

УДК 541.138+547.13+541.49

ЭЛЕКТРОХИМИЯ π -КОМПЛЕКСОВ И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**Л. И. Денисович, С. П. Губин**

Обобщены и систематизированы результаты исследований окислительно-восстановительных реакций π -комплексов и металлоорганических соединений переходных металлов электрохимическими методами. Полученные данные сопоставлены с другими физико-химическими свойствами этого класса соединений.

Библиография — 272 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	50
II. Электрохимическое поведение сэндвичевых комплексов	51
III. Электрохимические реакции функциональных групп π -связанного лиганда	58
IV. Электрохимические реакции карбониллов металлов и их производных	61
V. Электрохимические реакции комплексов, содержащих σ -связи ($M-M$, M — галоген, M — углерод)	67
VI. Электрохимический синтез комплексов переходных металлов и комплексных катализаторов	75

I. ВВЕДЕНИЕ

Применение электрохимических методов (классической полярографии, потенциометрии, вольтамперометрии, хронопотенциометрии и т. д.) для исследования окислительно-восстановительных реакций π -комплексов и металлоорганических соединений переходных металлов позволяет получить количественную информацию об одном из важнейших свойств этих соединений — способности отдавать и принимать электроны. Несомненное достоинство электрохимических методов состоит в том, что они дают возможность изучить распределение электронной плотности в молекуле и относительноное расположение верхних заполненных и нижних вакантных орбиталей для ряда структурно близких соединений. Подобная информация важна для таких сложных молекул, имеющих необычный тип связи, как π -комплексы и металлоорганические соединения переходных металлов, где квантовохимические расчеты пока еще очень трудоемки и требуют больших затрат машинного времени. Целесообразно обобщить данные электрохимических исследований этого класса соединений, поскольку указанные свойства комплексов могут представлять интерес для широкого круга химиков-металлооргаников и электрохимиков. Результаты электрохимического изучения π -комплексов имеют особое значение для химии этих соединений, поскольку они характеризуют состояние и поведение молекул в растворах, т. е. в условиях проведения большинства химических реакций.

В настоящем обзоре результаты электрохимических исследований сгруппированы по типам исследованных комплексов, поскольку электрохимические реакции однотипных комплексов, как правило, протекают по одним и тем же схемам. Особое внимание уделено вопросу о локализации электронных изменений при электрохимических реакциях

комплексов. В зависимости от относительного вклада МО лиганда и АО металла в МО комплекса полезно различать три основных типа локализации электронных изменений в π -комплексах и металлоорганических соединениях переходных металлов: 1) на МО комплекса, основной вклад в которую вносит АО металла, 2) на МО комплекса, основной вклад в которую вносит МО лиганда, 3) на разрыхляющей орбитали локализованной σ -связи металл — лиганд. Основные приемы, использующиеся для решения вопроса о локализации электронных изменений в комплексе, были сформулированы в обзоре¹. В ряде случаев рассмотрены также свойства заряженных частиц (катион- и анион-радикалов), образующихся в результате электрохимических реакций комплексов.

Краткие сведения относительно электрохимического поведения отдельных представителей π -комплексов и металлоорганических соединений переходных металлов можно найти в ряде обзоров²⁻⁴. Однако полное рассмотрение работ по электрохимии π -комплексов и металлоорганических соединений переходных металлов до сих пор не проводилось. В обзор не включены результаты электрохимических исследований координационных соединений переходных металлов и комплексов переходных металлов с донорно-акцепторными лигандами, не содержащими хотя бы одной связи металл — углерод (например, $M(PR_3)_n$); но в тех случаях, когда это необходимо, в тексте приведены ссылки на наиболее важные работы в этой области. Обзор охватывает литературу по 1975 г. включительно.

II. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЭНДВИЧЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ

Характерной особенностью этого типа нейтральных комплексов является то, что металл в них заключен в прочную углеводородную оболочку и его прямые контакты с молекулами растворителя или электродом затруднены.

1. Дициклопентадиенильные и бис-ареновые комплексы

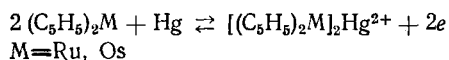
Для π -комплексов сэндвичевого типа (дициклопентадиенильных и бис-ареновых) характерны реакции, протекающие с изменением формальной степени окисления атома металла. Нейтральные соединения $(\pi-C_5H_5)_2M$ и $(\pi-C_6H_6)_2M$ на электроде, как правило, вступают в реакцию обратимого одноэлектронного окисления с образованием соответствующих катионов $[(\pi-C_5H_5)_2M]^+$ и $[(\pi-C_6H_6)_2M]^+$. Наиболее подробно эти реакции изучены на примере дициклопентадиенильных соединений и, в частности, ферроцена*. Пара ферроцен — катион феррицена в гомотенных условиях — одна из наиболее высокообратимых окислительно-восстановительных систем. Электронный обмен между окисленной и восстановленной формами в этой системе носит внешнесферный характер и происходит с очень большой скоростью, значительно превышающей скорость электронного обмена в таких быстро обменивающихся системах, как например $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ ⁷. Это означает^{8,9}, что при переходе от восстановленной к окисленной форме не должно происходить существенных изменений координационных сфер и геометрии комплекса. Действительно, рентгеноструктурные исследования показали, что катион феррицена так же, как и ферроцен, имеет сэндвичевое строение с аналогичными длинами связей и валентными углами. Квантовохимические расчеты ферроцена¹⁰ и катиона феррицена^{11,12} и экспериментальные

* Краткое описание электрохимических свойств системы ферроцен — катион феррицена, а также других бис-циклопентадиенильных соединений можно найти в ряде обзоров по химии металлоценов^{5,6}.

данные, полученные из фотоэлектронных спектров ферроцена^{13, 14}, из измерений магнитной восприимчивости¹⁴ и ЭПР-спектров катиона феррирования^{16, 17}, свидетельствуют о том, что высшей заполненной МО ферроцена, с которой происходит удаление электрона при окислении, является слабо связывающая орбиталь e_{2g} -типа, образованная в основном за счет $3d$ -орбиталей железа (d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$).

Методами классической полярографии на Pt -¹⁸⁻²³ и ртутном капельном электродах²¹⁻²⁵ (в апротонной^{22, 23, 26} и протонодонорной^{21, 25, 27} средах), хронопотенциометрии²⁸⁻³⁰, осциллографической и переменноточковой полярографии³¹⁻³³ и потенциометрии^{34, 35} с использованием стандартных для каждого метода критериев обратимости электрохимических реакций показано, что электродные процессы окисления ферроцена и восстановления феррирования состоят в обратимом переносе одного электрона*. Обнаружено, однако, что электродная реакция ферроцена в ряде органических растворителей может быть осложнена последующей химической реакцией (общий механизм EC), вызванной неустойчивостью образующегося катиона феррирования в этих растворителях^{37, 39}.

Электрохимическое поведение более тяжелых аналогов ферроцена — рутеноцена и осмоцена — отличается рядом особенностей. На Pt -электроде рутеноцен окисляется электрохимически необратимо^{23, 29, 40} с отрывом двух электронов. Наиболее вероятным продуктом является $[(C_5H_5)_2Ru]^{2+}$; однако выделить соли этого катиона не удалось, вследствие их неустойчивости**. Окисление осмоцена на Pt -электроде состоит в ступенчатом отрыве двух электронов^{23, 29}. Электрохимически необратимое удаление первого электрона приводит к образованию однозарядного катиона, выделенного в виде соли $(C_5H_5)_2OsBF_4$. Наблюдаемые различия в поведении ферроцена, рутеноцена и осмоцена вызваны, по-видимому, отличиями в их электронном строении***. В соответствии с большей, чем у ферроцена, льюисовской основностью рутеноцена и осмоцена²³, последние дают на ртутном капельном электроде (РКЭ) волны, обусловленные реакцией этих металлоценов со ртутным анодом^{23, 41 ****}:



Электронные изменения у атома металла реализуются также в окислительно-восстановительных реакциях кобальтоцена (d^9) и никелоцена (d^{10}). Обратимое ($k_s=0,98$ см/сек⁴³) одноэлектронное окисление кобальтоцена^{25, 43-45} и его производных^{46, 47} до катиона кобальтирования протекает очень легко. Вследствие этого в качестве деполяризатора в электрохимических исследованиях удобнее использовать не нейтральный кобальтоцен, а устойчивый катион кобальтирования, дающий катодную волну, $E_{1/2}$ которой совпадает с $E_{1/2}$ анодной волны кобальтирования. Найдено,

* Имеется, однако, малообоснованное краткое сообщение³⁶ о наличии равновесия $[(C_5H_5)_2Fe]_2^{2+} \rightleftharpoons (C_5H_5)_2Fe + [(C_5H_5)_2Fe]^+$ и электрохимической необратимости системы $(C_5H_5)_2Fe / [(C_5H_5)_2Fe]^+$.

