

Х и м и я

УДК 541.49

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ¹*В. И. Зеленов², И. В. Шабанова³, М. Н. Цокур⁴*

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF COORDINATION COMPOUNDS

Zelenov V. I., Shabanova I. V., Tsokur M. N.

The work summarizes materials (basically over 1998–2005) on electrochemical synthesis of coordination compounds of p, d, f-elements with organic and inorganic ligands.

Координационная химия, как наука, сформировалась в конце XIX века после работ А. Вернера [1]. В настоящее время известны тысячи комплексных соединений [2]. Наряду с широким интересом к теоретическим аспектам этого раздела химической науки [3] большое значение для практики представляют такие свойства координационных соединений, которые позволяют использовать их в медицине [4, 5], в технологии металлов [6], при создании новых типов катализаторов [7, 8] и т. д. Это приводит к необходимости разработки высокоэффективных методов синтеза комплексных соединений. Описанные в литературе способы синтеза систематизированы рядом авторов [9–11, 15]. Однако разнообразие задач, возникающих в настоящее время, требует как модификации существующих методик, так и разработки новых.

Одним из наиболее перспективных методов синтеза координационных соединений можно считать способ электрохимического синтеза, которому посвящены несколько обзоров и монографий [10, 14, 79]. Значительная часть работ по данной методике выпол-

нена путем анодного растворения металла. К настоящему времени имеется ряд данных по применению этого метода к ранее неисследованным системам. Некоторые данные систематизированы в таблице.

На основании анализа табличных данных можно сделать следующие заключения:

1. Аппаратура. При синтезе возможны несколько режимов работы. Использование постоянного электрического тока приводит к необходимости периодической очистки электродов из-за высокой адгезии образовавшегося осадка [70]. Для удаления осадка с анода по ходу синтеза было предложено использование барботажа инертными газами [61] или механическое перемешивание. Эффективна, на наш взгляд, методика с использованием импульсного переменного тока [10, 67], а также более поздние модификации этого метода [68, 69]. В большинстве случаев при работе используются системы без контроля потенциала, а основным параметром, характеризующим процесс, является анодная плотность тока. Если же контроль потенциала проводится, то в качестве электрода сравнения исполь-

¹Работа выполнена при поддержке программы «Университеты России».

²Зеленов Валерий Игоревич, канд. хим. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Кубанского государственного университета.

³Шабанова Ирина Вячеславовна, канд. хим. наук, ассистент кафедры общей и неорганической и аналитической химии Кубанского государственного аграрного университета.

⁴Цокур Марина Николаевна, аспирант кафедры неорганической химии Кубанского государственного университета.

Данные по электрохимическому синтезу координационных соединений

Металл	Соединение	Условия синтеза	Ссылка
Al	AlL_x , где L — малат анион	анодное растворение алюминия	[12, 13]
Zn	ZnL_x , где L — β -аминвинилкетоны	цинковый анод, ацетонитрильный раствор β -аминвинилкетонов	[16]
	$[ZnL_6][BF_4]_2$, L — ДМСО, CH_3CN	40 мл диметилсульфоксида, 40 мл CH_3CN , HBF_4 (40 %), 2 В, 10 мА	[17]
	$[Zn(NCS)_4]^{2-} \cdot R_4N$, R — CH_3 , C_2H_5 , C_4H_9	9 мл 40 % HBF_4 , 40 г KNCS, 100 мл CH_3CN , R_4NCl , 2–5 В, 200 мА	[18]
	$[Zn_2L(H_2O)_n]$, L — производные диамина	цинковый анод, ацетонитрильный раствор 3-гидроксалицилового альдегида и диамина (2:1)	[19]
	$RZnX \cdot L$, $RZnX_2^-$, R — CH_3 , C_2H_5 , CF_3 , C_6H_5 , C_6F_5 , L — 2,2'-бипиридин, X — Cl, Br, J	2,5 мл RX, 15 мл ацетонитрила и бензола (1:1), 0,8 г бипиридина или 1,5–2 г $(C_3H_7)_4NX$	[20]
Cd	$RC_6H_4CdX \cdot S$, где R — CN, NO_2 , X — Cl, Br, J, S — 2,2'-дипиридин	50 мл CH_3CN , 0,5 г RX, 20–25 В, 10–30 мА, 25 мг $(C_2H_5)_4NX$ и 0,5 г 2,2'-дипиридина	[21]
	CdL_2 , где L — производные бензолидена	кадмиевый электрод, метанольный раствор лигандов	[22]
	$CdLL'$, где L — производные этилендиамина, L' — 1,10-фенантролин	кадмиевый анод, ацетонитрильный раствор производных этилендиамина и 1,10-фенантролина	[23]
	$Cd(RCOCHCOR')_2 \cdot L$, R — CH_3 , CF_3 , R' — CH_3 , C_3H_7 , L — 2,2'-дипиридин и др.	40 мл CH_3CN , 5–10 мл дикетоната, 2,2' — дипиридин, 8–45 В, 20–30 мА	[25]
	$[Cd(NCS)_4]^{2-} \cdot R_4N$, R — CH_3 , C_2H_5 , C_4H_9	9 мл 40 % HBF_4 , 40 г KNCS, 100 мл CH_3CN , R_4NCl , 2–5 В, 200 мА	[18]
	$CdLL'_n \cdot CH_3OH$, где L, L' — производные анилина	кадмиевый анод, метанольный раствор лиганда	[24]
	$[Cd(H_2daps)(H_2O)_2]S$, где S — CH_3CN , H_2O , CH_3OH , daps — 2,6-бис(1-салицилогидразонэтил)пиридин	исследование влияния растворителей CH_3CN , H_2O , CH_3OH и фоновых электролитов на кристаллизацию соединений	[26]
V	$[VL_6][BF_4]_3$, L — ДМСО, CH_3CN	50 мл ДМСО, 50 мл CH_3CN , CH_3CN , HBF_4 (40 %), 2 В, 100 мА	[17]
	VOl_2 , где L — ацетилацетонат, пиролл, ацетилпиролл	50 мл ацетилацетона, 15 мл ацетона и 15 мл CH_3OH и 35 мг $(C_2H_5)_4NClO_4$, 50 В, 10–50 мА	[27]
Cr	$[CrL_6][BF_4]_3$, L — ДМСО, CH_3CN	30 мл ДМСО, 30 мл CH_3CN , HBF_4 (40 %), или 5 мл HBF_4 (40 %) в диэтиловом эфире, 3,5 В, 100 мА	[17]
	$ET_5[CrFe(C_2O_4)(NCS)_8]$, где ET — бис(этилендитио)тетратиофульвален	электрохимически инициированное взаимодействие $[CrFe(C_2O_4)(NCS)_8]^{4-}$ с ET	[80, 81]
	$CrOL_2$, где L — ацетилацетонат, пиролл, ацетилпиролл	50 мл ацетилацетона, 15 мл ацетона и 15 мл и 35 мг CH_3OH , $(C_2H_5)_4NClO_4$, 50 В, 10–50 мА	[27]
	$Cr(OOCR)_3$, где R — C_2H_5 , C_6H_5	50 мл CH_3CN , 40 мг $(C_2H_5)_4NClO_4$, 1–2 г RCOOH, 23–26 В, 30 мА	[28]
Mn	$[MnL_6][BF_4]_2$, L — ДМСО, CH_3CN	30 мл диметилсульфоксида, 30 мл HBF_4 (40 %), 2 В, 100 мА	[17]
	MnL_2 , где L — 2 ацетилпиролл	0,4 г 2-ацетилпиролла, 5 мл CH_3OH и 10 мг $(C_2H_5)_4NClO_4$, в атм. N_2 , в темноте, 50 В, 10–50 мА	[27]
	$Mn(OC_2H_5)_2$	насыпной марганцевый электрод, плотность тока 5–6 А/дм ³	[29]
	$Mn(OOCR)_2$, где R — CH_3 , C_2H_5 , C_6H_5 , n — C_7H_{15}	50 мл CH_3CN , 40 мг $(C_2H_5)_4NClO_4$, 1–2 г RCOOH, 28–50 В, 30 мА	[28]

