

РГБ ОД

3 МАИ 1994

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И  
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ имени Н. С. КУРНАКОВА

---

На правах рукописи

ГРАП Сергей Романович

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ(II) И ПЛАТИНЫ(II)  
С ПРОИЗВОДНЫМИ 1,2,4-ТРИАЗОЛА

02.00.01 - неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва - 1994

Работа выполнена в лаборатории биokoординационной химии платиновых металлов Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова

Научный руководитель - доктор химических наук И. А. Ефименко

Официальные оппоненты - доктор химических наук  
М. Н. Варгафтик

- доктор химических наук, профессор  
Б. В. Локшин

Ведущая организация - Московский Государственный Университет  
им. М. В. Ломоносова, химический факультет

Защита состоится "14" июня 1994 года в 10  
на заседании специализированного ученого совета К. 002. 37. 01 в  
Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по  
адресу: 117907, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института  
общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

Автореферат разослан "28" апреля 1994 года.

Ученый секретарь  
специализированного совета  
К. 002. 37. 01  
кандидат химических наук

*Миначева*

Л. Х. Миначева

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. 1,2,4-триазолы относятся к классу полиазотистых гетероциклических соединений, имеющих три аннулярных атома азота, способных к координации с металлами. Введение в гетерокольцо азот- и серусодержащих экзоциклических заместителей изменяет координационные возможности лиганда, что обуславливает синтез большого разнообразия комплексных соединений платиновых металлов с этими лигандами.

В литературе описан только один комплекс Pd(II) с 1,2,4-триазолом. Что касается соединений Pt(II), то имеются единичные сведения о синтезе комплексов 1,2,4-триазола и 1,2,4-триазолин-5-тиона с ней, что и предопределило систематическое исследование взаимодействия соединений Pd(II) и Pt(II) с 1,2,4-триазолом, его 5-амино-, 4-амино-, 3,5-диаминопроизводными, 1,2,4-триазолин-5-тионом, его 4-амино-3-метил-производным и 3-амино-5-меркапто-1,2,4-триазолом и изучение их строения и способов координации лиганда в них.

Изучение комплексов платиновых металлов с триазолами актуально и с точки зрения биokoординационной химии, поскольку позволит провести поиск новых биологически активных соединений.

Цель настоящей работы состояла в сравнительном исследовании взаимодействия соединений Pd(II) и Pt(II) с 1,2,4-триазолом, 1,2,4-триазолин-5-тионом и их аминамипроизводными, выяснении факторов влияющих на способ координации этих лигандов и строение образующихся комплексов.

Для достижения указанной цели: а) разработаны методы синтеза комплексов Pd(II) и Pt(II) с 1,2,4-триазолом, его 3-амино-, 4-амино- и 3,5-диаминопроизводными, 1,2,4-триазолин-5-тионом, его 4-амино-3-метилпроизводными, а также с 3-амино-5-меркапто-1,2,4-триазолом; б) изучено строение и способы координации лигандов в синтезированных комплексах.

Для решения поставленных задач использованы такие физико-химические методы как ИК-, КР-, ЯМР<sup>13</sup>С-спектроскопии, спектроскопия электронного поглощения, рентгеноструктурный анализ, потенциометрия.

Научная новизна и практическое значение работы. Синтезировано 57 неописанных в литературе комплексных соединений Pd(II) и Pt(II) с 1,2,4-триазолом и его производными.

Определено влияние природы центрального атома, характера и положения экзоциклических заместителей, условий реакции на способ ко-

ординации триазольных лигандов и строение образующихся комплексов.

Проведено отнесение частот валентных колебаний в спектрах лигандов и синтезированных комплексов.

С целью детального отнесения полос в спектрах 1,2,4-триазолин-тионов выполнен расчет нормальных колебаний 4-амино-3-метил-1,2,4-триазолин-5-тиона в приближении валентного силового поля и модели комплекса, в котором атом серы экзоциклической тионной группы лиганда связан с атомом палладия.

Показано, что 1,2,4-триазол и его аминопроизводные с Pd(II) и Pt(II) образуют комплексы с соотношением металл-лиганд 1:1 (би- и полиядерные), 1:2 (моноядерные), а также 3:4 (трехядерные), причем лиганд координирован с металлом как в виде нейтральной молекулы, так и в виде тиразолатаниона.

Впервые доказано существование трёхядерного нелинейного комплекса палладия(II) некластерного типа с мостиковым положением триазольных лигандов и концевым положением атомов галогена (по данным рентгеноструктурного анализа).

По данным ЯМР<sup>13</sup>C и колебательных спектров порошков свободных лигандов 1,2,4-триазола и его аминопроизводных и их комплексов установлено превращение 1Н-таутомерной формы лиганда в 4Н-таутомерную форму при координации в случае их мостикового положения.

Показано, что 1,2,4-триазолин-5-тион и его аминопроизводные с Pd(II) и Pt(II) образуют комплексы с соотношением металл-лиганд 1:1 (би- и полиядерные), 1:2 (моно- и биядерные). В отличие от аминотриазолов серусодержащие триазолы образуют с Pd(II) и Pt(II) моноядерные комплексы с соотношением металл-лиганд 1:4, что было показано также и при изучении комплексообразования в растворах. Причем 1,2,4-триазолин-5-тион и его аминопроизводные координируются с металлом как монодентатно атомом серы экзоциклической тионной группы, так и бидентатно атомом серы тиолатной группы и аннулярным атомом азота.

Полученные в работе данные о строении соединений Pd(II) и Pt(II) с 1,2,4-триазолом и его производными расширяют знания по химии координационных соединений платины и палладия и могут быть использованы в технологической, аналитической и препаративной практике, а также в лекционных курсах по координационной химии.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на научной конференции ИОНХ РАН (Москва, 1992 г.), на III Всесоюзном совещании по химии и применению комплексонов и комплексонатов металлов

(Челябинск, 1988), на XIV Всесоюзном Черняевском совещании по химии, анализу и технологии платиновых металлов (Новосибирск, 1989), на XXVII Международном конгрессе по координационной химии (Австралия, 1989), на XVII Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Минск, 1990), на XXVIII Международном конгрессе по координационной химии (ГДР, 1990) и на XV Черняевском совещании по химии, анализу и технологии платиновых металлов (Москва, 1993).

Публикации. Материалы диссертации изложены в 10 публикациях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 123 стр. машинописного текста, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, глав, в которых обсуждаются экспериментальные результаты, и выводов; включает список цитируемой литературы, содержащий 755 наименования; содержит 19 таблиц и 18 рисунков.

### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы и сформулирована цель исследования.

В литературном обзоре (гл. 1) описаны физико-химические и биологические свойства соединений класса 1,2,4-триазолов и обсуждаются особенности их поведения при комплексообразовании с атомами переходных металлов.

В экспериментальной части (гл. 2) приведены методики синтеза полученных соединений. Для идентификации и определения строения синтезированных соединений применялись следующие физико-химические методы: ИК-, КР-, ЯМР<sup>13</sup>С-спектроскопия, спектроскопия электронного поглощения, потенциометрия, рентгеноструктурный анализ.

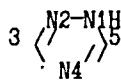
В главах 3 и 4 содержится обсуждение полученных результатов.

### Результаты исследования

#### Координационные соединения палладия(II) и платины(II)

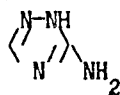
##### с 1,2,4-триазолом и его аминопроизводными.

В работе рассмотрено взаимодействие соединений палладия(II) и платины(II) с 1,2,4-триазолом и его 5-амино-1Н-, 4-амино-4Н-, 3,5-диаминопроизводными.



