01.047>
- Chandra S., Pundir M. *Spectral studies of cobalt(II) complexes of 12-membered macrocyclic ligands having thiosemicarbazone moieties*. Spectrochim. Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2007, vol. 68, no 3, pp. 883-890. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2006.12.074>
- Dhara P.K., Pramanik S., Tian-Huay Lu, Drew M.G.B., Chattopadhyay P. *Copper(II) complexes of new tetradentate NSNO pyridylthioazophenol ligands: synthesis, spectral characterization and crystal structure*. Polyhedron, 2004, vol. 23, no 16, pp. 2457-2464. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2004.07.023>
- Koksharova T.V. *Interaction of Thiosemicarbazide Complexes of Manganese(II), Nickel(II), Copper(II), and Zinc(II) with Hexacyanoferrate(II) and Hexacyanoferrate(III)* // Russ. J. Inorg. Chem., 1999, vol. 44, no 9, pp. 1399-1400.
- Koksharova T.V., Parovik N.N. *3d-Metal Nitroprusside–Thiosemicarbazide Complexes: Synthesis and Properties*. Russ. J. Coord. Chem., 2004, vol. 30, no 1, pp. 36-40. <http://dx.doi.org/10.1023/B:RUCO.0000011640.24238.ac>

17. Chiesi Villa A., Gaetani Manfredotti A., Guastini C. *Bis(thiosemicarbazide) copper(II) nitrate*,  $C_2H_{10}CuN_8O_6S_2$  Cryst. Struct. Commun., 1972, vol. 1, no 3, pp. 207-210.
18. Chiesi Villa A., Gaetani Manfredotti A., Guastini C. *Bis(thiosemicarbazide) copper(II) sulphate*,  $C_2H_{10}CuN_8O_4S_3$  Cryst. Struct. Commun., 1972, vol. 1, no 2, pp. 125-128.
19. Antsyshkina A.S., Sadikov G.G., Koksharova T.V., Sergienko V.S., Kurando S.V. *Synthesis and Crystal Structure of a Copper(II) 5-Sulfosalicylate Complex with Thiosemicarbazide* Russ. J. Inorg. Chem., 2012, vol. 57, no 4, pp. 508-514. <http://dx.doi.org/10.1134/S003602361204002X>.
20. Koksharova T.V. *Reactions of 3d-Metal Glycinates and Glycylglycinates with Thiosemicarbazide* Russ. J. Gen. Chem., 2004, vol. 74, no 10, pp. 1524-1528. <http://dx.doi.org/10.1007/s11176-005-0048-x>
21. Fielden J., Gunning P. T., De-Liang Long, Nutley M., Ellern A., Kögerler P., Cronin L. *Anion control of isomerism, crystal packing and binding properties in a mononuclear zinc complex* Polyhedron, 2006, vol. 25, no 18, pp. 3474-3480. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2006.06.044>
22. El Ghachtouli S., Mohamadou A., Barbier J.-P. *Crystal structure of six and seven coordinate manganese(II) complexes with penta and hexadentate pyridylmethyl ligands* Inorg. Chim. Acta, 2005, vol. 358, no 13, pp. 3873-3880. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2005.06.050>
23. Goresnik E.A., Mys'kiv M.G. *Cupro(I)- $\pi$ -complexes with 1-allyloxybenzotriazole: Synthesis and crystal structure of  $CuBF_4 \cdot 2C_6H_4N_3(OC_3H_7) \cdot H_2O$  and  $CuCF_3COO \cdot C_6H_4N_3(OC_3H_7)$*  Russ. J. Coord. Chem., 2008, vol. 34, no 11, pp. 819-823. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070328408110055>
24. Lin-Ping Zhang, Miao Du, Wen-Jie Lu, Mak T.C.W. *Anion-controlled formation of diverse porous cobalt(II) coordination polymers with 1,2-bis(4-pyridyl)ethane- $N,N'$ -dioxide* Inorg. Chem. Commun., 2005, vol. 8, no 7, pp. 623-625. <http://dx.doi.org/10.1016/j.inoche.2005.04.006>
25. Revenko M.D., Bourosh P.N., Stratulat E.F., Corja I.D., Gdaniec M., Simonov Yu.A., Tuna F. *Copper(II) coordination compounds with 8-quinolinaldehyde semicarbazone: Synthesis and structure* Russ. J. Inorg. Chem., 2009, vol. 54, no 4, pp. 530-538. <http://dx.doi.org/10.1134/S003602360904007X>
26. Bo Xiao, Hongwei Hou, Yaoting Fan, Mingsheng Tang. *Impact of counteranion on the self-assembly of Cd(II)-containing MOFs: Syntheses, structures and photoluminescent properties* Inorg. Chim. Acta, 2007, vol. 360, no 9, pp. 3019-3025. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2007.02.038>
27. Koksharova T.V., Gritsenko I.S. *Coordination compounds of 3d-metal phthalates with semicarbazide* Russ. J. Gen. Chem., 2011, vol. 81, no 3, pp. 503-508. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363211030108>
28. Koksharova T.V., Samburskiy S.E. *Cobalt(II), nickel(II) and copper(II) chlorides and nitrates complexes with 4-phenylsemicarbazide* [Koordinacionnye soedinenija hloridov i nitratov kobal'ta(II), nikelja(II) i medi(II) s 4-fenilsemikarbazidom] Visn. Odes. nac. univ., Him., 2007, vol. 12, no 1, pp. 71-77. (in Russian).