Продолжение табл. на следующей стр.

Металл	Соединение	Условия синтеза	Ссылка
Fe	$[\text{FeL}_6][\text{BF}_4]_3$, L — ДМСО, CH_3CN	30 мл ДМСО, 30 мл CH_3CN , HBF_4 (40 %), или 5 мл HBF_4 (40 %) в диэтиловом эфире, 4 В, 40 мА	[17]
	$\text{Fe}(\text{OOCR})_2$, где R — CH_3 , C_2H_5 , C_6H_5 , n — C_7H_{15}	50 мл CH_3CN , 40 мг $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$, 1–2 г RCOOH , 24–40 В, 30 мА	[28]
	FeL_x , где L — 2,5-пентадионат	бездиафрагменная ячейка, температура $292 \pm 0,5$ К	[30]
	$\text{KFe}^{2+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]$	$\text{Na}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]$, KCl , FeCl_3 ($\text{C} = 10^{-3}$ М), 0,2 В	[31]
	$[\text{Z}]_7[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_2$, где Z — тетраафульвален	окисление смеси $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ и Z в растворе ацетонитрила и ацетофенола (4:1)	[82]
	Fe^{2+}L_x , где L — поли-5-винилтетразол	электрохимическое окисление железа в растворе лиганда	[32]
Co	$[\text{CoL}_6][\text{BF}_4]_3$, L — ДМСО, CH_3CN	50 мл ДМСО, 50 мл CH_3CN , HBF_4 (40 %), 2 В, 100 мА	[17]
	CoL_2 , где L — производные озоллина	анод из кобальта, ацетонитрильный раствор производных озоллина	[33]
	$\text{Co}(\text{OOCR})_2$, где R — C_2H_5 , C_3H_5 , C_5H_9 , C_6H_5 , C_7H_{15} , олеонат, линолят	50 мл ацетонитрила, 40 мг $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$, 0,1–2 г RCOOH , 12–46 В, 20 мА	[28]
	$[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-} \cdot \text{R}_4\text{N}$, R — CH_3 , C_2H_5 , C_4H_9	9 мл 40 % HBF_4 , 40 г KNCS , 100 мл, R_4NCl , 2–5 В, 200 мА	[18]
	CoL_2S_x , где L — пиридин-производные, S — 1,10-фенантролин, ДМФА	анод из кобальта, раствор пиридинпроизводных и 1,10-фенантролина	[34]
	CoO_x	катод из нержавеющей стали IX18H10T. Плотность тока 4 А/дм ³	[35]
Ni	NiL_x , где L — этилцеллозольв	никелевый электрод, ацетонитрильный раствор этилцеллозольва	[36]
	NiL_2 , где L — 2 ацетилпиролл	0,4 г 2-ацетилпиролла, 5 мл CH_3OH и 10 мг $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$, в атмосфере азота 50 В, 10–50 мА	[27]
	NiL_x^y , где L — гистидин	метод АСМ, ацетонитрильный раствор гистидина	[37]
	$\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x(\text{chxn})_2\text{Cl}_3$, $\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Cl}_y\text{Br}_{1-y}(\text{NO}_3)_2$	электрохимическое окисление в ацетонитриле	[38]
	NiL_2S , где L — [(4-метилфенил)сульфонил]-имино-(1-пиридин), S — пиридин, бипиридин, 1,10-фенантролин	анод из железа, ацетонитрильный раствор — [(4-метилфенил)сульфонил]-имино-(1-пиридина) и пиридина, бипиридина, 1,10-фенантролина	[39]
	$[\text{Ni}_2\text{L}_2\text{S}_2]$, где L — производные диамина, S — 1,10 фенантролин	никелевый анод, CH_3CN , 1–6 В	[40]
In	$[\text{InL}_6][\text{BF}_4]_3$, L — ДМСО, CH_3CN	40 мл ДМСО, 40 мл CH_3CN , HBF_4 (40 %), 1 В, 50 мА	[17]
Ti	TiOL_2 , где L — ацетилацетонат, пиролл, ацетилпиролл	50 мл ацетилацетона, 15 мл ацетона и 15 мл CH_3OH и 35 мг $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$, 50 В, 10–50 мА	[27]
	TiJ_x	растворение титана при величинах потенциала более 3 В, при более низких значениях происходит восстановление иода	[41]