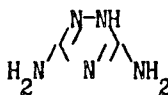
I

1,2,4-триазол



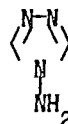
II

5-амино-1Н-  
1,2,4-триазол



III

3,5-диамино-  
1,2,4-триазол



IV

4-амино-4Н-  
1,2,4-триазол

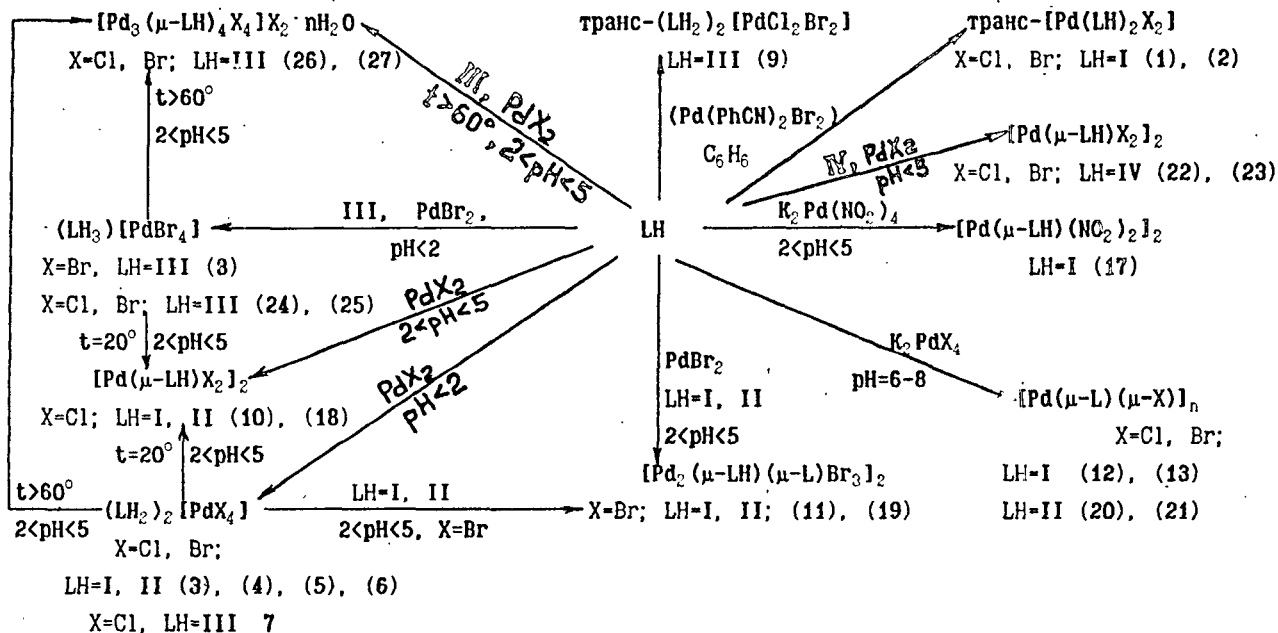


Рис. 1. Схема взаимодействия соединений палладия (II) с аминопроизводными 1,2,4-триазола.



$(\text{LH}_2)_2[\text{PdCl}_4]$  (7), а в случае  $\text{X}=\text{Br}$  - дипротонирование с образованием -  $(\text{LH}_3)[\text{PdBr}_4]$  (8). "Ониевый" комплекс со смешаннолигандным ацидоанионом можно получить только в неводной среде  $(\text{LH}_2)_2[\text{PdCl}_2\text{Br}_2]$  ( $\text{LH}=\text{III}$  9). С лигандом IV не были получены "ониевые" комплексы, поскольку не происходит его протонирование ни при каких значениях pH раствора. Для соединений Pt(II) комплекс "ониевого" типа удалось получить только для лиганда III  $(\text{LH}_2)_2[\text{PtCl}_4]$  (35).

Наличие плоскоквадратного аниона  $[\text{PdX}_4]^{2-}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) с локальной симметрией  $D_{4h}$  в комплексах 3-8 подтверждается присутствием в их ИК-спектрах одной сильной полосы, относящейся к валентным колебаниям связи палладий-галоген  $\nu_6$  класса  $E_u$  с частотами, например, для комплексов 3, 7 - 336 и 325  $\text{см}^{-1}$  и для комплексов 4, 8 - 251 и 247  $\text{см}^{-1}$  соответственно. Транс-строение ацидоаниона  $[\text{PdCl}_2\text{Br}_2]^{2-}$  с локальной симметрией  $D_{2h}$  в комплексе 9 доказывается появлением в его ИК-спектре двух полос с частотами  $\nu_{\text{Pd-Cl}}=310 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_{\text{Pd-Br}}=200 \text{ см}^{-1}$ . Строение комплекса 35 подтверждается наличием в ИК-спектре сильной полосы с частотой 319  $\text{см}^{-1}$  соответствующей валентному колебанию связи платина-хлор плоскоквадратного аниона  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ .

Под действием влаги воздуха при  $\text{pH}>2$  в комплексах 3-9, 35 происходит потеря протона лигандом и быстрое превращение этих комплексов в их аминатные аналоги. Состав аминатных комплексов зависит от природы центрального атома, кислотности среды, природы ацидоаниона и числа и положения экзоциклических аминогрупп триазольного лиганда.

В случае  $\text{LH}=\text{I}, \text{II}$  характер образующихся комплексов Pd(II) не зависит от температуры реакции, а лишь от pH среды и характера ацидолиганда в исходном соединении: при  $\text{pH}=3-4$  комплексы 3 и 5 (хлоридные) превращаются в соединения состава  $[\text{Pd}(\mu\text{-LH})\text{Cl}_2]_2$  ( $\text{LH}=\text{I}$  10,  $\text{LH}=\text{II}$  18). При той же кислотности аналогичные бромидные комплексы 4 и 6 превращаются в комплексы  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-LH})(\mu\text{-L})\text{Br}_3]_2$  ( $\text{LH}=\text{I}$  11,  $\text{LH}=\text{II}$  19), в которых лиганд координирован либо в виде нейтральной молекулы (LH), либо в виде триазолат-аниона ( $\text{L}^-$ ), занимающего мостиковое положение. Замена хлориданиона на нитританион приводит к образованию комплекса  $[\text{Pd}(\mu\text{-LH})(\text{NO}_2)]_2$  ( $\text{LH}=\text{I}$  17), аналога комплекса 10.

При  $\text{pH}=6-7$  как из хлоридных, так и из бромидных катион-анионных комплексов Pd(II) 3-6 образуются полиядерные комплексы одного и того же состава  $[\text{Pd}(\mu\text{-L})(\mu\text{-X})]_n$ , с бидентатной координацией триазолат-анионов и мостиковым положением галогенида ( $\text{L}=\text{I}$   $\text{X}=\text{Cl}$  12,  $\text{X}=\text{Br}$  13;  $\text{L}=\text{II}$ ,  $\text{X}=\text{Cl}$  20,  $\text{X}=\text{Br}$  21).



Следует отметить, что образование триазолат-аниона возможно не только в водных, но и в неводных или смешанных водно-неводных средах (с соотношением 1:1), если в качестве исходного соединения использовать ( $\eta^3$ -аллил)-палладиевый комплекс. При взаимодействии бис( $\eta^3$ -аллил)-палладий(II) галогенидов с I в присутствии КОН в метиловом спирте образуется комплекс  $[Pd(\eta^3-C_3H_5)(\mu-L)]_2$  (14); проведение этой реакции в смеси бензол:вода=1:1 в отсутствие щелочи приводит к образованию комплексов  $[Pd_2(\eta^3-C_3H_5)_2(\mu-L)(\mu-X)]$  (LH=I, X=Cl 15, X=Br 16).