** Химическое окисление рутеноцена $FeCl_3$ или Br_2 приводит к получению устойчивых солей $[(C_5H_5)_2RuCl]FeCl_4$ и $[(C_5H_5)_2RuBr]Br_3$. По-видимому, введение во внутреннюю координационную сферу галогенов стабилизирует формальное состояние окисления рутеноцена +4²³.

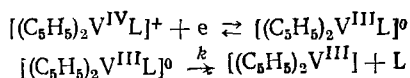
*** Имеются указания¹³ на то, что энергии ионизации верхних заполненных орбиталей рутеноцена и осмоцена близки (7,25 и 7,23 эВ), а разницы энергий орбиталей e_{2g} - и a_{1g} -типов у рутеноцена значительно меньше (0,18 эВ), чем у ферроцена (0,35 эВ); у осмоцена, по-видимому, верхней заполненной орбиталью, становится орбиталь a_{1g} (а не e_{2g} , как у ферроцена).

**** Первоначально предполагалось⁴², что на РКЭ происходит окисление рутеноцена и осмоцена до соответствующих катионов.

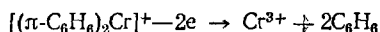
что катион *бис*-инденилкобальта восстанавливается значительно легче^{44, 48}, чем катион кобальтиция, аналогично тому, как это наблюдалось для *бис*-инденильных комплексов железа⁴⁹.

Одноэлектронное обратимое окисление никелопена в апротонной⁵⁰ и протонодонорной^{21, 51, 52} среде приводит к образованию катиона никелопения. С помощью вольтамперометрии удалось наблюдать дальнейшее окисление этого катиона до $[(C_5H_5)_2Ni]^{2+}$, чрезвычайно легко реагирующего с нуклеофилами^{53, 54}.

Сведения относительно электрохимического поведения дициклопентадиенильных комплексов других металлов ограничены. Показано^{55, 56}, что $[(C_5H_5)_2V]^{2+}$ с присоединением одного электрона обратимо восстанавливается до $[(C_5H_5)_2V]^+$, имеющего два неспаренных электрона. На полярограмме $[(C_5H_5)_2Nb]^+$ получены две волны восстановления, в то время как $[(C_5H_5)_2Ta]^{3+}$ не восстанавливается полярографически. В водно-спиртовой среде $[(C_5H_5)_2Rh]^+$ дает катодную волну, а $[(C_5H_5)_2Ir]^+$ не восстанавливается в этих условиях^{51, 52}. Более подробно изучено электрохимическое восстановление дициклопентадиенильных комплексов ванадия с хелатирующими лигандами L различной природы. Показано⁵⁷⁻⁵⁹, что восстановление на Hg-электроде протекает по механизму EC:



Электрохимическое поведение сэндвичевых *бис*-ареновых комплексов изучено на примере *бис*-бензолхрома (d^6). Показано^{28, 60-62}, что он легко окисляется до катиона $[(\pi-C_6H_6)_2Cr]^+$ (d^5). Электродная реакция обратима во всех исследованных условиях (апротонная среда^{28, 44, 60, 63, 64}, протонодонорная среда^{61, 62, 65-73}). На Pt-электроде возможно дальнейшее окисление $[(\pi-C_6H_6)_2Cr]^+$ ⁷⁴:



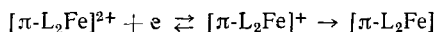
На полярограммах $[(\pi-C_6H_6)_2Cr]^+$ на РКЭ в водных растворах часто наблюдаются адсорбционные предволны, вызванные низкой растворимостью восстановленной формы комплекса — $(C_6H_6)_2Cr^0$ ^{68, 70-73}. Измерение электрокапиллярных кривых катиона $[(\pi-C_6H_6)_2Cr]^+$ показало, что восстановление протекает из адсорбированного слоя⁷⁴. Площадь, занимаемая одним катионом $[(C_2H_5C_6H_5)_2Cr]^+$, составляет 19,2 Å²⁷². Измерены коэффициенты диффузии $[(C_6H_6)_2Cr]^+I^-$ в различных средах^{44, 61}. Для оценки относительного вклада АО металла и МО лигандов в МО *бис*-аренового комплекса, на которой происходят электронные изменения в процессе окислительно-восстановительной реакции, были использованы величины разностей $E_{1/2}$ восстановления двух структурно близких некоординированных лигандов (C_6H_6 и $C_6H_5-C_6H_5$) и их комплексов с атомом хрома⁶⁵. По формуле

$$(E_{1/2}^I - E_{1/2}^2)_{\text{комплекс}} = C_2^2 (E_{1/2}^2 - E_{1/2}^I)_{\text{лиганд}}$$

был вычислен коэффициент смешения (C_2^2) АО металла и МО лиганда в МО комплекса, на которой происходят электронные изменения в процессе окислительно-восстановительного превращения. Полученная величина, равная 0,15, означает, что вклад орбиталей лиганда в МО комплекса, на которой происходят электронные изменения в процессе окисления *бис*-бензолхрома, составляет не более 15% и, следовательно, эта орбиталь в основном представляет собой АО хрома.

Электрохимические свойства бис-ареновых комплексов других металлов VIв группы, вследствие их низкой устойчивости, исследованы недостаточно. Отмечено, что обратимое окисление $(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Mo}$ протекает несколько труднее ($E_{1/2} = -0,71$ в), чем $(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ ($E_{1/2} = -0,80$ в)⁶². Хотя имеющихся данных явно недостаточно, они тем не менее указывают на затруднение отрыва электрона от сэндвичевых соединений переходных металлов при движении сверху вниз по периодической системе в изоструктурных и изoeлектронных сериях.

Показано, что бис-ареновые комплексы железа, существующие в виде дикатионов, и их гетероаналог — бис-тиофенжелезо, восстанавливаются в две стадии⁷⁵



(*L*-тетраметилтиофен, мезитилен, гексаметилбензол).

Сэндвичевые соединения с двумя разными лигандами обладают электрохимическими свойствами, аналогичными их гомолигандным аналогам. Для них также характерны обратимые одноэлектронные реакции на электроде, протекающие с изменением электронной плотности в основном у атома металла. Исследование полярографического поведения катионов $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe} - \pi\text{-Арен}]^+$ (Арен — C_6H_6 , дифенил, нафталин, антрацен, фенантрен) в апротонной среде показало^{76, 78}, что продуктом обратимого одноэлектронного восстановления является нейтральный комплекс формально одновалентного железа. Комплексы других металлов мало изучены. Известно только, что восстановление $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{CrC}_7\text{H}_7]^+$ в апротонной среде также протекает обратимо с присоединением одного электрона⁷⁹, а обратимое одноэлектронное окисление $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{VC}_7\text{H}_7\text{-}\pi$ приводит к образованию неустойчивого катиона $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{VC}_7\text{H}_7]^+$ ^{80, 81}.