Продолжение табл. на следующей стр.

Металл	Соединение	Условия синтеза	Ссылка
Cu	CuL_2 , где L — 2 ацетилпиролл	0,4 г 2-ацетилпиролла, 5 мл CH_3OH и 10 мг $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$, в атм. N_2 , в темноте, 50 В, 10–50 мА	[27]
	$\text{Cu}^+(\text{CH}_3\text{COCHCOOC}_2\text{H}_5) \cdot [\text{P}(\text{NC}_2\text{H}_5)_3]_2$	электрохимический синтез в ацетонитриле, метаноле	[58]
	CuL , где L — β -аминовинил	анодное растворение меди в ацетонитрильном растворе β -аминовинила	[42]
	$\text{Cu}^+\text{C}=\text{CC}_6\text{H}_5$	1,8 г фенилацетилена, 50 мл ацетона или ацетонитрила, 25 мг $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$	[43]
	CuJ_x	медный анод, процесс в природных иодсодержащих водах	[44]
	Cu^{2+}L_x , где L — диэтил-2,3-диоксопентодионат-2-арилгидразон производные	электрохимическое растворение меди в ацетонитрильном растворе лигандов, 1,5 В	[45]
	$\text{Cu}(\text{RCOCHCOR})_2$, где R — CH_3 , C_2H_5 и др.	катод из стали Ст3, тетраэтиламмоний бромат, плотность тока 20–25 мА/см ³	[46]
	CuL_x , где L — производные пираксикама и изоксикама	электроокисление меди в ацетонитриле без фоновых электролитов	[47]
	Cu^+L_x , Cu^{2+}L_x , где L — 2-бутенолид	медный анод, ацетонитрильный раствор 2-бутенолида, перхлорат лития, плотность тока 2,8–5 мА/см ³	[48]
	CuLX , где L — аллил-производные, X — галогены, карбамид, тиоционат	переменный ток, спиртовой раствор $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и аллилпроизводного	[49–55]
	$\text{Cu}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-L}) \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, где L — сульфатизол	окисление меди с платиновым анодом, раствор CuCl_2 , НЛ в вода: ДМСО (1:1), $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}_4$	[56]
Au	$[\text{Au}(\text{NCS})_4]^- \cdot \text{R}_4\text{N}$, R — CH_3 , C_2H_5 , C_4H_9	9 мл 40 % HBF_4 , 40 г KNCS , 100 мл CH_3CN , R_4NCl , 2–5 В, 200 мА	[57]
	$[\text{AuL}_3]^{3+}$, $[\text{AuL}_2]^+$, L — тиокарбамид	рабочий электрод из золота, вспомогательный платиновый	57
Ag	$\text{Ag}_6(6\text{-CH}_3\text{SiPySe})_6$, где Si — силл, Py — пиридин	электрохимическое окисление серебра в ацетонитрильном растворе лиганда	[59]
Os	$[\text{Os}^{4+}\text{LCl}_2(\text{NH}_3)]$, где L — гидротрис(1-пиразолон)борат	электрохимическое окисление $\text{Os}^{2+}\text{LCl}_2\text{N}$ в кислой среде	[60]
U	$\text{U}^{\text{IV}}\text{L}_4$, UO_2L_2 где L — β -дикетонат	50 мл ацетонитрила, 0,4–2 г лиганда, барботирование сухим N_2 или O_2 , 21–36 В, 25–30 мА	[61]
Th	$\text{ThCl}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ ($(\text{CH}_3)_4\text{N}$) ₂ ThBr ₆	50 мл ацетонитрила, 4 г Cl_2 (Br_2), $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ 1,5 гр, 5–25 В, 25–50 мА	[62]
	ThL_4 , где L — 2,5-пентадионат	50 мл ацетона, 4 мг/мл 2,5-пентадионата	[30]
	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot n\text{S}$, где S — диметилсульфоксид, бипиридин, фенол	11,3 г азотной кислоты, ацетонитрил, диметилсульфоксид, бипиридин, фенол, 10–20 В, 10 мА	[63]
Ln	$\text{LaL}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, где L — 2,5-пентадионат и др.	бездиафрагменная ячейка, плотность тока 28–50 мА/см ²	[70]
	$\text{SmL}_3 \cdot 3\text{HL}$, где L — 2,5-пентадионат	0,9 М раствор ацетилацетона в CH_3CN , атм. аргон, плотность тока 0,5–10,8 мА/см ³	[71]
	$(\text{ET})[\text{Dy}(\text{NCS})_6\text{NO}_3]\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ где (ET=бис(этилендитио)тетратиофульвален)	электрохимическое окисление ET в растворе хлорбензола и этанола	[64]
	LaL_3 , где L — ацетилацетон, карбоновые кислоты	ацетонитрильный раствор лиганда, перхлорат лития, плотность тока 5 мА/см ³	[65, 66]

* — номенклатура соединений соответствует наименованиям приведенным в оригинальных работах

зуют хлорсеребряный или каломельный электрод, концы которых оттягивают в виде капилляра Луггина.