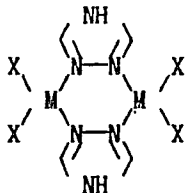
В случае лиганда III строение образующихся комплексов Pd(II) зависит только от температуры реакции. Так, если реакция протекает при комнатной температуре то образуются комплексы  $[Pd(LH)X_2]_2$  (24 и 25); если же реакция протекает при температуре выше 60°C, то состав образующихся комплексов будет иным -  $[Pd_3(\mu-LH)_4X_4]X_2 \cdot nH_2O$  (LH=III, X=Cl, n=3 (26); X=Br, n=2 (27)). Последние комплексы могут быть получены и другим способом при нагревании в водных средах с pH > 2 комплексов 24 и 25 соответственно.

Показано, что лиганд IV независимо от pH среды, природы ацидолиганда и температуры реакции образует с Pd(II) комплексы одного и того же состава  $[Pd(\mu-LH)X_2]_2$  (X=Cl (22), X=Br (23); LH=IV), в которых молекула лиганда нейтральна и координирована бидентатно.

"Ониевый" комплекс Pt(II) с III (35) также при pH > 2 претерпевает превращение в комплекс  $[Pt(\mu-LH)Cl_2]_2$  (36) с бидентатной координацией лиганда.

Взаимодействие соединений Pt(II) с исследуемыми триазольными лигандами не зависит от условий синтеза: соединения Pt(II) с лигандами - I, II, III и IV образуют комплексы одного и того же состава  $[Pt(\mu-LH)X_2]_2$  (X=Cl, Br 28, 29, 31-34, 37) с мостиковым положением молекул лиганда. И только для лиганда I повышение pH до 6-8 приводит к образованию комплекса иного состава  $[Pt(LH)(\mu-L)Cl]_2$ , в котором 1,2,4-триазол координирован как монодентатно, так и бидентатно.

Комплексы  $[Pd(\mu-LH)X_2]_2$  (10, 17, 18, 22-25) и  $[Pt(\mu-LH)X_2]_2$



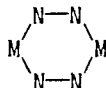
M=Pd, Pt  
X=Cl, Br

(28, 29, 31-34, 36 и 37) имеют биядерное строение с мостиковым положением 1,2-бидентатно координированного гетероциклического лиганда в 4Н-таутомерной форме.

Мостиковое положение 1,2,4-триазола в симметричной 4Н-форме подтверждается наличием в ИК-спектре комплексов 10, 17, 28 и 29 только одной интенсивной полосы неплоских колебаний гетерокольца с частотой 623, 660, 620 и 620  $\text{см}^{-1}$  соответственно. В спектре ЯМР $^{13}\text{C}^*$  порошка комплекса 10 присутствует только один сигнал с химическим сдвигом 148 м.д., соответствующий эквивалентным атомам углерода С3 и С5, в то время как в ЯМР $^{13}\text{C}$ -спектре лиганда I имеющего в кристалле 1Н-таутомерную форму наблюдаются два синглетных сигнала атомов углерода с химическими сдвигами 144 и 148 м.д., соответствующих неэквивалентным атомам углерода С3 и С5. То же самое наблюдается в комплексах с лигандом III 24 и 25. В ЯМР $^{13}\text{C}$ -спектрах порошков 24 и 25 наблюдается только один сигнал эквивалентных атомов углерода С3 и С5 с химическим сдвигом в обоих комплексах равным 151,8 м.д., в то время как в свободном лиганде наблюдаются два сигнала атомов углерода С3 и С5 с химическими сдвигами 157,1 и 161,6 м.д. соответственно, свидетельствующих о его существовании в несимметричной 1Н-таутомерной форме.

Таким образом, имеет место превращение 1Н-таутомерной формы лиганда в 4Н-форму при его координации.

Наличие в комплексах состава  $[\text{M}(\mu\text{-LN})_2\text{X}_2]_2$  центрального фрагмента (локальная симметрия  $\text{C}_{2v}$ )



подтверждено также сходством колебательных спектров комплексов 10, 17, 18, 22, 23, 28, 29, 31-34, 36 и 37 в области частот валентных колебаний металл-азот и спектров комплекса 14, строение которого известно [1] (табл. 1).

Концевое положение атомов галогена подтверждается наличием, в колебательных спектрах комплексов 10, 17, 18, 22, 23, 28, 29, 31-34, 36 и 37 полос валентным колебаний концевых связей Pd-Cl в области частот 320-370  $\text{см}^{-1}$ , имеющих аналоги в спектрах КР, и полос валентных колебаний концевых связей Pt-Cl в области частот 320-360  $\text{см}^{-1}$  (табл. 1).

Анализ колебательных спектров комплексов 15 и 16 позволяет

---

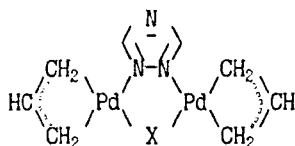
\* Спектры ЯМР $^{13}\text{C}$  получены Приваловым В.И. (ИОНХ РАН).

Таблица 1.

Частоты металл-лиганд валентных колебаний комплексов 10, 11-13, 14-16, 18, 23, 28, 31 см<sup>-1</sup>.

| 10                                       | 11                |        | 12                                      |         | 13                            |                    | 14                 |                             | 15                 |  | 16     |                   | 18 |                   | 23                |                   | 28 |    | 31                |    | Отнесе<br>ние |
|--|-------------------|--------|---|---------|-------------------------------|--------------------|--------------------|-----------------------------|--------------------|--|--------|-------------------|----|-------------------|-------------------|-------------------|----|----|-------------------|----|---------------|
|  | ИК                | КР     | ИК                                      | КР      | ИК                            | КР                 | ИК                 | КР                          | ИК                 | КР                                       | ИК     | КР                | ИК | КР                | ИК                | КР                | ИК | КР | ИК                | КР |               |
| 350 с.<br>323 ср.                        | 351 с.<br>325 ср. |        |   |         |                               |                    |                    |                             |                    |  |        |                   |    | 350 с.<br>343 ср. | 355 с.<br>332 ср. | 342 с.<br>321 ср. |    |    | 334 с.<br>324 ср. |    | УМ-Х          |
| 300 пл.<br>289 ср.<br>266 сл.<br>261 ср. | 297 ср.<br>310 ш. | 314 ш. | 305 ср.<br>300 ср.<br>290 с.<br>268 ср. | 301 сл. | 323 ср.<br>317 ср.<br>291 сл. | 312 ср.<br>292 ср. | 309 ср.<br>289 ср. | 323 с.<br>309 с.<br>290 сл. | 309 ср.<br>289 ср. | 304 ср.<br>291 ср.<br>271 ср.<br>261 ср. | 276 ш. | 281 ш.<br>251 ср. |    |                   |                   |                   |    |    |                   |    | УМ-Н          |
|  |                   | 185 с. |   |         | 271о.с.                       | 270 ср.            |                    |                             | 195 с.             | 198 ср.                                  |        |                   |    |                   |                   |                   |    |    |                   |    | УрdXPd        |

приписать им биядерное строение с одним мостиковым 1,2,4-триазолат-ным лигандом и одним мостиковым атомом галогена (симметрия  $C_{2v}$ )

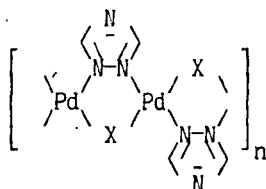


X=Cl, Br

Полосы колебаний в области  $350-400\text{ см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям аллильного фрагмента, легко идентифицируются и аналогичны полосам колебаний в спектрах комплекса **14**. Наличие мостикового атома хлора в комплексе **15** подтверждается присутствием в ИК-спектре сильной полосы с частотой  $271\text{ см}^{-1}$ , имеющей аналог в спектре КР, характерной для валентных колебаний связи Pd-Cl-Pd. Эта полоса при замещении атома хлора на атом брома (комплекс **16**) смещается к  $195\text{ см}^{-1}$  (в спектре КР -  $198\text{ см}^{-1}$ ). Полосы колебаний с частотами  $323, 317\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре комплекса **15** и с частотами  $323, 309\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре комплекса **16** относятся к Pd-N валентным колебаниям мостикового 1,2,4-триазольного лиганда. В ИК-спектрах комплексов **14-16** имеется также только по одной полосе колебаний, относящихся к неплоским колебаниям кольца, но эти полосы смещены в область высоких частот и имеют значения  $684, 672$  и  $664\text{ см}^{-1}$  для комплексов **14, 15** и **16** соответственно. Это подтверждает 1,2-бидентатную координацию 1,2,4-триазола в депротонированной форме в этих комплексах.