29. Koksharova T.V., Gritsenko I.S., Samburskiy S.E., Baranov M.O. *Various copper(II) salts complexes with 4-phenylsemicarbazide* [Koordinacionnye soedinenija mednyh solej neorganicheskikh i organicheskikh kislot s 4-fenilsemikarbazidom] Visn. Odes. nac. univ., Him., 2007, vol. 12, no 9, pp.73-78. (in Russian).
30. Antsyshkina A.S., Koksharova T.V., Sadikov G.G., Gritsenko I.S., Sergienko V.S., Egorova O.A. *Synthesis and crystal structure of the copper(II) valerate complex with nicotinamide* Russ. J. Inorg. Chem., 2006, vol. 51, no 6, pp. 901-907. <http://dx.doi.org/10.1134/S003602360606009X>
31. Antsyshkina A.S., Sadikov G.G., Koksharova T.V., Gritsenko I.S., Sergienko V.S. *Synthesis and crystal structure of divalerratobis(nicotinamide)copper(II)* Russ. J. Inorg. Chem., 2006, vol. 51, no 10, pp. 1571-1576. <http://dx.doi.org/10.1134/S003602360610010X>
32. Sadikov G.G., Antsyshkina A.S., Koksharova T.V., Gritsenko I.S., Sergienko V.S. *Synthesis and Crystal Structure of the  $[Co_2(Nicotinamide)_4(C_6H_9COO)_4(H_2O)]$  Complex* Crystallography Reports, 2007, vol. 52, no 5, pp. 819-825. <http://dx.doi.org/10.1134/S1063774507050112>
33. Sadikov G.G., Koksharova T.V., Antsyshkina A.S., Gritsenko I.S., Sergienko V.S. *Synthesis and crystal structure of catena-bis(nicotinamide)aqua( $\mu$ -phthalato)copper(II) hemihydrate* Crystallography Reports, 2008, vol. 53, no 4, pp. 631-638. <http://dx.doi.org/10.1134/S1063774508040135>
34. Antsyshkina A.S., Sadikov G.G., Koksharova T.V., Gritsenko I.S., Sergienko V.S. *Synthesis, crystal and molecular structure of tetraaquabis(nicotinamide)cobalt(II) phthalate dehydrate* Russ. J. Inorg. Chem., 2009, vol. 54, no 8, pp. 1310-1315. <http://dx.doi.org/10.1134/S003602360908021X>
35. Cincadze G.V., Kiguradze R.A., Shnulin A.N., Mamedov H.S. *Kristallicheskaja i molekularnaja struktura addukta acetata medi(II) s amidom nikotinovoj kisloty*. Zhurn. struktur. himii, 1984, vol. 25, no 6, pp. 82-87. (in Russian)
36. Macaberidze M.M., Bacanov A. S., Gerr R.G., Struchkov Ju.T., Cincadze G.V. *Kristallicheskaja struktura digidrata diacetata bis-(nikotinamido)tetraakvokobal'ta(II)* Koord. himija. 1985, vol. 11, no 3. pp. 411-416. (in Russian)

37. Koksharova T.V. *The effect of a salt anion on a composition and properties of 3d-metals thiosemicarbazide complexes* [O vlijanii aniona soli na sostav i svojstva tiosemikarbazidnykh kompleksov 3d-metallov] Visn. Odes. nac. univ., Him., 2003, vol. 8, no 4, pp. 192-199. (in Russian).