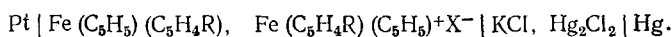
2. Сэндвичевые π -комплексы и их катионы как стандартные окислительно-восстановительные системы

Системы $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}/[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]^+$ и $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}/[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]^+$ были предложены^{82–87} и широко использованы (см. ссылки в работах^{88, 89}) в качестве стандартных для отнесения к ним потенциалов, измеренных в различных средах. Использование этих систем как стандартных основано на предположении Штрелова о том, что свободная энтальпия сольватации указанных металлоценов и их катионов одинакова в различных растворителях. Указанные редокс-пары обладают значительными преимуществами перед такими общеизвестными системами, как Rb/Rb^+ и Cs/Cs^+ . Катионы металлоценов имеют еще больший размер, чем ионы тяжелых щелочных металлов, а заряженный атом расположен между двумя циклопентадиенильными кольцами, что затрудняет его сольватацию. Однако последующие исследования показали^{31, 38, 89}, что широкому использованию системы $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}/[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]^+$ в качестве стандартной препятствует ряд ограничений. Оказалось, что вследствие специфического взаимодействия $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]^+$ с водой предположение о том, что $\Delta G_{(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}} = \Delta G_{(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+}$ не соблюдается в воде и водно-органических смесях, а также в формамиде. Кроме того, из-за нестабильности $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]^+$ в органических растворителях система $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}/[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]^+$ не дает удовлетворительных результатов при потенциометрических измерениях в большинстве органических растворителей. Таким образом, система ферроцен — катион феррицена не является безупречной стандартной системой, и ее использование возможно только в относительно одинаковых органических растворителях при полярографических и вольтамперометрических измерениях. Система $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}/$

$[(C_5H_5)_2Co]^+$ также, по-видимому, не является идеальной вследствие высокого отрицательного значения стандартного потенциала (например, $-0,98$ в в CH_3CN). Согласно данным работ^{90, 91}, больший радиус $[(C_6H_6)_2Cr]^+$ по сравнению с $[(C_5H_5)_2M]^+$ и отсутствие специфических взаимодействий с водой делают систему $(C_6H_6)_2Cr/[(C_6H_6)_2Cr]^+$ более перспективной для этих целей, чем две предыдущие.

3. Электрод, обратимый к катиону ферриения

Высокая скорость обмена электрона между окисленной и восстановленной формами системы ферроцен — катион ферриения, а также практическая нерастворимость ферроцена и его производных в водных растворах позволили создать электрод, обратимый к катиону ферриения⁹², как для незамещенного ферроцена, так и для его производных⁹³. При исследовании свойств ферроцен-ферриениевого электрода применялись следующие гальванические элементы:



Ферроцен-ферриениевый электрод использован для изучения свойств катиона ферриения в растворах: термодинамической устойчивости в водных растворах⁹⁴, гидролитического разложения⁹⁵, комплексообразования^{96, 97} и определения теплоты гидратации^{98, 99}.

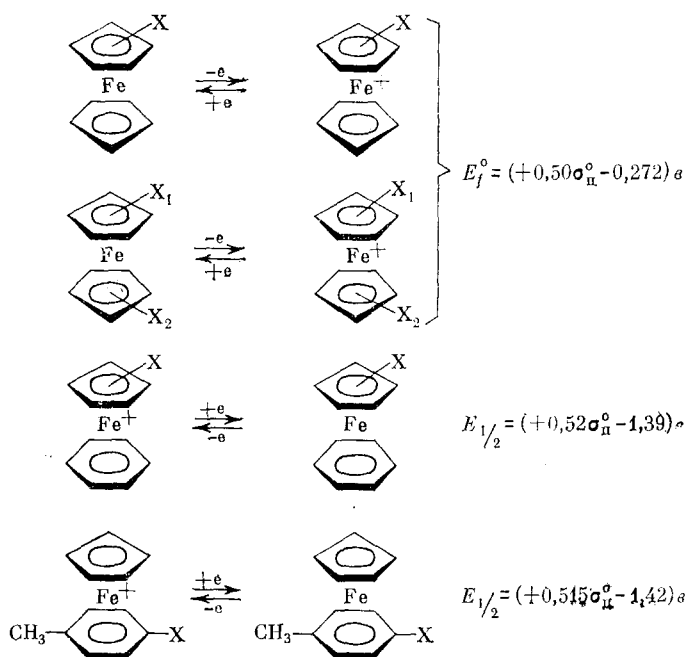
На основе алкилпроизводных ферроцена и соответствующих перхлоратных солей алкилферриениев был создан перхлоратный электрод¹⁰⁰, сохраняющий перхлоратную функцию в растворах, содержащих окислители и восстановители.

4. Электронные эффекты заместителей в окислительно-восстановительных реакциях π -комплексов сэндвичевого типа

Электрохимические методы были с успехом применены для исследования характера электронного влияния заместителей на реакционный центр — атом переходного металла — в окислительно-восстановительных реакциях^{29, 34, 35, 101–108}. Наиболее подробно эта проблема изучена на следующих реакционных сериях: монозамещенные ферроцены¹⁰⁸, гетероаннулярные дизамещенные ферроцены¹⁰⁸, катионы аренциклопентадиенилжелеза с заместителями в ареновом или в циклопентадиенильном кольце⁷⁶ и производные *бис*-бензолхрома¹⁰⁹. Во всех случаях систематический корреляционный анализ с различными наборами констант заместителей σ показал, что наилучшая линейная зависимость наблюдается при использовании констант Тафта σ_p^0 . Кроме того, на примере гетероаннулярных дизамещенных ферроценов¹⁰⁸ и алкильных производных *бис*-бензолхрома¹⁰⁹ был найден аддитивный характер влияния заместителей, расположенных в разных кольцах молекулы, на величины потенциалов окисления атома металла.

На основании полученных данных высказано предположение, что характер влияния заместителей в указанных реакционных сериях* отличается от влияния заместителей в классических ароматических системах тем, что отсутствует прямое полярное сопряжение заместителей с реакционным центром, и на атом металла и в другое кольцо передается в основном суммарная индуктивная составляющая общего полярного влияния заместителей. Если заместитель отделен от ферроценильного

* Аналогичный характер влияния заместителей найден и в «неэлектрохимических» реакционных сериях¹¹⁰ и отражает общее свойство связи металл — π -лиганд передавать в направлении атома металла и других лигандов в основном индуктивную составляющую общего полярного влияния заместителей.



ядра метиленовым звеном ($\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}-\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-X}$), препятствующим сопряжению X с пятичленным кольцом, то наблюдается хорошая линейная зависимость между E_f^0 и индуктивными константами σ_i соответствующих заместителей. Найденная зависимость была с успехом применена для определения σ_i для металлоценильных групп и других многоатомных группировок ($\text{X}=\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+-\pi\text{-C}_5\text{H}_4$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}-\pi\text{-C}_5\text{H}_4$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$)^{1*}.

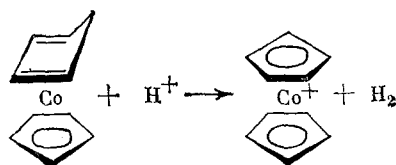
5. Электрохимические свойства биферроценилов

Электрохимическое окисление биферроценила ($\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}-\pi\text{-C}_5\text{H}_4$)₂ и биферроценилена ($\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{Fe}-\pi\text{-C}_5\text{H}_4$)₂ протекает в две одноэлектронные стадии^{30, 113-116}. Первая стадия окисления обратима³⁰ и приводит к соединению смешанной валентности $\text{Fe(III)}-\text{Fe(II)}$ ¹¹⁷. В образующемся монокатионе происходит перенос электрона $\text{Fe(II)}^+-\text{Fe(III)} \rightleftharpoons \text{Fe(III)}^+-\text{Fe(II)}$ между окисленным и нейтральным ферроценильными ядрами^{114, 115}. Отрыв второго электрона протекает, по-видимому, необратимо³⁰ и соответствует окислению второго ферроценильного ядра с образованием дикатиона $\text{Fe(III)}-\text{Fe(III)}$. Введение мостиковой группы между двумя ферроценильными ядрами биферроценила и биферроценилена приводит к значительному уменьшению разницы потенциалов между первой и второй стадиями окисления. Когда $\text{X}=-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{Hg}-$, $-(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}-$, окисление биферроценила протекает в одну двухэлектронную стадию¹¹⁴. В случае $\text{X}=-\text{C}\equiv\text{C}-$ окисление протекает в две стадии с близкими значениями $E_{1/2}$ ¹¹⁸. Показано, что соединения с атомами металла в различных степенях окисления могут образовываться при восстановлении на РКЭ π -арен-бис (π -циклопентадиенилжелезо) дикатионов¹¹⁹.