Таким образом, совокупность данных ИК, КР и ЯМР<sup>13</sup>C-спектроскопии доказывает биядерное строение комплексов типа  $[M(\mu\text{-LN})X_2]_2$  (M=Pd, Pt; X=Cl, Br, NO<sub>2</sub>; LN=I, II, III и IV **10, 17, 18, 22-25, 28, 29, 31-34, 36** и **37**) с мостиковым положением симметричного 1,2-бидентатно координированного триазольного лиганда и концевыми атомами галогена.

Комплексы **12, 13, 20** и **21** имеют полиядерную структуру с мостиковым положением триазолатанионов и атомов галогена.

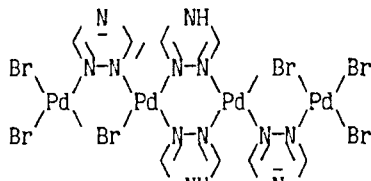


Строение этих комплексов следует из данных ЯМР<sup>13</sup>C спектров их порошков - наличие только одного сигнала с химическим сдвигом  $152,4$

м. д., соответствующего двум эквивалентным атомам углерода C3 и C5 лиганда в спектре комплекса **12**. В ИК-спектрах комплексов **12**, **13** присутствует только по одной полосе с частотами 657 и 656 см<sup>-1</sup> соответственно, относящихся к неплоским колебаниям триазолат-анионного цикла.

Широкие полосы колебаний в области частот 300-350 см<sup>-1</sup>, наблюдаемые в спектрах комплексов **12**, **13**, имеющие аналоги в спектрах КР, относятся к валентным колебаниям связи Pd-N. К мостиковым колебаниям связи палладий-галоген относятся полосы с частотами 297 и 178 см<sup>-1</sup> для X=Cl, Br соответственно.

Для комплексов **11**, **19** предположена тетраядерная структура



Существование двух различных форм координированного 1,2,4-триазола - нейтральная молекула и триазолатанион подтверждается наличием в ЯМР<sup>13</sup>C-спектрах порошка комплекса **11** двух сигналов, с химическим сдвигом 153,6 м. д., соответствующего эквивалентным атомам углерода триазолатаниона, и с химическим сдвигом 149,0 м. д., соответствующего таким же эквивалентным атомам углерода, но уже нейтральной молекулы лиганда.

Анализ ИК-спектров и спектров КР комплекса **11** показывает, что в области неплоских колебаний триазольного цикла можно выделить полосу колебаний, характерную для неплоских колебаний координированного триазолат-аниона с частотой 654 см<sup>-1</sup> и координированной нейтральной молекулы 1,2,4-триазола с частотой 628 см<sup>-1</sup>. В области колебаний металл-лиганд комплекса **11** наблюдаются полоса с частотами 185 см<sup>-1</sup> (полоса КР), относящаяся к валентным колебаниям Pd-Br-Pd, полоса 224 см<sup>-1</sup>, относящаяся к валентным колебаниям концевой связи Pd-Br, и широкая КР-полоса с частотой 310 см<sup>-1</sup> относящаяся к валентным колебаниям Pd-N.

Из сравнительного анализа спектров ЯМР<sup>13</sup>C порошков трехядерных комплексов **25** и **27** и свободного лиганда III следует, что в трехядерных комплексах Pd(II) молекула лиганда координирована в симметричной 4Н-таутомерной форме; сигнал, соответствующий эквивалентным атомам C3 и C5, имеет химический сдвиг 151,7 м. д.

Рентгеноструктурный анализ подтвердил это заключение (рис. 3).

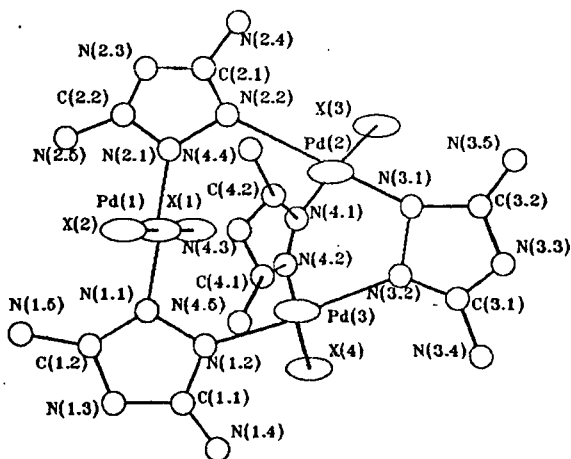


Рис. 3. Структура катионов комплексов 26, 27.

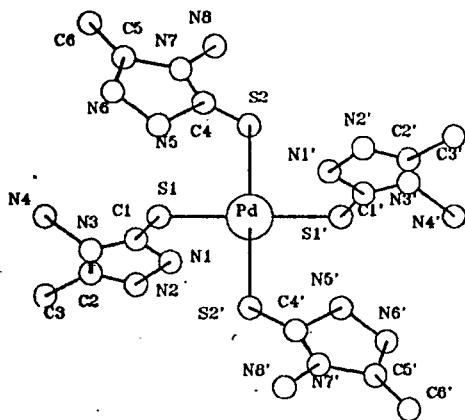


Рис. 4. Структура катиона комплекса 40.

Структура комплексов **26** и **27** расшифрована методом тяжелого атома ( $R=0,0348$ ,  $R_w=0,0428$  по 2407 отражениям для **26** и  $R=0,0585$ ,  $R_w=0,0588$  по 3407 отражениям для **27**\*)).

Кристаллы комплекса **26** моноклинные,  $a=23,19(1)$ ,  $b=9,8593$ ,  $c=19,748(8)$  Å,  $\beta=141,17(2)^\circ$ ,  $Z=4$ , пространственная группа  $C_2$ . Кристаллы комплекса **27** ромбические,  $a=10,035(2)$ ,  $b=17,281(4)$ ,  $c=19,879(4)$  Å,  $Z=4$ , пространственная группа  $Pc2_1n$ .

Оба соединения представляют собой катионно-анионные комплексы. Независимая область кристаллической ячейки соединения **26** содержит один комплексный катион, два аниона Cl и три молекулы воды; независимая область кристаллической ячейки соединения **27** содержит один комплексный катион, два аниона Br и две молекулы воды.

Все атомы палладия имеют обычную плоскоквадратную координацию с небольшим тетраэдрическим искажением. Сравнение рентгеноструктурных данных комплексов **26** и **27** показывает, что небольшие количественные различия в конформации комплексных катионов обусловлены разными стерическими требованиями лигандов Cl и Br в этих соединениях.