В качестве ячеек авторы, в основном, используют бездиафрагменные ячейки с различной формой электродов. Например, анод может быть выполнен в виде стержня из целевого металла, а катод — из никелевой фольги и расположен вдоль внутренней стенки ячейки. Соотношение площади анода и катода 1:7 [70,71]. Другим вариантом является использование анода из металлической меди, а катод может быть изготовлен из стали Ст3 или легированной стали. В случае, если исследуется кинетика процесса, часто используют вращающийся дисковый электрод с кольцом. Кроме того, возможно использование графитового и платинового катода, т. к. эти материалы традиционны для электрохимии.

2. Растворители и фоновые электролиты. В первоначальных исследованиях в качестве растворителя использовалась вода [9]. В дальнейшем использовался целый ряд органических растворителей, таких как диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА), ацетон, спирты [10]. Но в последние 15–20 лет чаще применяют ацетонитрил CH_3CN , что связано с его инертностью в большинстве исследуемых процессов, а также высокой растворимостью в нем многих органических лигандов.

В качестве фонового электролита используют соли тетрабутиламмония или тетраэтиламмония, хлорид лития, перхлорат лития и тетраэтиламмония. Из растворов, полученных в результате электролиза, синтезированные соединения можно выделить с использованием стандартных лабораторных методик [26]: высаливания, экстракции, кристаллизации и др.

3. Анализ синтезированных комплексов. Для исследования полученных веществ применяются все современные методы химического и физико-химического анализа [85].

Преимущества методов электрохимического синтеза:

1. В отличие от других методик, используемых в современной координационной химии (темплатного [83], гидротермального [72], механохимического (трибохимического) [73–75], ионообменного [76] и других методов синтеза [86]), возможность применения стандартной аппаратуры, которой располагает большинство химических лабораторий.

2. Широкая гамма лигандов, которые можно использовать, поскольку не требуется подбирать общий растворитель для лиганда и соли металла.

3. Возможность точного контроля параметров процесса для получения продуктов заданного состава.

4. «Мягкие» условия синтеза, что позволяет, в отличие от механохимического метода, избежать деструкции полученных продуктов при отклонениях параметров от оптимума.

5. Процесс электрохимического синтеза можно осуществить в одну стадию.

6. Возможна регенерация растворителей, что позволяет использовать процесс с рециклом.

7. Возможность получения соединений с аномальными степенями окисления металлов [77] и синтез новых соединений путем изменения степеней окисления металлов в уже полученных комплексах [42, 55, 60].

Все перечисленные преимущества уже позволили получить ряд практически важных соединений, а дальнейшее развитие методов электрохимического синтеза открывает широкие возможности для ряда современных технологий, например, для получения наноматериалов [68,78], гетерометаллических [84] и разнолигандных комплексных соединений [68,69].

Литература

1. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. Л.: Химия, 1971. 631 с.
2. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1985. 456 с.
3. Костромина Н. А., Кумок В. Н., Скорик И. А. Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1990. 432 с.
4. Яцимирский К. Б. Введение в бионеорганическую химию. Киев, Наукова думка, 1976. 685 с.
5. Хьюз М. Неорганическая химия биологических процессов. М.: Мир, 1983. 420 с.
6. Координационные соединения редкоземельных элементов / Под ред. В. И. Спицина, Л. И. Мартыненко. М.: Изд МГУ, 1974. 168 с.
7. Филиппов А. П., Спирин Ю. В. Исследование каталитического действия бисацетилацетоната Co(II) в реакции хлорала с фенилизонотоматом // ТЭХ. 1971. № 7. Вып. 3. С. 340–346.
8. Николаев А. Ф., Белгородская К. В., Лурина Б. И., Андреева Е. Д. О полимеризации винилацетата в присутствии триацетилацетоната марганца и спирта // Высокомолекуляр-