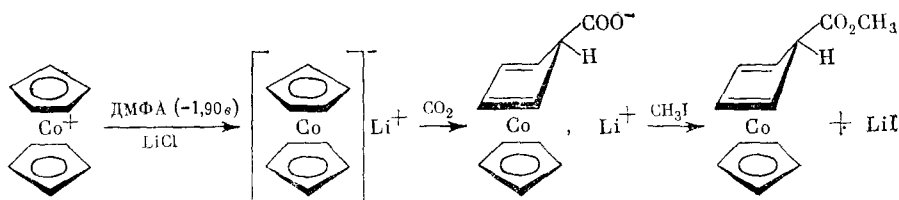
* Проведены корреляции окислительно-восстановительных потенциалов системы ферроцен — катион феррицена с другими физико-химическими параметрами производных ферроцена (с максимумами поглощения в УФ-спектрах¹¹¹, константами скорости S_N^1 сольволиза¹¹² и т. д.).

6. Электрохимическое восстановление нейтральных π -комплексов сэндвичевого типа

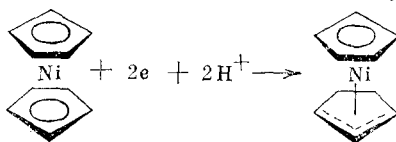
Наряду с окислением, для нейтральных металлоценов (кобальтоцена и никелоцена) обнаружены реакции электрохимического восстановления²². В апротонной среде (1,2-диметоксизтан)⁴³ или в щелочной среде при $\text{pH} > 11$ ⁴⁷ кобальтоцен электрохимически обратимо ($k_s = 0,3 \text{ см/сек}$, $E_{1/2} = -1,89 \text{ в}$) восстанавливается ($n=1$) до ранее неизвестного аниона $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^-$, содержащего атом Co в формальной степени окисления +1. В более кислой среде ($\text{pH} < 8$) или в CH_3CN образующийся анион реагирует с протоном растворителя с образованием $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}-\pi=\text{C}_5\text{H}_6$ ¹²⁰. Уменьшение pH до 0—1 приводит к увеличению высоты волны восстановления вследствие процесса каталитического выделения водорода¹²⁰.



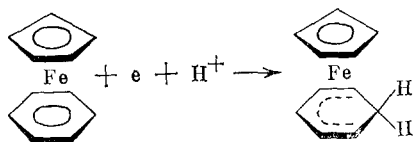
Высокая реакционная способность $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^-$ была использована в электрохимических синтезах¹²¹



Анион $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]^-$ завершает ряд комплексов кобальта $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]^+$ (d^8), $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$ (d^9), $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]^-$ (d^{10}), изоэлектронным аналогичным соединениям никеля: $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}]^{2+}$ (d^8), $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}]^+$ (d^9), $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$ (d^{10}). Катодная волна наблюдается также на полярограмме нейтрального никелоцена. По аналогии с химическим восстановлением предполагают²², что в этом случае восстановление протекает по лиганду согласно следующей схеме:

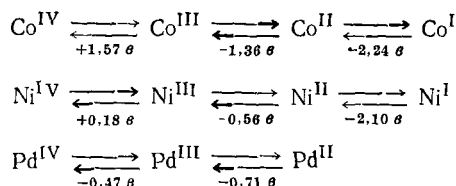


Реакция по лиганду предполагается также при восстановлении нейтрального $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}-\pi\text{-C}_6\text{H}_6$ ⁷⁶:



7. Электрохимические свойства дикарболлильных π -комплексов

Так же как и дициклопентадиенильные соединения, дикарболлильные комплексы переходных металлов общего вида $(\pi\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{M}$ и $(\pi\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})\text{M}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)^{122}$, имеющие сэндвичевое строение, вступают в окислительно-восстановительные реакции, которые приводят к изменению формальной степени окисления атома металла. Исследование электрохимического поведения дикарболлильных комплексов железа¹²³, кобальта^{123–125}, никеля^{53, 123, 124, 126, 127}, палладия^{126, 128}, золота и меди¹²⁸ показало, что в отличие от π -циклопентадиенильного лиганда π -дикарболлильный лиганд стабилизирует металл как в высшем, так и в низшем состоянии окисления. Так, для дикарболлильных комплексов кобальта, никеля и палладия наблюдался ряд электрохимически обратимых одно-электронных переходов:



Интересно, что изомерные дикарболлильные комплексы, отличающиеся расположением атомов углерода в плоскости, связанной с атомом металла, обладают потенциалами $E_{1/2}$, различающимися на очень большую величину (до 0,5 в).

Так же как и для системы ферроцен — катион феррицена, константы скорости переноса электрона между окисленной и восстановленной формами для $[(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Fe}]^{2+}$ и $[(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)]^+$ высоки¹²⁹. Вследствие большого объема дикарболлильного лиганда для данных соединений расположение молекул в переходном состоянии по типу «sitting on top» мало вероятно. Можно считать поэтому, что как в случае дикарболлильных комплексов, так и для системы ферроцен — ферриций, молекулы в переходном состоянии расположены по типу «side-by-side».

Целесообразно представить приведенные в разделе II данные в виде схемы (см. стр. 59), в которую включены только электрохимически обратимые окислительно-восстановительные системы (Cr-циклопентадиенил).

III. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП π -СВЯЗАННОГО ЛИГАНДА

Помимо электрохимических реакций, протекающих с участием атома металла, известно довольно большое число реакций с участием функциональных групп π -связанного лиганда. Исследование этих реакций оказалось плодотворным с точки зрения количественной оценки электронного влияния металлоценов как заместителей и при изучении вопроса о влиянии координации на реакционную способность π -связанных лигандов.

Электрохимические реакции функциональных групп в координированном лиганде протекают в основном по механизмам, близким к тем, которые были установлены для аналогичных заместителей в ароматических ядрах. Металлсодержащая группа в соответствии со своими электронными свойствами изменяет только величину потенциала электрохимической реакции заместителя, что позволяет сделать выводы о величинах электронных эффектов, оказываемых металлсодержащей

группировкой. Наиболее подробно изучено полярографическое восстановление ацильных производных π-комплексов. В работах ¹³⁰⁻¹³² установлена идентичность механизма полярографического восстановления ацетильных производных ферроцена, (π-C₅H₅)Mn(CO)₃, π-C₆H₆Cr(CO)₃ и бензола в протонодонорной среде. Полученные данные позволили сделать вывод о том, что ферроценильный радикал более электроположителен, чем C₆H₅·, и по шкале электросродства близок к пирролу, а (CO)₃MnC₅H₄— и (CO)₃CrC₆H₅— более электроотрицательны, чем фенил. К аналогичному выводу об электронных свойствах C₆H₅Cr(CO)₃-группировки приводят результаты полярографического восстановления (CO)₃Cr(C₆H₅COCH₃) в апротонной среде ¹³³.

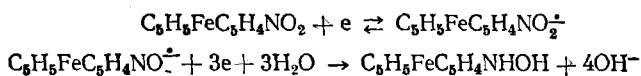
Расчет констант σ(σ_n, σ_m, σ_n⁰, σ_m⁰), количественно характеризующих электронное влияние ферроценила как заместителя, сделан в работе ¹³⁴ на основании корреляции величин E_{1/2} обратимого одноэлектронного восстановления связи C=C халконов C₅H₅FeC₅H₄CH=CH—COC₆H₄X (m, n), C₅H₅FeC₅H₄COCH=CH—C₆H₄X (m, n), C₆H₅—CH=CHCOC₆H₄X (m, n) и C₆H₅·COCN=CH—C₆H₄X (X=OCH₃, CH₃, F, Cl, Br, CNC₅H₄FeC₅H₅). Предварительно было показано ^{130, 135-139}, что ферроценилсодержащие халконы восстанавливаются так же, как и ароматические халконы. Полярографическое восстановление ферроценилальдегида ^{139, 140} и азотсодержащих производных ацетилферроцена типа C₅H₅FeC₅H₄CR=NA ¹³⁵ также протекает аналогично восстановлению соответствующих производных бензола. В соответствии с электронодонорными свойствами ферроценильной группы величины E_{1/2} этих производных смещены в сторону отрицательных значений потенциалов.