Длины связей Pd-N в комплексе **27** варьируют в пределах  $1,99(2)$ - $2,07(2)$  Å. Для комплекса **26** длины связей Pd-N изменяются в пределах  $1,97(1)$ - $2,04(1)$  Å. Таким образом, в комплексах **26** и **27** длины связей Pd-N практически не зависят от природы ацидолиганда и расположены в пределах длин связей, характерных для комплексов палладия(II) со связью Pd-N( $sp^2$ ).

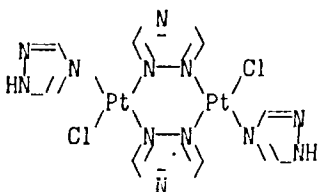
Различие между значениями длин связей Pd-Cl в комплексе **26**, находящихся в транс-положении к атому азота ( $2,289$  Å) и к атому хлора ( $2,295$  Å), близко к  $0,01$  Å. В комплексе **27** различие между значениями длин аналогичных связей ( $2,406$  и  $2,428$  Å) достигает  $0,07$  Å. Таким образом, связь Pd-Br оказывается более чувствительной к электронному влиянию противоположного лиганда, чем связь Pd-Cl.

В комплексах **26** и **27** координированные диаминотриазольные лиганды имеют симметричную 4N-таутомерную форму, на что указывает, во-первых, некоторая локализация двойных связей в положениях, характерных для этой формы, а также плоско-тригональная конфигурация связей всех координированных атомов азота.

Биядерный комплекс  $[Pt(LH)(\mu-L)Cl]_2$  ( $LH=I$  30), полученный в водных растворах содержит как 1,2-бидентатно координированный мостиковый триазолатанион, так и монодентатно координированный ли-

\*) Рентгеноструктурный анализ выполнен Кузьминой Л. Г. (ИОНХ РАН).

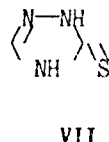
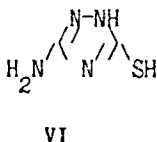
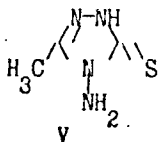
ганд, что подтверждается наличием в его ИК-спектре в области неп-  
лоских колебаний триазольного кольца трех полос высокой интенсив-



ности. Две полосы с частотами  $672$  и  $631 \text{ см}^{-1}$  относятся к колебаниям  
ассимметричного 1,2,4-триазольного кольца, координированного моно-  
дентатно через атом азота N4, таким же образом, что и в комплексах  
транс-строения с палладием 1, 2, полоса с частотой  $658 \text{ см}^{-1}$  принад-  
лежит мостиковому 1,2-бидентатно координированному 1,2,4-триазола-  
ту.

#### Координационные соединения палладия(II) и платины(II) с 1,2,4-триазолин-5-тионом и его аминопроизводными.

В работе рассмотрено взаимодействие соединений Pd(II) и Pt(II)  
с 1,2,4-триазолин-5-тионом, его 4-амино-3-метилпроизводным и 3-ами-  
но-5-меркапто-1,2,4-триазолом



4-амино-3-метил- 3-амино-5-меркапто- 1,2,4-триазолин-5-тион  
1,2,4-триазолин-5-тион 1,2,4-триазол

В отличие от аминопроизводных 1,2,4-триазола, которые могут  
координироваться только аннулярными атомами азота, а экзоцикличес-  
кие аминогруппы участия в координации не принимают, в производных  
1,2,4-триазолин-5-тиона в координации в первую очередь будет прини-  
мать участие экзоциклическая тионная или сульфгидрильная группа,  
особенно учитывая высокое сродство серы к Pd и Pt.

Отсутствие в литературе данных по кислотным свойствам лигандов  
V-VII, часто определяющих характер взаимодействия с соединениями  
металлов в растворе, сделало необходимым определение констант про-  
толитической диссоциации для этих лигандов: значения этих констант  
для V, VI и VII оказались равны соответственно 10.6, 7.44 и 7.11.

Поскольку в литературе нет детального анализа колебательных  
спектров этих лигандов и отнесения полос - данных, необходимых при  
изучения строения образующихся комплексов - для определения влияния



координации на изменение колебательных спектров лиганда был проведен расчет нормальных колебаний 4-амино-3-метил-1,2,4-триазолин-5-тиона и модели комплекса Pd, в котором палладий связан с атомом серы V в приближении валентного силового поля, а для комплекса - в предположении, что в изменение спектра лиганда при координации с атомом палладия основной вклад дает изменение кинематического взаимодействия, а силовое поле молекулы лиганда не меняется.

Получено хорошее совпадение рассчитанных частот валентных Pd-S и деформационных Pd-S=C колебаний с экспериментальными частотами спектра, например, комплекса 40. Оказалось, что валентное колебание связи C=S нехарактеристично и дает наиболее заметный вклад в ряд колебаний цикла при 1607, 1491, 1320, 536 см<sup>-1</sup>. Показано, что при координации лиганда с металлом через атом серы все частоты, относящиеся к колебаниям цикла, в том числе и те, в которых имеется значительный вклад C=S-валентного колебания, меняются незначительно.

В результате изучения комплексообразования в растворах методом спектроскопии показано, что Pd(II) и Pt(II) с 1,2,4-триазолин-5-тионом, или его аминопроизводными образует последовательно комплексы с соотношением металл:лиганд=1:1, 1:2 и 1:4.

Схема взаимодействия 1,2,4-триазолин-5-тиона и его аминопроизводных с соединениями Pd(II) приведена на рис. 5, с соединениями Pt(II) - на рис. 6.

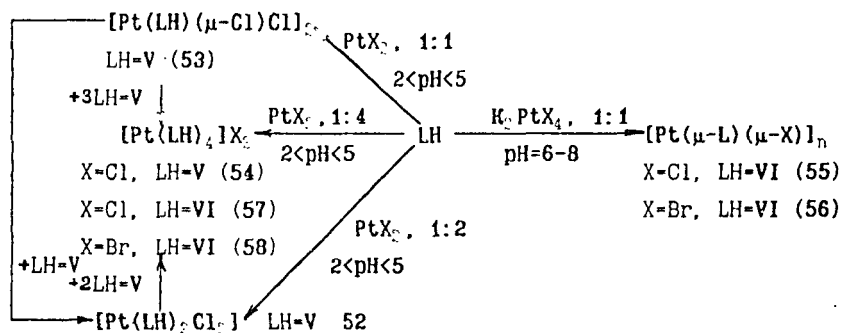


Рис. 6. Схема взаимодействий аминопроизводных 1,2,4-триазолин-5-тиона с соединениями платины(II).