- ные соединения. 1971. Т. 13. № 5–6. С. 1018–1023.
9. Кукушкин В. Ю., Кукушкин Ю. Н. Теория и практика синтеза координационных соединений. Л.: Наука, 1990. 260 с.
 10. Гарновский А. Д., Васильченко И. С., Гарновский Д. А. Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды в химии. Ростов-на-Дону: ЛаПО, 2000. 355 с.
 11. Прямой синтез координационных соединений / Под ред. В. В. Скопенко. Киев: Вентури, 1997. 172 с.
 12. Лазарев В. Ф., Суханова Л. С., Левин А. И. К вопросу о механизме анодного растворения алюминия // Электрохимия. 1975. Т. 11. Вып. 5. С. 841–843.
 13. Сурганов В. Ф., Позняк А. А. Исследование растворения алюминия при анодировании в растворе малоновой кислоты // Журнал прикладной химии. 2000. Т. 73. Вып. 2. С. 221–226.
 14. Томилов Л. П. Электрохимические синтезы с растворяющимся анодом // Электрохимия. 1996. Т. 32. Вып. 11. С. 30–42.
 15. Синтезы соединений РЗЭ / Под ред. В. В. Серебренникова. Томск: Изд-во Томского университета, 1986. Т. 2. С. 345–350.
 16. Гарновский А. Д., Анпилова Е. Л., Анцышкина А. С., Бичеров А. В., Коришунов О. Ю. Металлокомплексы новых амбидентатных лигандов: β -енаминовинилкетоны с аннелированным 1,2-бензотиазин-1,1-диоксидным фрагментом и антипириновым заместителем // Координационная химия. 2004. Т. 30. № 3. С. 235–237.
 17. Habeeb J. J., Said F. F., Tuck D. G. Direct electrochemical synthesis of cationic complexes // J.C.S. Dalton. 1984. V. 1. P. 118–120.
 18. Oldhan C., Taylor M. J., Tuck D. G. Direct electrochemical synthesis of metal thiocyanates complexes // Inorg. chem. Acta. 1985. 100. P. 9–10.
 19. Sanmartin J., Bermeio M. R., Garcia-Deibe A. M., Fernandes A. R. Zinc and cadmium complexes with versatile hexadentate Schiff base ligands. The supramolecular self-assembly of aB-P case-like complex // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2000. V. 30. No. 22. P. 4174–4181.
 20. Habeeb J. J., Osman A., Tuck D. G. Electrochemical synthesis of neutral and anionic organozinc halides // J. of organometallic chem. 1980. 185. P. 117–127.
 21. Sald F. F., Tuck D. G. The direct electrochemical synthesis of organometallic halides of zinc and cadmium with substituted phenyl halides // J. of organometallic chem. 1982. 224. P. 121–124.
 22. Бурлов А. С. и др. Комплексные соединения азометинов с пятичленным координационным узлом MN_2S_2 : металлохелаты $2\{[4-\{3,5\text{-дифенил-4,5-дигидропиразол-1-ил}\}\text{бензиден}]\text{амино}\}\text{бензолтиола}$ // Журнал общей химии. 2004. Т. 74. Вып. 5. С. 840–843.
 23. Sanchez-Piso Jose, Garcia-Vasques Jose A., Romero Jaime, Duran Maria L., Sousa-Pedrares Antonio, Labisbal Elena, Nascimento Otacio R. Electrochemical synthesis and crystal structures of nickel (II), copper (II), zinc (II), and cadmium (II) complexes with N,N'-bis[(4-methylphenyl)sulfonyl]ethylenediamine // Inorg. chim. Acta. 2002. V. 328. No. 1, P. 111–122.
 24. Kharisov B. L., Garnovskii D. A., Blanco L. M., Burlov A. S., Vasilchenko I. S., Garnovskii A. D. Direct electrochemical synthesis of novel transition metal chelates of tridentate azomethinic ligands // Polyhedron. 1999. V. 18. No. 7. P. 985–988.
 25. Bustos L., Green J. H., Hencher J. L., Khan M. A., Tuck D. G. The electrochemical synthesis of β -diketonato complexes of cadmium(II) and their adducts; the crystal and molecular structure of $Cd(acac)_2phen$ // Can. J. chem. 1983. V. 61. P. 2141–2146.
 26. Fondo M., Sousa Antonio, Bermeio Manuel R., Garcia-Deibe Ana, Sousa-Pedrares Antonio, Hoyos Olga L., Hellivell Madeleine. Electrochemical synthesis and X-ray characterization of cadmium complexes containing 2,6-bis(1-salicyloylhydrazonoethyl)pyridine. The influence of the supporting electrolyte on the nature of the isolated compounds // Eur. J. Inorg. Chem. 2002. V. 29. № 3. P. 703–710.
 27. Habeeb J. J., Tuck D. G., Walters F. H. Direct electrochemical synthesis of some metal chelate complexes // J. coord. chem. 1978. V. 8. P. 27–33.
 28. Kumar N., Tuck D. G., Watson D. The direct electrochemical synthesis of some transition metal carboxylates // Can. J. chem. 1987. V. 65. P. 740–743.
 29. Каабак А. В., Томилов А. П. Синтез этилата марганца // Журнал общей химии. 1997. Т. 67. Вып. 2. С. 341.
 30. Kostyuk N. N., Dick T. A., Tereshko N. V. The influence of electrochemical activation on dissolving of iron with acetic acid. Modern trends in organometallic and polymer chemistry. International conference dedicated to the 50th Anniversary of INFOS Moscow / Books of abstracts Moscow. 2004. P. 121.
 31. Гольцев Ю. Г. Электросинтез и свойства аквапентацианоферрата железа(III) — нового аналога берлинской лазури // Электрохимия. 1995. Т. 31. Вып. 1. С. 19–25.
 32. Саргисян С. А., Саакян Л. А., Маргарян К. С. Электросинтез поли-5-винилтетразольного полихелата железа // Электрохимия. 1998. Т. 34. № 8. С. 917.
 33. Castro Jesus, Cabalerio Santiago, Perez-Lourido Paulo, Romero Jaime, Garcia-Vazquez Jose A., Sousa Antonio. Electrochemical