Число электронов вокруг атома металла

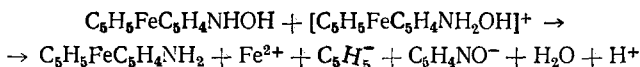
16e	17e	18e	19e	20e
[CpVC ₇ H ₇] ⁺	CpVC ₇ H ₇ [CpCrC ₇ H ₇] [(C ₆ H ₆) ₂ Cr] ⁺ [Cp ₂ Fe] ⁺	CpCrC ₇ H ₇ (C ₆ H ₆) ₂ Cr Cp ₂ Fe [CpFeC ₆ H ₆] ⁺ [(C ₆ H ₆) ₂ Fe] ²⁺ [Cp ₂ Co] ⁺ [Cp ₂ Ni] ²⁺	CpFeC ₆ H ₆ [C ₆ H ₆) ₂ Fe] ⁺ Cp ₂ Co [Cp ₂ Ni] ⁺	[Cp ₂ Co] ⁻ Cp ₂ Ni
+0.18e		-0.70e -0.80e +0.31e	-1.46e -0.30e -0.80e +0.75e	-1.90e +0.01e

На примере хиноновых комплексов родия и иридия было установлено¹⁴¹, что полярографическое восстановление координированных хинонов протекает труднее, чем свободных. Величины $E_{1/2}$ первых обратимых одноэлектронных волн хинонов смещаются в сторону более отрицательных потенциалов в результате координации с группой $\text{Rh}-\text{C}_6\text{H}_5-\pi$ на 0,9 в, с $\text{IrC}_6\text{H}_5-\pi$ — на 1,1 в, с $\text{RhC}_6\text{H}_7-\pi$ -инденил — на 0,6 в, с $-\text{Rh}(\text{асас})$ — на 0,3 в. На основании полученных данных составлен ряд донорной способности лигандов, связанных с атомом металла: $\pi-\text{C}_6\text{H}_5 > \pi-\text{C}_6\text{H}_7 > \text{асас}$.

В отдельных случаях применение электрохимических методов позволило зафиксировать образование ранее неизвестных функциональных производных π -комплексов. Так, с использованием циклической вольт-амперометрии и вращающегося дискового электрода с кольцом было показано^{132–144}, что восстановление $\text{C}_6\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{NO}_2$ на амальгмированном золотом электроде в щелочной среде происходит через промежуточное образование анион-радикалов. Восстановление этого анион-радикала приводит к образованию неизвестного ранее ферроценилгидроксил-амина:

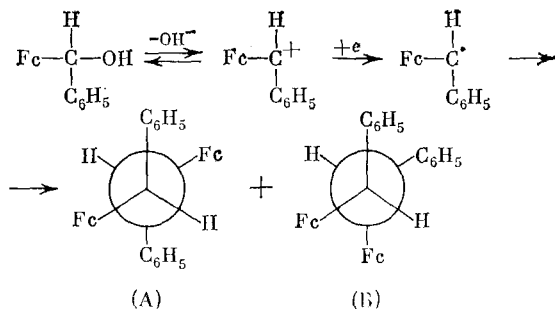


В отличие от $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHOH}$ ферроценилгидроксил-амин весьма неустойчив и исчезает в результате реакции диспропорционирования:



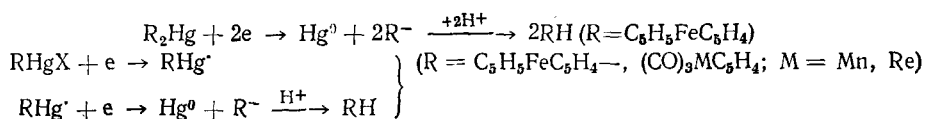
Довольно широко используются электрохимические методы для генерации анион-радикалов. Показано, что электролиз ряда производных ферроцена (бензоил-, *n*-нитрофенил-, CN -, NO_2 - и др.)¹⁴⁵ и бензоильного производного циклопентадиенилмарганецтрикарбонила¹⁴⁶ приводит к анион-радикалам, которые дают сигналы в спектрах ЭПР. Изучение распределения в них неспаренной спиновой плотности показало¹⁴⁵, что если в одной молекуле присутствует C_6H_5 - и ферроценильная группа, то делокализация неспаренной спиновой плотности в большей степени происходит на C_6H_5 -группе, чем на ферроценильной.

Изучено также электрохимическое восстановление ряда других производных ферроцена^{147, 148}. Так, электролиз ферроценилкарбинола, который в кислой среде находится в равновесии с ферроценилкарбониевым ионом, протекает одноэлектронно с образованием свободного радикала (Fc-ферроценил),



который далее димеризуется с образованием стереоизомеров (A) и (B)¹⁴⁷. В этом разделе уместно также привести данные по полярогра-

фическому исследованию ртутных производных R_2Hg и $RHgX$ (R =ферроценил, $(CO)_3MnC_5H_4-$, $(CO)_3ReC_5H_4-$), которые восстанавливаются аналогично соединениям $R_2'Hg$ и $R'HgX$, где $R'=Alk$ или Ar ¹⁴⁹.



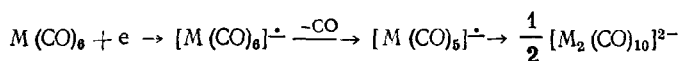
Наблюдается линейная корреляция между величинами $E_{1/2}$ и pK_aRH : $E_{1/2} = (-0,07pK_a + 0,16)$ в; $r = 0,966$. Из этой зависимости были оценены величины pK_a ферроцена ($pK_a = 39$) и $(CO)_3MC_5H_4$ (при $M = Mn$, $pK_a = 31$; $M = Re$, $pK_a = 30$), как СН-кислот ¹⁴⁹⁻¹⁵¹.

IV. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАРБОНИЛОВ МЕТАЛЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Электрохимическое поведение металлкарбонильных комплексов, содержащих n -донорные, π - и σ -связанные лиганды, отличается большим разнообразием, что, в первую очередь, обусловлено различием их электронного строения.

1. Карбонилы металлов

В отличие от довольно подробно изученного химического восстановления (см., например, ¹⁵²), электрохимия карбониллов металлов исследована недостаточно. Показано ²⁶, что в диметоксиэтаноле однозарядные карбонилы $M(CO)_n$ ($M = Fe$, $n = 5$; $M = V$, $n = 6$, $M = Ni$, $n = 4$) присоединяют, как правило, один электрон, процесс электрохимически необратим. В случае $Fe(CO)_5$ и $Ni(CO)_4$ образуются короткоживущие парамагнитные частицы, дающие сигналы ЭПР; однако природа этих частиц неясна. В протонодонорной среде ($C_2H_5OH-H_2O$) восстановление $Fe(CO)_5$ протекает с присоединением двух электронов и разрывом связи $M-CO$ ¹⁵³. В образующемся $Fe(CO)_4^{2-}$, так же как и в исходном соединении, вокруг атома металла реализуется 18-электронная оболочка. Полярографическое восстановление $M(CO)_6$ ($M = Cr$, Mo , W) в апротонных растворителях протекает электрохимически необратимо по следующей схеме ^{26, 154, 155}:



Одноэлектронное обратимое вольтамперометрическое окисление $Cr(CO)_6$ на Pt- и Au-электродах ($E_{п.а.} = +1,44$ в относительно Ag/Ag -электрода) приводит к образованию 17-электронного катиона $Cr(CO)_6^+$, который дает широкий сигнал в спектре ЭПР ^{154, 156}. При более высоких анодных потенциалах происходит удаление еще одного электрона с образованием неустойчивого $Cr(CO)_6^{2+}$. Окисление $Mo(CO)_6$, $W(CO)_6$ и $Fe(CO)_5$ протекает электрохимически необратимо с отрывом двух электронов. Биядерные карбонилы, содержащие связь $M-M$, восстанавливаются на ртутном капельном ^{26, 157, 158} и Pt-электродах ^{159, 160} с разрывом связи $M-M$ и образованием 18-электронных анионов карбониллов металлов (более подробно см. стр. 67).

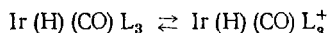
Восстановление трехъядерного $Fe_3(CO)_{12}$ протекает с присоединением одного электрона ²⁶; продукты реакции неизвестны.