Как видно из рис. 5, 6 в зависимости от характера лиганда, соотношения реагентов и условий реакции соединения Pd(II) и Pt(II) образуют с лигандами V-VII моноядерные, биядерные и полиядерные

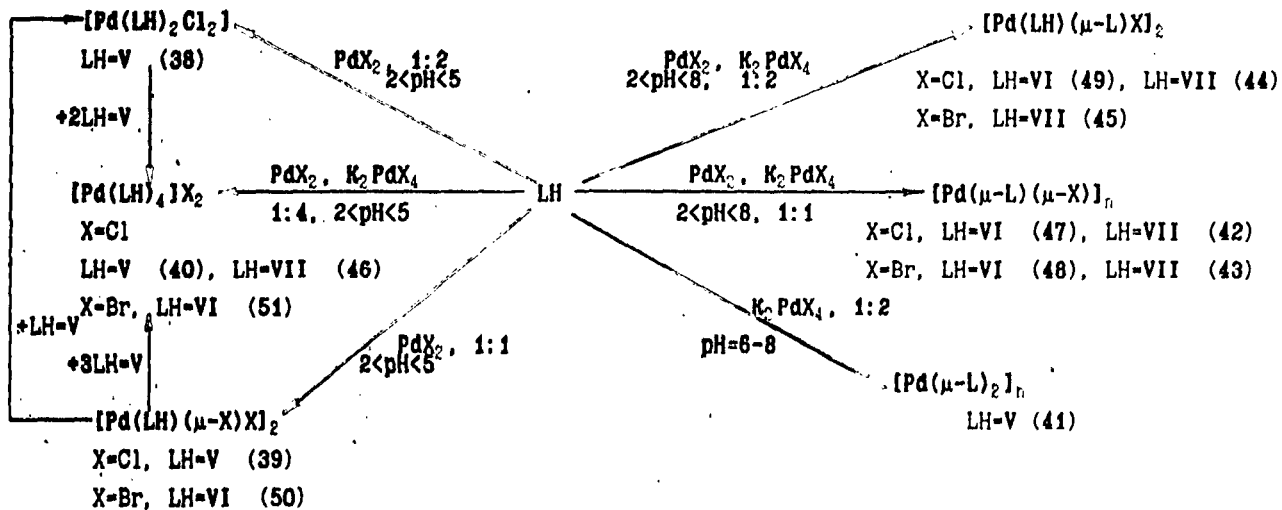


Рис. 5. Схема взаимодействия аминокпроизводных 1,2,4-триазолин-5-тиона с соединениями палладия(II).

комплексы с моно- или бидентатно координированными лигандами.

Так, в кислых и нейтральных средах образующиеся комплексы с V всегда содержат нейтральный лиганд  $[M(LH)Cl_2]_2$  (39, 53),  $[M(LH)_2Cl_2]$  (38, 52) и  $[M(LH)_4]Cl_2$  (40, 54) (M=Pd, Pt), и только в щелочных средах (pH=6-8) происходит депротонирование этого лиганда с образованием полиядерного комплекса  $[Pd(L)_2]_n$  (41).

В случае лигандов VI и VII во всем интервале pH при взаимодействии с соединениями Pd(II) образуются комплексы, в которых обязательно присутствует депротонированный лиганд  $[Pd(\mu-L)(\mu-X)]_n$  (LH=VI, X=Cl 47, X=Br 48; LH=VII, X=Cl 42, X=Br 43), причем в зависимости от соотношения Pd:лиганд могут образовываться комплексы содержащие одновременно и депротонированный и нейтральный лиганд  $[Pd(LH)(\mu-L)(\mu-Cl)]_2$  (LH=VI, X=Cl 49; LH=VII, X=Cl 44, X=Br 45).

При взаимодействии соединений Pt(II) с лигандом VI образуются полиядерные комплексы  $[Pt(\mu-L)(\mu-X)]_n$  (LH=VI, X=Cl, 55, X=Br 56) только с депротонированным лигандом.

Как видно из полученных результатов, для VI и VII характерно образование комплексов, содержащих депротонированный бидентатно координированный лиганд.

И только при избытке VI и VII при pH<5 образуются комплексы состава  $[M(LH)_2]X_2$  (M=Pd, X=Br, LH=VI 51, X=Cl, LH=VII 46; M=Pt, LH=VI, X=Cl 57, X=Br 58), содержащие только нейтральные молекулы гетероциклического лиганда.

Различие во взаимодействии соединений Pd(II) и Pt(II) с лигандом V и лигандами VI и VII может быть объяснено различием значений констант протолитической диссоциации этих лигандов.

Основой для определения строения комплексов 38-58 явились данные рентгеноструктурного исследования 40\* и результаты сравнительного анализа колебательных спектров полученных соединений со спектрами 40 и свободных лигандов.

Структура комплекса 40 расшифрована методом тяжелого атома ( $R=0,0215$ ,  $R_w=0,026$  по 2980 отражениям).

По данным рентгеноструктурного анализа кристаллы комплекса 40 трехклинны,  $a=7,960(1)$ ,  $b=8,598(2)$ ,  $c=10,422(2)$ ,  $\alpha=81,00(1)$ ,  $\beta=73,11(1)$ ,  $\gamma=87,28(2)^\circ$ ,  $z=1$ , пространственная группа  $P_1$ , и построены из centrosимметричных катионов  $[(C_3H_5N_4S)_4Pd]^{2+}$  и двух анионов Cl. Строение комплексного катиона показано на рис. 4.

\*<sup>1</sup> Рентгеноструктурный анализ выполнен Кузьминой Л. Г. (ИОНХ РАН).

Атом палладия имеет плоско-квадратную координацию с несколькими неэквивалентными углами S-Pd-S (одна пара углов равна 87,05(1), а другая - 92,95(1)°). Длины связей Pd-S для двух независимых лигандов (2,325(5) и 2,323(5) Å) фактически одинаковы и находятся в пределах обычных значений длин связей Pd-S (2,316-2,346 Å). Координированные гетероциклические лиганды находятся в тионной таутомерной форме, на что указывает надежная локализация в структуре атома водорода при атоме азота N1 и значения длин связей в кольце. Длина связи C=S (1,707(1) и 1,718(1) Å) несколько увеличена по сравнению с длиной той же связи в исходном лиганде (1,687(3) Å). Оценена прочность комплекса [Pd(LH)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> (LH-V) - pK<sub>н.ст.</sub> = 21,8 ± 0,3.

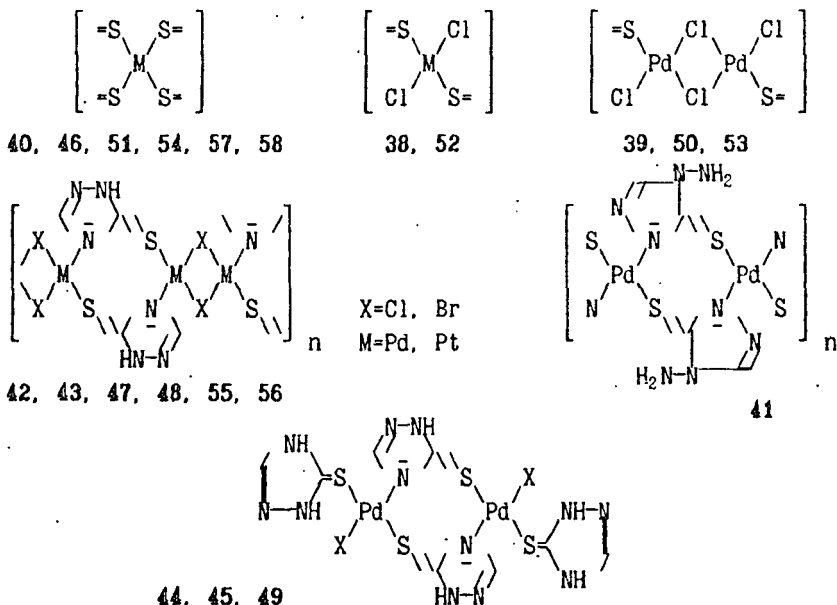


Рис. 7. Основные типы структур комплексов Pd(II) и Pt(II) с 1,2,4-триазаолин-5-тионом и его аминопроизводными.

Строение комплекса 54 (Рис. 7) - аналогично строению комплекса 40. В пользу этого свидетельствует сходство ИК-спектров этих комплексов как в области частот собственных колебаний лиганда (400-4000 см<sup>-1</sup>), так и в области валентных колебаний металл-лиганд ( $\nu_{Pd-S}$  = 347 см<sup>-1</sup> 40,  $\nu_{Pt-S}$  = 324 54 см<sup>-1</sup>).