- synthesis, X-ray diffraction and Spectroscopic Characterization of Co (II) compounds with[(4-methylphenyl)sulfonyl]-1H-imino-2-phenyl-2-oxazolines // *Polyhedron*. 2001. V. 20. No. 18. P. 2329–2337.
34. *Cabalerio Santiago, Castro Jesus, Garcia-Vasques Jose A., Romero Jaime, Sousa A.* Direct electrochemical synthesis of cobalt (II) complexes of tosylamides: crystal structures of [CoL₂Pyr₂], [CoL₂DMF₂], [CoL₂Dipy] and [CoL₂Phen], L=[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-pyridylamide // *Polyhedron: International Journal for Inorganic and Organometallic chemistry*. 2000. V. 19. No. 13. P. 1607–1614.
 35. *Иванова Н. Д., Болдырев Е. И., Стадник О. А., Железнова А. И.* Состав и потенциометрические свойства продуктов анодного окисления Co(II) // *Укр. хим. журн.* 2004. Т. 70. № 5. С. 51–53.
 36. *Бухтияров А. В., Зиновьева Г. А.* Синтез алкоксидов переходных металлов на основе этилцеллозольва // *Журнал общей химии*. 1990. Т. 60. Вып. 6. С. 1333–1336.
 37. *Agarwal G., Naik R. R., Moiley O.* Immobilization of histidine tagged proteins on nickel by electrochemical dipen nanolithography // *Journ. Americ. Chem. Soc.* 2003. V. 125. № 24. P. 7403–7412.
 38. *Manabe T., Ishii T., Matsuzaka H., Yamashita M., Kawashima T., Marumoto K., Tanka H., Iton Y., Kuroda S., Okamoto H.* Synthesis and physical properties of halogen-bridged Ni-Pd mixed-metal complexes, Ni_{1-x}Pd_x(chxn)₂XY₂ // *International Conference on Science, and Technology of Synthetic Metals*. Gastein, 15–21 July 2000. *Synth. Metals*. 2001. V. 120. No. 1–3. P. 925–926.
 39. *Cabalerio S., Castro J., Vazquez-Lopez E., Garcia-Vazquez J. A., Romero J., Sousa A.* Electrochemical synthesis of nickel (II) complexes of tosylamides: Crystal structures of [(4-methylphenyl)sulfonyl]-imino-1H-pyridine], 2,2'-bi-pyridinebis{[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-pyridyl-amide} nickel (II), and 1,10-phenantroline bis{[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-pyridyl-amide}nickel(II) // *Polyhedron*. 1999. 18. No. 11. P. 1669–1674.
 40. *Bernal Mar., Garcia-Vazquez J. A., Romero J., Gomes C., Duran M. X., Sousa A., Souza-Pedrares A., Rose D. J., Maresca K. P., Zubieta J.* Electrochemical synthesis of cobalt, nickel, copper, zinc and cadmium complexes with N[(2-hydroxyphenyl)methylidene]-N'-tosylbenzene-1,2-diamine. The crystal structures of {(1,10-phenantroline)[N-(2-oxophenyl)methylidene]-N-tosylbenzene-1,2diaminato} nickel(II) and {1,10-phenantroline}[N-(2-oxophenyl)methylidene]-N'-tosylbenzene-1,2diaminato}nickel(II) and {1,10-phenantroline}[N-(2-oxophenyl)methylidene]-N'-tosylbenzene-1,2-diaminato} copper (II) // *Inorg. chim. acta*. 1999. V. 295. No. 1. P. 39–47.
 41. *Атаносянц А. Г., Саушкин Б. П.* Некоторые особенности растворения титановых сплавов в водных растворах иодистых солей // *Химическая технология*. 2003. № 7. С. 5–7.
 42. *Бурлов А. С., Кузнецов А. И., Ураев А. К., Бондаренко Г. И., Васильченко И. С., Гарновский А. Д.* Трехядерные металлохелаты β-аминовинилинов // *Журнал общей химии*. 2003. Т. 73. № 3. С. 1261–1268.
 43. *Kumar N., Tuck D. G.* An efficient electrochemical synthesis of phenylethynyl copper(I) C₆H₅C≡CCu // *J. of organometallic chem.* 1985. 281. P. 47–48.
 44. *Исаханова А. П., Курбанов С. Г.* Электрохимический синтез иодистой меди из иодосодержащих вод // *Вестник ДГУ*. 2003. № 4. С. 68–71.
 45. *Issal M., Abdel-Ghani N. T., Abo El-Ghar V. F.* Ligational behaviour of electrochemically synthesized copper (II) Complexes of diethyl-2,3-dioxopentanedioate-2-arylhydrazones derivatives // *Synth. and React Inorg. and Metal-Org. Chem.* 1999. 29. No. 9. P. 1593–1609.
 46. *Широкий В. Л., Винокуров И. И., Костюк Н. Н.* Электрохимический синтез β-дикетонатов меди(II) // *Журнал общей химии*. 1996. № 2. С. 184–188.
 47. *Mendes-Rojas M. A., Gordova-Lozano F., Gojon-Zorrilla G., Gonzales-Vergara E., Quiros M. A.* Direct electrosynthesis of Cu, Cd, Zn complexes of pyroxicam (4-hydroxy-2-methyl-N-(2-pyridyl)-2H-1,2-benzothiazine-3-carboxamide-1,1-dioxide) and isoxicam (4-hydroxy-2-methyl-N-(5-methyl-3-isox-azolyl)-2H-1,2-benzothiazine-3-carboxamide-1,1-dioxide) in nonaqueous media by in-situ generation of supporting electrolyte // *Polyhedron*. 1999. V. 18. No. 20. P. 2651–2658.
 48. *Фролов В. Ю., Зеленов В. И., Панюшкин В. Т.* Электрохимический синтез новых комплексных соединений Cu(I) и Cu(II) с 2-бутенолидом // *Журнал общей химии*. 1996. Т. 66. Вып. 7. С. 1221.
 49. *Филенчук Е. Я.* π-комплексы меди с аллильными производными гуанидина // *Координационная химия*. 1999. Т. 25. № 8. С. 626–630.
 50. *Кинжибало В. В., Мыськив М. Г., Давыдов В. Н.* Синтез и кристаллическая структура комплексов меди (I) с хлоридом N-аллилгексаметилентетраминия, полученных в средах различной кислотности // *Координационная химия*. 2002. Т. 28. № 12. С. 927–933.
 51. *Филинчук Я. Е., Олейник В. В., Гловяк Т., Мыськив М. Г.* N- и S- производные тиомочевинны как лиганды. Синтез и кристаллическая структура 4CuCl·6All-NHCSNH₂ и [(All-NH)₂C-SC₂H₅] Cu₂Cl_xBr_{3-x} (x=0,765, All-аллил) // *Координационная химия*. 2001. Т. 27. № 2. С. 139–147.
 52. *Филинчук Я. Е., Мыхаличко Б. М., Давыдов*