2. Металлкарбонильные комплексы с π -донорными лигандами

а) *Окисление*. Соединения общей формулы $L_nM(CO)_m$ (L — амины, фосфины, изонитрилы и карбены*, $M = Cr, Mo, W$) окисляются на Pt-электрод в CH_2Cl_2 с потерей одного электрона и образованием соответствующих катионов^{161–164}; процесс электрохимически обратим. Катионы $[Mn(CO)_{6-n}(CNR)_n]^+$ и $[Cr(NO)(CNR)_5]^+$ окисляются до дикатионов, способных к дальнейшему окислению^{165–167}. Величины $E_{1/2}$ зависят от электронных свойств лиганда L , числа CO-групп и природы атома металла. Последовательное уменьшение π -акцепторных свойств L , сопровождаемое соответствующим увеличением σ -донорной способности, приводит к сдвигу значений $E_{1/2}$ в сторону меньших положительных потенциалов. Аналогичный результат получается при уменьшении n в $[(RNC)_nM(CO)_{6-n}]$, что связано с постепенным замещением сильного π -акцепторного лиганда CO на менее эффективный — CNR. На примере $Cr(CO)_5L$ (L — различные фосфины) показано, что наблюдается линейная корреляция между величинами $E_{1/2}$ окисления комплекса и IP свободного лиганда L . Установлено¹⁶², что легкость отрыва электрона от $[(RNC)_nM(CO)_{6-n}]$ уменьшается в ряду $Cr > W > Mo$.

Найденные зависимости приводят к выводу, что в MO, с которой удаляется электрон при окислении, вносят вклад как АО металла, так и MO лиганда L . Исследования ЭПР- и ЯГР-спектров катион-радикалов, генерированных при окислении комплексов $CoL(CO)(NO)$, где $L = o$ -фенантролин, 2,2'-дипиридил, в диметоксиэтаноле на ртутном электроде¹⁶⁸ подтверждают эту точку зрения и свидетельствуют о том, что спиновая плотность находится на MO, в которую наряду с орбиталями лиганда вносят вклад орбитали металла преимущественно s -типа. Однако квантовохимические расчеты молекул типа $Cr(CO)_5L$ ($L = NH_3, PH_3, PMe_3$) в отличие от электрохимических данных показали, что орбитали лиганда не вносят существенного вклада в верхнюю заполненную орбиталь комплекса, составленную в основном из орбиталей $3d(Cr)$, $2p(C)$ и $2s(O)$. Согласно¹⁶⁹, это противоречие можно разрешить, если предположить, что L оказывает дальнейшее или не прямое влияние на энергию верхней заполненной орбитали комплекса без изменения относительного вклада атомных орбиталей.

Электрохимическое окисление комплексов с хелатирующими дифосфиновыми лигандами $M(CO)_2(DPE)_2$ и $M(CO)_2(DPM)_2$, где $M = Mn, Cr, Mo, W$; $DPE = (C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$, $DPM = (C_6H_5)_2PCH_2P(C_6H_5)_2$, протекает с последовательным удалением двух электронов и образованием катионов и дикатионов соответственно; изучена стереохимия электрохимических реакций^{169, 170}. Сведения относительно окисления других комплексов с π -донорными лигандами ограничены. Показано, например, что окисление на Hg- и Pt-электродах $M(CO)_3$ (триарсин)** в смеси $C_2H_5OH - C_6H_6$ происходит с отрывом двух электронов и образованием дикатиона¹⁷¹. Уместно в этом разделе упомянуть также об окислении карбонилгидридных комплексов $M(H)(CO)L_3$ ($M = Rh, Ir, L = PPh_3$)¹⁷². На Pt-электроде в CH_3CN обратимое окисление $Ir(H)(CO)L_3$ приводит к образованию довольно устойчивого катиона, содержащего металл в необычной степени окисления +2:

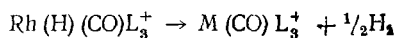


Окисление $Rh(H)(CO)L_3$ протекает необратимо. Образующийся катион вследствие неустойчивости связи $Rh-H$ реагирует далее по следующей

* В случае карбенов имеет место связь $M-C$.

** Триарсин — метил-бис(3-пропилдиметил)арсин.

схеме:



б) *Восстановление.* Октаэдрические комплексы хрома, молибдена, вольфрама $\text{L}_1\text{M}(\text{CO})_5$ (L_1 — пиридин, хиолин), $\text{L}_2\text{M}(\text{CO})_4$ (L_2 — этилендиамин, 2,2'-бипиридил), и тетраэдрические комплексы кобальта и железа $\text{CoL}_2(\text{CO})(\text{NO})$, $\text{L}_2\text{Fe}(\text{NO})_2$. (L_2 — *o*-фенантролин, 2,2'-бипиридил) восстанавливаются, как правило, в две электрохимически обратимые одно-электронные стадии с образованием анион-радикалов и дианионов^{60, 168, 173}. Восстановление происходит при менее отрицательных потенциалах, чем восстановление некоординированного лиганда L, а в случае комплексов Cr, Mo, W также и соответствующего незамещенного карбонила металла. Образующиеся анион-радикалы дают сигнал ЭПР и обладают повышенной химической устойчивостью по сравнению с анион-радикалами некоординированного лиганда. На основании близости констант сверхтонкого расщепления в спектрах ЭПР анион-радикалов комплексов и некоординированных лигандов сделан вывод^{168, 173} о том, что электрон при восстановлении занимает π-разрыхляющую орбиталь лиганда L; ИК-спектры анион-радикалов показали, что присоединение электрона не приводит к изменению симметрии молекулы. Отсутствие сигнала ЭПР в спектре дианионов свидетельствует о его синглетном состоянии. На основании анализа ЭПР-, ИК-, ЯГР- и ЯМР-спектров анион-радикалов и дианионов сделан вывод о распределении в них спиновой и зарядовой плотности (см. подробнее стр. 66).

Изучено^{174–177} восстановление на РКЭ в CH_3CN нитрозилкарбонильных комплексов кобальта $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})\text{L}_{n-3}$ ($\text{L} = \text{ЭPh}_3$; $\text{Э} = \text{P, As, Sb}$) и железа $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_n\text{L}_{n-2}$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$), формальная степень окисления металла в которых равна —I. Краткие сведения относительно электрохимического поведения других замещенных карбонильных соединений можно найти в работах^{26, 60, 179, 180}. Восстановление, как правило, происходит необратимо; продукты реакции не идентифицированы. Восстановление металл-карбонильных соединений со связью M—M и мостиковыми фосфор- и серосодержащими лигандами рассмотрено ниже.

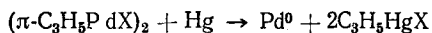
3. Комплексы, содержащие π-связанные углеводородные лиганды

а) *Комплексы с двухэлектронными лигандами.* Восстановление бипирамидальных комплексов (Олефин) $\text{Fe}(\text{CO})_4$ и карбонильных комплексов с *n*-донорными лигандами (см. предыдущий раздел) имеет много общего. Электрохимически обратимое присоединение одного электрона к (Олефин) $\text{Fe}(\text{CO})_4$ приводит к довольно устойчивым анион-радикалам, неспаренный электрон в которых находится на π*-разрыхляющей орбитали олефинового лиганда^{26, 60, 178}; распределение спиновой и зарядовой плотности в образующихся анион-радикалах изучено с помощью ЭПР-, ИК- и ЯГР-спектров (см. стр. 66).

Проведено восстановление на РКЭ катионных олефиновых комплексов платины $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{RCH}=\text{CH}_2)\text{Cl}]\text{ClO}_4$ ($\text{R} = \text{H, CH}_3, \text{CH}_2\text{OH, C}_6\text{H}_5$)¹⁸¹. Найдено, что эти комплексы восстанавливаются легче, чем исходный аминный комплекс $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$.

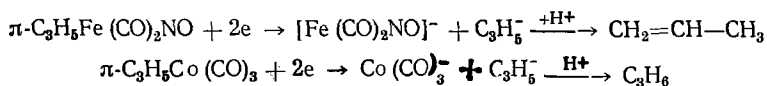
б) *Комплексы с трехэлектронными π-аллильными лигандами.* Электрохимическое поведение π-аллильных комплексов металлов группы платины $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{MX})_2$, формальная степень окисления металла в которых +2, определяется хорошо известной легкостью восстановления ионов этих металлов M^{2+} и их хлоридных комплексов. Ионы Pd^{2+} и Pt^{2+} восстанавливаются даже металлической ртутью без наложения разно-

сти потенциалов^{182, 183}. Исследование восстановления $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{PdX})_2$ (X =галоген) на РКЭ показало^{183–186}, что эти соединения реагируют со ртутью электрода:



Волны, наблюдающиеся на полярограмме, соответствуют восстановлению $\text{C}_5\text{H}_5\text{HgX}$. Диффузионная природа волн свидетельствует о том, что предшествующая химическая реакция π -аллильных комплексов Pd со ртутью протекает настолько быстро, что ее скорость не оказывает влияния на электродную реакцию восстановления $\text{C}_5\text{H}_5\text{HgX}$. Полученные результаты говорят о том, что координация Pd^{2+} с π -аллильным лигандом мало влияет на способность Pd^{2+} к восстановлению.