Сравнительный анализ ИК-спектров комплексов 46, 51, 57, 58 и комплексов 40, 54 подтверждает сходное строение этих комплексов (Рис. 7), в которых атом палладия окружен четырьмя лигандами, коор-

динированными через атом серы тионной группы. Об этом свидетельствует наличие в их ИК-спектрах по одной полосе валентного колебания M-S с частотами  $\nu_{Pd-S}=305$  (46), 352 (51) и  $\nu_{Pt-S}=347$  (57, 58)  $cm^{-1}$ .

Комплексы 38 и 52 имеют мооядерное строение с транс-расположением атомов хлора триазольных лигандов и координированных через атом серы тионной группы (Рис. 7) (локальная симметрия  $C_{2h}$ ). В колебательных спектрах этих комплексов выявляется несовпадение ИК и КР полос (правило альтернативного запрета), например, для M=Pd  $\nu_{Pd-Cl}=334$  (ИК), 344 (КР)  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{Pd-S}=420$  (ИК), 383 (КР)  $cm^{-1}$ . Сходство колебательных спектров комплексов 38 и 52 в области валентных колебаний кольца и деформационных колебаний NH и  $NH_2$ -групп (1000-1700  $cm^{-1}$ ) со спектрами комплекса 40 свидетельствует также о координации V по тионному атому серы.

Комплексы 39, 53 имеют биядерное строение с мостиковым положением двух атомов хлора и концевым положением гетероциклических лигандов, координированных по экзоциклической тионной группе (Рис. 7). При рассмотрении колебательных спектров этих комплексов следует иметь в виду, что два концевых атома хлора удалены друг от друга и разделены двумя тяжелыми атомами палладия и их колебания практически не взаимодействуют. Вследствии этого должно наблюдаться совпадение частот симметричных и асимметричных валентных колебаний концевых связей PdCl и, в результате, кажущееся отсутствие для них альтернативного запрета, связанного с наличием центра симметрии. Это же справедливо и для валентных колебаний Pd-S. Для центрального фрагмента 39, 53 правила отбора будут определяться локальной симметрией  $D_{2h}$ , для которой должно наблюдаться 4 валентных колебания связей Pd-Cl, из них два (класса  $B_{2u}$  и  $B_{3u}$ ) должны быть активны в ИК-спектре, и два (класса  $A_g$  и  $B_{1g}$ ) - в спектре КР.

Однако в полученных нами спектрах 39 частоты, наблюдаемые в ИК-спектрах и спектрах КР совпадают ( $\nu_{Pd-S}=353$  (ИК) и 354 (КР)  $cm^{-1}$ ;  $\nu_{Pd-Cl}=333$  (ИК) и 338 (КР)  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{PdClPd}=258$  (ИК) и 257 (КР)  $cm^{-1}$ ), что на первый взгляд не согласуется с предложенным строением. Снять кажущееся противоречие позволяет сравнение со спектрами подробно изученного в литературе комплекса  $\eta^3$ -аллилпалладийдихлорида, имеющего такой же центральный структурный фрагмент как и 39, и для которого также наблюдается совпадение частот в ИК и КР спектрах. Для  $\eta^3$ -аллилпалладийдихлорида такое совпадение объясняется влиянием кинематического фактора (угла PdClPd) на положение частот валентных колебаний Pd-Cl в ИК- и КР-спектрах. Вероятно в 39 имеет

место то же явление. Положение и характер полос валентных колебаний металл-лиганд в ИК-спектре 53 ( $\nu_{\text{Pt-S}}=362$ ,  $\nu_{\text{Pt-Cl}}=333$  и  $\nu_{\text{PtClPt}}=264$   $\text{см}^{-1}$ ) свидетельствует о сходстве строения 53 и 39.

Координация гетероциклического лиганда по тионному атому серы также подтверждается сходством колебательных спектров этих комплексов в области валентных колебаний кольца и деформационных колебаний NH и  $\text{NH}_2$ -групп ( $1000-1700$   $\text{см}^{-1}$ ) со спектрами комплексов 38, 40 и 52. Комплекс 50 имеет строение аналогичное строению 39 и 53.

Комплексы 42, 43 имеют полиядерное строение с мостиковым положением атомов галогена и гетероциклических лигандов, координированных по атому серы тиолатной группы и аннулярному атому азота N4 (Рис. 7), что подтверждается наличием в ИК-спектрах комплексов 42 и 43 полос валентных колебаний Pd-X-Pd ( $\nu_{\text{PdClPd}}=287$  (42) и  $\nu_{\text{PdBrPd}}=172$   $\text{см}^{-1}$  (43)), а также полос валентных колебаний Pd-S и Pd-N ( $\nu_{\text{Pd-S}}=322$  (42) и 318 (43),  $\nu_{\text{Pd-N}}=254$  (42) и 242 (43)).

Такое же строение имеют комплексы состава 47, 48, 55 и 56. Их полиядерное строение подтверждается, во-первых отсутствием в ИК-спектрах этих комплексов полосы валентных колебаний SH, наблюдающейся в исходном лиганде ( $\nu_{\text{SH}}=2620$   $\text{см}^{-1}$ ), во-вторых смещением частот валентных колебаний кольца в области  $1000-1700$   $\text{см}^{-1}$  по сравнению со свободным лигандом на  $15-20$   $\text{см}^{-1}$ . Отсутствие смещения полос валентных колебаний аминогруппы ( $\nu_{\text{NH}_2}=3380$ ,  $3320$   $\text{см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах этих комплексах по сравнению с положением их в спектре VI свидетельствует о том, что аминогруппа в координации не участвует.

Полиядерное строение комплекса 41 с мостиковым положением лиганда V, координированного по атому серы тиолатной группы и аннулярному атому азота N1 (Рис. 7), подтверждает наличие полос валентных колебаний Pd-S и Pd-N ( $\nu_{\text{Pd-S}}=361$ ,  $\nu_{\text{Pd-N}}=281$   $\text{см}^{-1}$ ). В пользу такой координации лиганда свидетельствуют также различия ИК-спектра комплексов 41 и 38-40 в области собственных колебаний лиганда ( $400-2000$   $\text{см}^{-1}$ ). Сохранение положения полос валентных колебаний аминогруппы по сравнению с их положением в спектрах комплексов 38-40 ( $\nu_{\text{NH}_2}=3291$ ,  $3229$   $\text{см}^{-1}$ ) подтверждает то, что она не принимает участия координации.

Комплексы 44 и 49 имеют биядерное строение с мостиковым положением бидентатно координированных гетероциклических депротонированных лигандов в виде тиолата, двумя концевыми атомами хлора и двумя нейтральными молекулами монодентатно координированных гетероциклических лигандов в тионной таутомерной форме (Рис. 7). В пользу

этого свидетельствует появление полос валентных колебаний Pd-Cl ( $\nu_{\text{Pd-Cl}}=332$  и  $324$ ,  $\text{см}^{-1}$  соответственно в ИК-спектрах **44** и **49**), Pd-N ( $\nu_{\text{Pd-N}}=275$  и  $278$   $\text{см}^{-1}$ ), а также наличие полос валентных колебаний как Pd-S(тион) ( $\nu_{\text{Pd-S}}=305$  и  $305$   $\text{см}^{-1}$ ), так и Pd-S(тиол) ( $\nu_{\text{Pd-S}}=325$  и  $350$   $\text{см}^{-1}$ ). Такое же строение имеет и комплекс **45**.

В комплексах Pd(II) и Pt(II) с лигандом VI, также как и в комплексах с лигандом V, аминогруппа не принимает участия в координации, о чем свидетельствует отсутствие заметных сдвигов полос валентных колебаний аминогруппы (в области  $3280-3380$   $\text{см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах комплексов, содержащих лиганд VI по сравнению с ИК-спектрами некоординированного лиганда.

#### ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза **57** не описанных в литературе комплексных соединений палладия(II) и платины(II) с 1,2,4-триазолом, его аминозамещенными, 1,2,4-триазолин-5-тионом, его 4-амино-3-метилпроизводным и 3-амино-5-меркапто-1,2,4-триазолом. Изучено строение и способы координации лигандов в синтезированных комплексах. Показано, что при координации лиганда происходит изменение его таутомерной формы из 1Н в 4Н-форму.

2. Изучены ИК-, КР- и ЯМР<sup>13</sup>С-спектры лигандов и синтезированных комплексов и показано, что в зависимости от природы металла, лиганда (числа и положения экзоциклических заместителей) и условий реакции реализуется либо моно-, либо бидентатная координация лиганда.

3. Монодентатная координация 1,2,4-триазола атомом азота N4 в 1Н-таутомерной форме реализуется в комплексах палладия(II) только в апротонных растворителях, в то время как в комплексах платины(II) - в водных растворах с рН=5-8.

4. Бидентатная координация 1,2,4-триазола, его 5-амино-, 4-амино- и 3,5-диаминопроизводных как в соединениях палладия(II), так и платины(II) реализуется по аннулярным атомам азота N1 и N2 в 4Н-таутомерной форме в виде нейтральной молекулы или в виде триазолатаниона. Образуются би-, трёх-, тетра- и полиядерные комплексы.

5. Найдено, что "ониерые" комплексы палладия(II) с 3,5-диамино-1,2,4-триазолом превращаются в аминатные (перегруппировка Андерсона) с образованием нового типа аминатных комплексов палладия - трёхядерных нелинейных комплексов некластерного типа, строение которых доказано методом рентгеноструктурного анализа.

6. Изучение комплексообразования Pd(II) и Pt(II) с серусодер-

жащими триазолами в растворах методом спектрофотометрии показало возможность образования комплексов с соотношением металл:лиганд не только 1:1 и 1:2, как в случае аминотриазолов, но и 1:4 с образованием моноядерных комплексов.

7. Монодентатная координация лиганда в комплексах палладия(II) и платины(II) с 1,2,4-триазолин-5-тионом, его 4-амино-3-метилпроизводным и 3-амино-5-меркапто-1,2,4-триазолом осуществляется только по атому серы экзоциклической тионной группы с образованием моно- и биядерных комплексов.

Рентгеноструктурные данные  $[Pd(C_3H_5N_4S)_4]Cl_2$  показали, что из 4-х координированных лигандов каждая пара транс-расположенных лигандов различно ориентирована относительно плоскости атома палладия.

8. Биядерная координация лиганда в комплексах палладия(II) и платины(II) с 1,2,4-триазолин-5-тионом и 3-амино-5-меркапто-1,2,4-триазолом осуществляется по атому серы тиолатной группы и аннуляльному атому азота N4, а с 4-амино-3-метил-1,2,4-триазолин-5-тионом - по атому серы тиолатной группы и аннуляльному атому азота N1, с образованием би- и полиядерных комплексов.

9. Определены значения констант протолитической диссоциации лигандов 4-амино-3-метил-1,2,4-триазолин-5-тиона - 10.6, 1,2,4-триазолин-5-тиона - 7.11 и 3-амино-5-меркапто-1,2,4-триазола - 7.44. Показано, что различия в поведении 1,2,4-триазолин-5-тиона, 3-амино-5-меркапто-1,2,4-триазола и 4-амино-3-метил-1,2,4-триазолин-5-тиона определяются прежде всего различием значений этих констант.

#### Литература.

1. Oro L.A., Pinillos M.T., Tejel C., Foces-Foces C., Cano F.H. 1,2,4-Triazolate (tz) Complexes of Rhodium(I), Iridium(I) and Palladium(II). Crystal Structure of  $[Rh_3(\eta^3-tz)(\mu-Cl)Cl(\eta^4-tfbb)(CO)_4] \cdot 0.5CH_2Cl_2$  (tfbb=tetrafluorobenzobarrelene), a Trinuclear Complex with Extended Metal-Metal Interaction. - J.Chem.Soc. Dalton Trans. 1986. P.1087-1094.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Захарова И.А., Грап С.Р., Курбакова А.П. Комплексы Pd(II) с 1,2,4-триазолом и его аминопроизводными. // III Всесоюзное совещание по химии и применению комплексонов и комплексонатов металлов, - Челябинск, -1988, -С.118-119.

2. Грап С.Р., Курбакова А.П., Бурцева О.Ю., Кузьмина Л.Г., Пойрай-Кошиц М.А., Захарова И.А. Взаимодействие соединений Pd(II) с



аминопроизводными 1,2,4-триазола. // XIV Всесоюзное Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов. -Новосибирск, -1989, -т. 1, -С. 12.

3. Efimenko I. A., Grap S. R., Kurbakova A. P. Interaction of Pd(II) compounds with aminoderivatives of 1,2,4-triazoles. // Abstr. of XXVII International Conference on Coordination Chemistry. -Broadleach, Queensland, Australia, -1989, -P. M96.

4. Грап С.Р., Курбакова А.П., Бурцева О.Ю., Кузьмина Л.Г., Захарова И.А., Порай-Кошиц М.А. Комплексы Pd(II) с 4-амино-3-метил-1Н,4Н-1,2,4-триазиолин-5-тионом. // XVII Всесоюзное Чугаевское совещание по химии комплексных соединений. -Минск, -1990, -ч. 3 -С. 421.

5. Efimenko I. A., Grap S. R., Kurbakova A. P., O. Yu. Burtzeva, L. G. Kuz'mina, M. A. Poray-Koshitz. Comparative study of coordinative ability of 1,2,4-triazole and its aminoderivatives in Pt(II) and Pd(II) complexes. // Abstr. of XXVIII International Conference on Coordination Chemistry. -Gera, DDR, -1990, v. 1, P. 2-39.

6. Грап С.Р., Кузьмина Л.Г., Бурцева О.Ю., Порай-Кошиц М.А., Курбакова А.П., Ефименко И.А. Исследование взаимодействия 3,5-диамино-1,2,4-триазола с соединениями Pd(II) и кристаллическая структура комплекса  $[Pd_2(C_2H_5N_3)_4Cl_4]Cl_2 \cdot 3H_2O$ . // Журн. неорганич. химии. -1991, -т. 36, -вып. 6, -С.1427-1435.

7. Грап С.Р., Кузьмина Л.Г., Порай-Кошиц М.А., Курбакова А.П., Ефименко И.А. Синтез и строение трехъядерного нелинейного комплекса палладия(II) с 3,5-диамино-1,2,4-триазолом  $[Pd_2(C_2H_5N_3)_4Br_4]Br_2 \cdot 2H_2O$ . // Координац. химия. -1993, -т. 19, -N. 7, -С. 566-570.

8. Грап С.Р., Курбакова А.П., Ефименко И.А. Сравнительное изучение координационных возможностей 1,2,4-триазола и его аминопроизводных в комплексах платины(II) и палладия(II). // XV Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов. -Москва, -1993, -С. 43.

9. Грап С.Р., Курбакова А.П., Ефименко И.А. О биядерных комплексах палладия(II) с 1,2,4-триазолом. // Журн. неорганич. химии. -1994, в печати.

10. Grap S. R., Kurbakova A. P., Kuz'mina L. G., Efimenko I. A., Ponticelli G. Synthesis, spectral properties and structure of Palladium(II) complexes with 3-methyl-4-amino-1,2,4-triazolin-5-thion. // Inorg. Chim. Acta. -1994, в печати.