- V. H.* Синтез и строение ионных π -комплексов меди(I) с хлоридом и бромидом пропаргиламина состава $[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_3]\text{CuX}_2$ // Журнал неорганической химии. 2001. Т. 46. № 7. С. 1102–1108.
53. *Горешник Е. А., Павлюк А. В., Шолмейер Д., Мыськив М. Г.* Синтез и кристаллическая структура π -комплексов меди (I) с бромидом 1,3-диаллилбензотриазолия состава $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{C}_3\text{H}_5)_2]\text{Cu}_2\text{Br}_3$ // Координационная химия. 1994. Т. 25. № 9. С. 699–703.
54. *Горешник Е. А., Давыдов В. Н., Павлюк А. В., Мыськив М. Г.* Синтез и кристаллическая структура двух комплексов меди с хлоридом $\text{N,N}'$ -диаллилбензимидазолия состава $[\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_2]^+[\text{Cu}^{3+}\text{Cl}_4]^{2-}$ и $[\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_2]^+\text{Cu}_2^+\text{Cl}_3^-$ // Координационная химия. 1999. Т. 25. № 10. С. 784–789.
55. *Филинчук Я. Е., Мыськив М. Г.* Катион N-аллилалдимиция как лиганд. Синтез и кристаллическая структура соединения $[(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2]\text{Cu}_3\text{Cl}_4$ // Координационная химия. 2000. Т. 26. № 3. С. 229–234.
56. *Alzuet G., Real J. A., Borrás J., Santiago-García R., García-Granada S.* Tetrakis[(p-hydroxy)(u-sulfathiazolato)copper (II)]tetrakis(dimethyl-sulfoxide): A new square-planar tetranuclear copper (II) complex containing four hydroxo and four NCN-sulfathiazolato bridges. Electrochemical synthesis, crystal structure, and magnetic properties // Inorg. Chem. 2001. V. 40. No. 10. P. 2420–2423.
57. *Козин Л. Ф., Козина С. А., Богданова А. К.* Кинетика и механизм электрохимии золота в растворе тиокарбамида // ТЭХ. 2003. Т. 39. № 2. С. 123–129.
58. *Tang Dexiang.* Xuzhou shifan dauxue xuebao. Ziran kexue ban=J // Univ. Natur. Sci. Ed. 2001. V. 19. № 3. P. 45–47.
59. *Rodrigues A., Romero J., García-Vazquez J. A., Duran M. L., Sousa-Pedrares A., Sousa A., Zubieta J.* Electrochemical synthesis of copper and silver pyridine-2-seleno-Lato complexes: crystal structure of (6-trimethylsilylpyridine-2-selenolato)silver (I) $[\text{Ag}_6(6-\text{Me}_3\text{SiPySe})_6]$ // Inorg. chim. acta. 1999. V. 284. No. 1. P. 133–138.
60. *E1-Samanody, El-Sayed, Demadis Konstantinos P., Meyer Thomas J., White Peter S.* Reversible osmium (IV), nitride to osmium (II) ammine inter-Conversion in complexes containing polypyrasolyl ligands // Inorg. Chem. 2001. V. 40. No. 15. P. 3677–3686.
61. *Matassa L., Kumar N., Tuck D. G.* The direct electrochemical synthesis of chelate complexes of uranium(IV) and uranium(VI) // Inorg. chem. acta. 1985. V. 109. P. 19–21.
62. *Kumar N., Tuck D. G.* The direct electrochemical synthesis of neutral and anionic complexes of thorium(IV) // Can. J. chem. 1982. V. 60. P. 2579–2582.
63. *Kumar N., Tuck D. G.* The direct electrochemical synthesis of some thorium(IV) nitrate complexes // Can. J. chem. 1984. V. 62. P. 1701–1704.
64. *Kushch N. D., Kazeuz O. N., Gritsenko V. V., Buravov L. I., Van K. V., Dyachenko O. A.* Novel packing type of ET radical cation layers in a new organic conductor $(\text{ET})_5[\text{Dy}(\text{NCS})_6\text{NO}_3]\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ with a metal-complex lanthanide anion // Synth. Metals. 2001. V. 123. No. 1. P. 171–177.
65. Пат. 2191190 РФ. МПК(7) C07F5/00, C07C49/92. Способ получения ацетилацетонатов редкоземельных элементов / В. Ю. Фролов, В. Т. Панюшкин, В. И. Зеленов.
66. *Панюшкин В. Т., Зеленов В. И., Тюхтенева З. И., Фролов В. Ю.* Синтез новых карбоксилатных комплексов редкоземельных элементов // Журнал общей химии. 1995. Т. 65. Вып. 3. С. 517.
67. *Богдашев И. Н., Гарновский А. Д., Осипов О. А., Григорьев В. П., Гонтмахер И. Н.* Комплексные соединения металлов с некоторыми азотсодержащими лигандами // Журнал общей химии. 1976. Т. 46. Вып. 3. С. 675–680.
68. *Шабанова И. В., Панюшкин В. Т., Стороженко Т. П., Зеленов В. И., Фролов В. Ю.* Гетероядерные комплексные соединения железа (III) и неодима (III) с оксикислотами как исходные вещества для синтеза наноматериалов // Экологический вестник научных центров стран ЧЭС. 2004. № 3. С. 86–89.
69. Пат. 2237749/C2 РФ. МПК C25B3/12, C07F5/00, C07C49/92. Способ получения разнолигандных комплексов редкоземельных элементов с ацетилацетоном и цис- или трансбутендиовой кислотой / И. В. Шабанова, В. Ю. Фролов, В. Т. Панюшкин, В. И. Зеленов.
70. *Костюк Н. Н., Дик Т. А., Торенс Н. В., Требнев А. Г.* Электрохимический синтез β -дикетонатов La(III) в этаноле // Электрохимия. 2003. Т. 38. Вып. 11. С. 1376–1379.
71. *Костюк Н. Н., Дик Т. А., Требнев А. Г., Широкий В. А.* Анодное растворение самария в ацетонитрильном растворе // Электрохимия. 2003. Т. 39. Вып. 11. С. 1371–1375.
72. *Kyone Absuld, Kimata Mitshyoshi, Kafta Tamao.* Hydrothermal synthesis and structural investigation of silver magnesium complex of benzene hexacarboxylic acid (mellitic acid) $\text{Ag}_2\text{Mg}_2[\text{C}_6(\text{COO})_6]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ with two dimensional layered structure // Inorg. Chim. Acta. 2004. T. 357. No. 9. P. 2519–2524.
73. *Горелов Н. П., Никольский В. И., Самсонов А. П.* Трибохимическая и ультразвуковая стимуляция синтеза некоторых комплексонатов // Материалы 17 Всес. Чугаев. совещания по химии коорд. соединений. Минск, 1990. С. 85.
74. *Борисов А. П., Петрова Л. А., Махаев*