38. Koval I.A., Sgobba M., Huisman M., Lüken M., Saint-Aman E., Gamez P., Krebs B., Reedijk J. *A remarkable anion effect on the crystal packing of two analogous copper complexes from a thiophene-containing phenol-based ligand* Inorg. Chim. Acta, 2006, vol. 359, no 12, pp. 4071-4078. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2006.04.012>
39. Farnum G.A., Martin D.P., Supkowski R.M., LaDuca R.L. *Counteranion and donor disposition effects on the topology of luminescent cadmium coordination polymers incorporating bis(pyridylmethyl)piperazine isomers*. J. Mol. Struct., 2009, vol. 927, no 1-3, pp. 101-110. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.03.012>
40. Torralba M.C., Cano M., Campo J.A., Heras J.V., Pinilla E., Torres M.R., Perles J., Ruiz-Valero C. *Molecular architectures of cationic  $[Pd(\eta^3-C_3H_5)(pz^{bp}py)]^+$  complexes and  $BF_4^-$  and  $CF_3SO_3^-$  as counteranions ( $pz^{bp}py=2-[3,5-bis(4-butoxyphenyl)pyrazol-1-yl]pyridine$ )* J. Organometal. Chem., 2006, vol. 691, no 12, pp. 2614-2622. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2005.12.071>
41. Torralba M.C., Cano M., Campo J.A., Heras J.V., Pinilla E., Torres M.R. *Liquid crystal behaviour of ionic allylpalladium complexes containing 2-pyrazolylpyridine as bidentate N,N'-ligand*. J. Organometal. Chem., 2006, vol. 691, no 4, pp. 765-778. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2005.09.053>
42. Ovejero P., Mayoral M.J., Cano M., Campo J.A., Heras J.V., Pinilla E., Torres M.R. *The 3,5-dimethyl-4-nitropyrazole ligand in the construction of supramolecular networks of silver(I) complexes*. J. Organometal. Chem., 2007, vol. 692, no 19, pp. 4093-4105. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.06.015>
43. Qing-Feng Xu, Qiu-Xuan Zhou, Jian-Mei Lu, Xue-Wei Xia, Li-Hua Wang, Yong Zhang. *Synthesis, structures and NLO properties of five non-centrosymmetric coordination compounds from the copper(II)/dps system ( $dps=4,4'$ -dipyridyl sulfide)*. Polyhedron, 2007, vol. 26, no. 17, pp. 4849-4859. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2007.06.033>
44. Ancyshkina A.S., Poraj-Koshic M.A., Gandlovich M., Dunaj-Jurcho M., Sadikov G.G., Cincadze G.V. *Kristallicheskaja i molekularnaja struktura bis(formiato)-bis(amidonikotinato)-akvo medi(II)*. Koord. himija, 1979, vol. 5, no 11, pp. 1716-1722. (in Russian).
45. Chatterton N.P., Goodgame D.M.L., Grachvogel D.A., Hussain I., White A.J.P., Williams D.J. *Influence of counteranion on the formation of polymeric networks by metal complexes of hexamethylenebis(acetamide)*. Inorg. Chem., 2001, vol. 40, no 2, pp. 312-317. <http://dx.doi.org/10.1021/ic000673i>
46. Lukov V.V., Tupolova Yu.P., Kogan V.A., Popov L.D. *Mono- and Binuclear Copper(II) Metal Chelates with 3,5-Di(tert-butyl)salicylaldehyde Acylhydrazones*. Russ. J. Coord. Chem., 2003, vol. 29, no 5, pp. 335-338. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1023675801876>
47. Maevskii O.V., Tupolova Yu.P., Kogan V.A., Lukov V.V., Popov L.D. *The effect of substituents in ligands and of anionic composition on the exchange interaction in binuclear Cu(II) complexes based on 2,6-diformyl-4-methylphenol*. Russ. J. Coord. Chem., 2006, vol. 32, no 9, pp. 676-679. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070328406090090>
48. Stuzhin P.A., Hamdush M., Ziener U. *Iron octaphenyltetraazaporphyrins: synthesis and characterization of the five-coordinate complexes of iron(III) ( $XFe^{III}OPTAP$ ;  $X=F, Cl, Br, I, HSO_4$ )*. Inorg. Chim. Acta, 1995, vol. 236, no 1-2, pp. 131-139. [http://dx.doi.org/10.1016/0020-1693\(95\)04633-K](http://dx.doi.org/10.1016/0020-1693(95)04633-K)
49. Kwiatkowski E., Ossowski T., Jankowska A. *Copper(II) and nickel(II) complexes of a neutral pentadentate Schiff base*. Polyhedron, 1985, vol. 4, no 7, pp. 1191-1196. [http://dx.doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)84104-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0277-5387(00)84104-2)
50. Jóna E., Sirota A., Šimon P., Kubranová M. *Thermochemical investigation of nickel(II)—nicotinamide—solvent interactions in solid halogeno and thiocyanato complexes*. Thermochim. Acta, 1995, vol. 258, pp. 161-173. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)02244-1](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031(94)02244-1)