Электрохимическое восстановление $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{X}$ ($\text{M}=\text{Fe}$, Ru) протекает с разрывом σ -связи $\text{M}-\text{X}$ (см. главу V). Иначе ведут себя $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NO}$ и $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_3$, не содержащие σ -связей. В результате присоединения двух электронов происходит разрыв π -связи аллильного лиганда с атомом металла^{187, 188}:

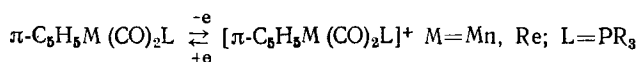


в) *Комплексы с четырехэлектронными лигандами.* Полярографическое восстановление $(\pi\text{-Диен})\text{Fe}(\text{CO})_3$ на РКЭ в апротонных средах протекает путем последовательного присоединения двух электронов аналогично тому, как это наблюдалось для свободного диенового лиганда¹⁸⁹. Первая, электрохимически обратимая, стадия приводит к образованию анион-радикала, который в случае комплексов с циклическими диенами дает сигнал ЭПР¹⁹⁰. На основании идентичности полярографических характеристик $(\pi\text{-Диен})\text{Fe}(\text{CO})_3$ и свободных диенов сделан вывод о том, что при восстановлении комплексов электронные измерения локализуются на π^* -разрыхляющей орбитали диенового лиганда.

г) *Комплексы с пятиэлектронными лигандами.* Электрохимические свойства моноциклопентадиенилметаллкарбонилы изучены недостаточно. Показано^{26, 60, 149}, что $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M}=\text{Mn}$, Re) и некоторые их производные восстанавливаются на РКЭ, однако число присоединяющихся электронов и продукты реакции неизвестны. Комплексы $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{NO}$ и $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiNO}$ восстанавливаются с присоединением одного электрона, но только для двух последних соединений доказано образование короткоживущего аниона¹⁹¹.

Присоединение одного электрона к катионным комплексам $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}]^+$ ($\text{L}=\text{CO}$, PPh_3), по-видимому, приводит к образованию димера $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$, восстановлению которого соответствует вторая волна на полярограммах⁶⁰.

Одноэлектронное окисление циклопентадиенилтрикарбонилы марганца и рения на Pt-электроде протекает значительно труднее, чем, например, ферроцена в аналогичных условиях; ЦТР окисляется при более положительных потенциалах, чем ЦТМ¹⁹². Замена карбонильных групп на более сильные электронодонорные фосфиновые лиганды приводит к существенному катодному смещению потенциалов окисления и увеличению устойчивости образуемого катиона¹⁹³:



Катионные нитрозильные комплексы $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})\text{LL}']^+$ (L и L' — основания Льюиса, такие как PR_3 и амины) окисляются до дикатио-

нов¹⁹⁴. Изменение величин $E_{1/2}$ отражает изменение π -акцепторных свойств оснований Льюиса как лигандов.

Более подробно изучено полярографическое поведение π -циклопентадиенильных комплексов металлов с хелатирующими лигандами. Найдено, что π -циклопентадиенилметаллдитиолоновые комплексы восстанавливаются в ДМЭ, как правило, обратимо с присоединением одного электрона и образованием анион-радикалов, которые дают сигнал ЭПР^{26, 60, 179}. Величины $E_{1/2}$ π -C₅H₅MS₂C₄F₆ зависят от природы атома металла и увеличиваются в ряду Fe < Co < Ni (слева направо по таблице Менделеева) и в подгруппе кобальта Co < Rh < Ir (сверху вниз) (ср. также¹⁹⁵). Анионные комплексы [π -C₅H₅MS₂C₄(CN)₄]⁻ (M = Ti, Mo, W) окисляются до нейтральных частиц на Pt-электроде в растворе CH₂Cl₂¹⁹⁶.

Подробное исследование π -циклопентадиенилнитрозилмарганецдитиолоновых комплексов показало, что комплексы с 1,2-дитиоленами способны к обратимому окислению и восстановлению до катион- и анион-радикалов соответственно. Комплексы с 1,1-дитиоленами способны только к одноэлектронному восстановлению, а дитиокарбаматы и тиоксантаты — к одноэлектронному окислению^{194, 196–198}. Парамагнитные частицы охарактеризованы ЭПР-спектрами.

д) *Аренметаллкарбонильные комплексы*. Из химических данных следует*, что (π -Арен) Cr(CO)₃ окисляются труднее, чем (π -Арен)₂Cr. Действительно, (π -C₆H₅X)Cr(CO)₃ на Pt-электроде в CH₂Cl₂ окисляются в две электрохимически обратимые стадии при довольно значительных положительных потенциалах^{199, 200}. Величины $E_{1/2}$ первой волны чувствительны к природе заместителей в бензольном кольце (X = Alk, NR₂). Наблюдается линейная зависимость между $E_{1/2}$ первой волны (π -C₆H₅X)Cr(CO)₃ и $E_{1/2}$ и потенциалами ионизации некоординированного лиганда C₆H₅X, причем величины $E_{1/2}$ комплексов менее чувствительны к структурным изменениям в комплексированном арене, чем $E_{1/2}$ свободного лиганда. Наблюдается также линейное соотношение между $E_{1/2}$ первой волны и потенциалами ионизации комплексов. Найденные соотношения указывают на участие орбиталей аренового лиганда в верхней заполненной МО, с которой удаляется электрон при окислении. Вопрос о степени участия орбиталей металла в этой МО остается неясным (ср. с окислением LM(CO)₃, стр. 62).

Величина $E_{1/2}$ окисления π -циклогептатриенового комплекса (π -C₇H₈)Cr(CO)₃ близка к $E_{1/2}$ его изомера (π -C₆H₅CH₃)Cr(CO)₃. Найдено, что экзо- и эндо-изомеры R-C₇H₇Cr(CO)₃ (R = Ph, CN) существенно отличаются (на ~70 мВ) по своей способности к окислению²⁰⁰. Обратимое одноэлектронное окисление (π -C₆Me_{6-n}H)Cr(CO)₂(PhC≡CPh) до соответствующих катионов протекает при потенциалах на 0,8 в ниже, чем (π -Арен)Cr(CO)₃, что отражает более сильные σ -донорные и слабые π -акцепторные свойства ацетиленового лиганда по сравнению с CO²⁰¹.

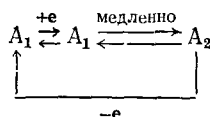
Полярографическое восстановление (π -C₆H₆)Cr(CO)₃ протекает в одну двухэлектронную стадию с образованием дианиона^{20, 202}. Промежуточное образование анион-радикала доказано проведением электролиза при контролируемом потенциале. На полярограммах (π -Арен)·Cr(CO)₃ (Арен = дифенил, нафталин), так же как и на полярограммах некоординированных ароматических углеводородов, наблюдаются одноэлектронные обратимые волны, соответствующие восстановлению до анион-радикалов. Как и при восстановлении металлкарбонильных ком-

* См. A. R. Siedle, J. Amer. Chem. Soc., 97, 5931 (1975).

плексов с π -олефиновыми и n -донорными лигандами, электрон в данном случае, по-видимому, занимает π^* -разрыхляющую орбиталь ароматического углеводородного лиганда. Наблюдающийся сдвиг $E_{1/2}$ комплексов относительно $E_{1/2}$ свободных лигандов в область более положительных значений потенциалов на 600—700 мВ согласуется с известными данными¹⁹⁹ о понижении электронной плотности в ароматическом ядре при координации с $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группой.

Отмечено, что восстановление катионных ареновых $[1,3,5-(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ и циклопентадиенильных комплексов $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]^+$ и $[(\pi\text{-C}_7\text{H}_6\text{OMe})\text{Cr}(\text{CO})_3]^+$ протекает легко^{26, 200}, однако, подробно характер процесса и продукты реакции не изучались.