- В.Д. Механосинтез ацетилацетонатов 3d-металлов // Журнал общей химии. 1992. Вып. 1. С. 15–17.
75. Петрова Л. А., Борисов А. П., Алимин В. В., Махаев В. Д. Твердофазный синтез β -дикетонатов меди (II) при механической активации // Журнал неорганической химии. 2001. Т. 46. № 10. С. 1655–1661.
76. Стороженко Т. П., Зеленов В. И., Фролов В. Ю., Шабанова И. В. Синтез и некоторые физико-химические свойства гетерометаллических комплексных соединений неодима(III) и железа(III) с янтарной кислотой и ее производными // Координационная химия. 2005. Т. 31. № 5. С. 397–400.
77. Chakravorti M. C. Elektrosynthesis of coordination compounds by the dissolution of metal anodes using ligand precursors / Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci. 1996. V. 108. No. 3. P. 175–180.
78. Natter H., Hempelmann R. Tailer — made nanomaterials designed by electrochemical methods // Electrochemical Acta. 2003. V. 49. No. 1. P. 51–61.
79. Гарновский А. Д., Харисов Б. И., Гохон-Зоррилла Г., Гарновский Д. А. Прямой синтез координационных соединений из нульвалентных металлов и органических лигандов // Успехи химии. 1995. Т. 64. Вып. 3. С. 215–236.
80. Triki Smail, Berezovsky Florence, Pala Jean Sala, Gomes-Garcia Carlos J., Coronado Eugenio, Costuas Karine, Halet Jean-Francois. New charge transfer salts based on bis(ethylenedioxy)tetrahydrofulvalene-Ne (ET) and ferro- of antiferromagnetic oxalato-bridged dinuclear anions: Synthesis, structures and magnetism of $\text{ET}_5[\text{MM}'(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NCS})]$ with $\text{MM}'\text{-Cr(III) Fe(III), Cr(III) Cr(III)}$ // Inorg. Chem. 2001. V. 40. No. 20. С. 5127–5132.
81. Tirki S., Berezovsky F., Sala Pala J., Gomes-Garcia C. J., Coronado E. J. Molecular materials based upon organic π -donors and magnetic anions // Organic Superconductivity “20 Anniversary”, Orsay, 7 Dec., 1999. 2000. V. 10. No. 3. P. 35–40.
82. Clemente-Leon M., Coronado E., Galan-Mascaros J. R., Gomes-Garcia C. J., Canadell E. Hydrid molecular materials based upon the photochromic nitroprusside complex, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ and organic π -electron donors. Synthesis, structure, and properties of the radical salt $(\text{TTF})_8[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_2$ (TTF- tetra-thiafulvalene) // Inorg. Chem. 2000. V. 39. No. 23. P. 5394–5397.
83. Kanthinate M., Dhathatreyn A., Nair B. V. Nanosized nickel oxide using bovine serum albumine as template // Mater. Lett. 2004. V. 58. No. 22–23. P. 2914–2915.
84. Панюшкин В. Т., Зеленов В. И., Стороженко Т. П., Фролов В. Ю., Шабанова И. В. Электрохимический синтез гетерометаллического малата неодима и железа // Электрохимия. 2004. Т. 40. Вып. 4. С. 523–524.
85. Пентин Ю. А., Вилков П. В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2003. 683 с.
86. Скопенко В. В., Амирханов В. М., Слива Т. Ю., Васильченко И. С., Анпилова Е. Л., Гарновский А. Д. Различные типы металло-комплексов на основе хелатообразующих β -дикетонатов и их структурных аналогов // Успехи химии. 2004. Т. 73. Вып. 8. С. 797–814.

Статья поступила 25 октября 2005 г.

Кубанский государственный университет

© Зеленов В. И., Шабанова И. В., Цокур М. Н., 2005