51. Palade D.M., Mashkina E.V. *Differential Thermal and Thermogravimetric Studies of Carbonatodiphenanthrol inecobalt(III) Complexes*. Russ. J. Coord. Chem., 2003, vol. 29, no 12, pp. 864-867. <http://dx.doi.org/10.1023/B:RUCCO.0000008398.08439.df>
52. Semenov V.N., Naumov A.V. *Thermal Decomposition of Cadmium Thiourea Coordination Compounds*. Russ. J. Gen. Chem., 2001, vol. 71, no 4, pp. 495-499. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1012306512566>
53. Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Rogachev D.L., Belyavskii A.T. *Anion effect on the thermolysis of double complexes  $[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$  and  $[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]_2$* . Russ. J. Inorg. Chem., 2007, vol. 52, no 7, pp. 1033-1038. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023607070108>
54. Akashi H., Nishiura M., Mori M., Shibahara T. *Effect of outer sphere anions on the structure and color of nitrosylpentaamminechromium complex*. Inorg. Chim. Acta, 2002, vol. 331, no 1, pp. 290-295. [http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693\(02\)00687-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693(02)00687-4)
55. Ershov A.Yu., Litke S.V., Litke A.S., Mezentseva T.V., Grigor'ev Ya.M., Lyalin G.N. *Effect of Nonchromophoric ligands on the Spectral Characteristics of Ruthenium(II) (2,2'-Bipyridine)diphosphine*. Russ. J. Gen. Chem., 2002, vol. 72, no 8., pp. 1164-1166. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1020846922438>

56. Guseva G.B. , Antina E.V. , Vs'yugin A.I. , Mamardashvili G.M., Petrov V.V. *Reactions of Cu(II) and Co(II) acetates, acetylacetonates, and valinates with  $\alpha,\alpha$ -Dipyrrrolylemethen*. Russ. J. Coord. Chem., 2006, vol. 32, no 2, pp. 116-120. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070328406020060>
57. Budnikov S.S., Shkurpelo A.I., Pelyakh M.M. *Nature of the Chemical Bond and the Mutual Influence of Ligands in Co(III) Dioximinates*. Russ. J. Coord. Chem., 2001, vol. 27, no 6, pp. 407-413. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1011391809690>
58. Gofman M.M., Nefedov V.I. *Influence parameters. A quantitative characteristics of the capacity of ligands to exert mutual influence*. Inorg. Chim. Acta, 1978, vol. 28, no 1, pp. 1-17. [http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)87406-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693(00)87406-X)
59. Nefedov V.I. *Mutual influence of ligands in square complexes of transition and non-transition elements*. Chem. Phys., 1976, vol. 14, no 2, pp. 255-260. [http://dx.doi.org/10.1016/0301-0104\(76\)80042-0](http://dx.doi.org/10.1016/0301-0104(76)80042-0)
60. Khitrich N.V., Seifullina I.I., Nefedov S.E., Mazepa A.V. *Interaction between N,N,N',N'-tetramethylthiuram disulfide and cobalt(II) salts: Dependence of the product composition and structure on the nature of the anion*. Russ. J. Inorg. Chem., 2006, vol. 51, no 7, pp. 1000-1008. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023606070059>
61. Shul'man V.M., Savel'eva Z.A., Cheremisina I.M., Vasil'ev Ja.V., Anufrienko V.F. *Sintez i svoystva kompleksov medi(II) i zolota(III) s N,N'-difeniltiomochevinoj* Bulletin of Academy of the Sciences of the USSR. Division of Chemical Science, 1972. vip. 1, no 2, pp. 77-81. (*in Russian*).
62. Se-Eun Park, Woon Ju Song, Yon Ok Ryu, Mi Hee Lim, Rita Song, Kwan Mook Kim, Wonwoo Nam. *Parallel mechanistic studies on the counterion effect of manganese salen and porphyrin complexes on olefin epoxidation by iodosylarenes*. J. Inorg. Biochem., 2005, vol. 99, no 2, pp. 424-431. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2004.10.015>
63. Diniz V., Volesky B. *Effect of counterions on lanthanum biosorption by Sargassum polycystum*. Water Research, 2005, vol. 39, no 11, pp. 2229-2236. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2005.04.004>
64. Lei Zhang, Yun Ling, Feng Peng, Miao Du. *Anion-tuned self-assembly of zinc(II)-fluconazole complexes: Crystal structures, luminescent and thermal properties*. J. Mol. Struct., 2007, vol. 829, no 1-3, pp. 161-167. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.06.028>
65. Yun Gong, Tianfu Liu, Wang Tang, Fengjing Wu, Wenliang Gao, Changwen Hu. *Anion-directed assembly: Framework conversion in dimensionality and photoluminescence*. J. Solid State Chem., 2007, vol. 180, no 4, pp. 1476-1488. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2007.01.036>