е) *Комплексы, полученные при взаимодействии ацетиленов с карбонилами металлов.* Комплексы, получающиеся при реакции ацетиленов с карбонилами металлов, содержат π -связанные органические лиганды различных типов: циклобутадиеновые, циклопентадиеновые, хиноновые, тропоновые и другие, содержащие, как правило, несколько атомов металла и карбонильные группы. Многие из этих соединений электрохимически обратимо восстанавливаются на РКЭ с образованием анион-радикалов и далее дианионов¹⁹⁰. Устойчивость анион-радикалов изменяется в широких пределах. При изучении отдельных анион-радикалов оказалось, что вопреки электрохимической обратимости процесса, установленной с помощью треугольной вольтамперометрии, значения $E_{1/2}$ их окисления не совпадают с $E_{1/2}$ восстановления исходного комплекса. Электрохимическое окисление анион-радикалов тем не менее возвращает исходное соединение. Авторы считают, что несовпадение $E_{1/2}(\text{ок})$ и $E_{1/2}(\text{ред})$ происходит вследствие медленного изменения структуры анион-радикала*:



Изложенные данные представляют интерес с точки зрения изучения свойств металлоорганических анион-радикалов.

4. Общие выводы относительно электрохимических реакций карбониллов металлов и их производных

Результаты электрохимических исследований большинства металл-карбонильных комплексов с π -связанными и n -донорными лигандами показывают, что для них наблюдаются как процессы окисления, так и процессы восстановления. Более подробно изучены процессы восстановления. Обратимое ступенчатое присоединение двух электронов приводит к образованию анион-радикалов и далее дианионов. Совпадение констант сверхтонкого расщепления анион-радикалов комплексов и некоординированных лигандов говорит о том, что электрон находится на разрыхляющей π^* -орбитали лиганда. Отсутствие расщепления на азоте NO-группы в анион-радикалах $\text{L}_2\text{Co}(\text{NO})\text{CO}$ и $\text{L}_2\text{Fe}(\text{NO})_2$ (см. стр. 63) указывает на то, что спиновая плотность неспаренных электронов, принадлежащих L_2 , не передается через атом металла на другие лиганды. ИК-спектры анион-радикалов подтвердили этот вывод, и наряду с ЯМР-спектрами дианионов показали, что большая часть плотности заряда в анион-радикале и дианионе сосредоточена на $\text{M}(\text{CO})_n$ -группе. Таким

* Природа происходящей перестройки пока неясна.

образом, в отличие от органических соединений, распределение спиновой и зарядовой плотности в анион-радикалах комплексов может не совпадать. В то время как спиновая плотность сконцентрирована на лиганде L, плотность заряда в основном сосредоточена на атоме металла и карбонильных группах. Изучение ЯГР-спектров анион-радикалов Fe-содержащих комплексов показало, что передача заряда происходит по σ -связям²⁰³.

Следует отметить, что по сравнению с восстановлением электрохимическое окисление комплексов изучено недостаточно. Практически отсутствуют данные по кинетике электрохимических процессов.

V. КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИЕ σ -СВЯЗИ

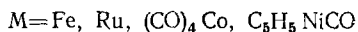
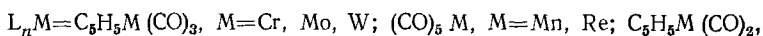
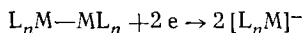
Наряду с комплексами, рассмотренными в предыдущих разделах, изучено большое количество соединений, содержащих σ -связи различных типов: M—M, M—галоген, M—C. Показано, что, как правило, восстановление или окисление этих соединений протекает с участием σ -связи, в то время как π - и донорно-акцепторные связи электрохимически не активны.

1. Комплексы металлов с σ -связью M—M

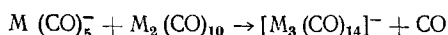
По сравнению с соединениями, содержащими σ -связь M—X и M—C, комплексы с M—M-связью имеют более разнообразное строение и, как следствие этого, для них характерны различные типы электрохимических превращений.

Электрохимические реакции, протекающие
с разрывом σ -связи M—M

а) *Гомодиметаллические соединения.* Комплексы этого типа восстанавливаются полярографически в одну необратимую двухэлектронную стадию с расщеплением σ -связи M—M и образованием 18-электронного металлкарбонильного аниона^{157, 158, 204, 205}:



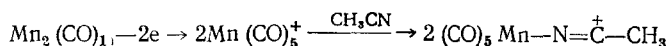
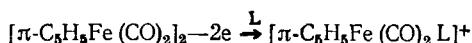
Показано²⁰⁶, что анионы $M(CO)_5^-$ ($M = Mn, Re$) вступают в условиях электролиза в последующую химическую реакцию



Восстановление комплексов металлов VI—VIII групп затрудняется при движении по таблице сверху вниз. Для $Mn_2(CO)_{10}$ и $Re_2(CO)_{10}$ это хорошо согласуется с увеличением энергии связи Re—Re ($\Delta H = 2,22$ эв) по сравнению с Mn—Mn ($\Delta H = 0,96$ эв)²⁰⁷. Имеются указания¹⁵⁷, что у остальных соединений энергия связи также увеличивается при движении по группе периодической системы сверху вниз. В тех случаях, когда энергия связи M—M мала, как это имеет место для $[\pi-C_3H_5Fe(CO)_3]_2$, диссоциация с образованием мономера-радикала происходит при комнатной температуре при разбавлении раствора²⁰⁸, и в полярографируемом растворе присутствуют радикальные частицы, которые восстанавливаются на электроде²⁰⁹. Для других гомодиметаллических соединений

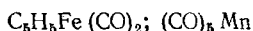
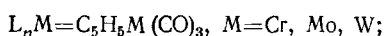
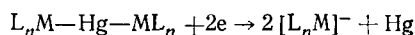
энергия диссоциации не настолько мала, чтобы в растворе удалось обнаружить парамагнитные частицы, однако, как это было показано на примере $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ²¹⁰, ряд реакций может протекать путем первоначальной гомолитической диссоциации связи M—M . Можно поэтому предположить, что при полярографическом восстановлении соединений со связью M—M также происходит гомолитический разрыв восстанавливаемой связи с образованием пары радикалов, обладающих полузаполненной орбиталью, на которую происходит перенос электрона.

Электрохимически необратимое окисление гомодиметаллических соединений на Pt-электроде также протекает с разрывом связи M—M ^{156, 211, 212}.



б) *Гетеродиметаллические соединения* ($\text{L}_n\text{M—M}'\text{R}_s$). Большинство соединений этого класса ($\text{L}_n\text{M}=\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3$, $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $(\text{CO})_5\text{M}$, $\text{M}=\text{Mn}, \text{Re}$; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2$; $(\text{CO})_4\text{Co}$; $\text{M}'=\text{Sn}, \text{Pb}$; $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) восстанавливаются полярографически с присоединением одного электрона при потенциалах, промежуточных между потенциалами восстановления родственных гомодиметаллических соединений¹⁵⁷. В результате присоединения одного электрона происходит образование аниона того гомодиметаллического соединения, которое восстанавливается при менее отрицательных потенциалах, и радикала, который при потенциалах предельного тока первой волны димеризуется с образованием гомодиметаллического соединения, идентифицированного появлением на полярограмме соответствующей волны. Исследовано также полярографическое восстановление $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{FeCO}(\text{SiCl}_3)\text{H}$ и $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SiCl}_3$ ²¹³.

в) *Полиметаллические соединения*. Симметричные ртутные производные, содержащие две связи M—Hg , восстанавливаются полярографически в одну двухэлектронную необратимую стадию с разрывом связей M—Hg и образованием пары металлкарбониланионов^{157, 158, 204, 205}.

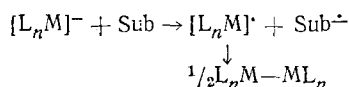


Восстановление протекает при потенциалах более положительных, чем восстановление соответствующих $(\text{L}_n\text{M})_2$. Несимметричные ртутные производные M—Hg—Cl вследствие неравноценности связей Hg—Cl и M—Hg восстанавливаются в две стадии. Первая волна одноэлектронна и соответствует разрыву связи Hg—Cl . Образующийся ртутный радикал при потенциалах предельного тока первой волны димеризуется с образованием соединения $[\text{L}_n\text{M}]_2\text{Hg}$, которое восстанавливается на второй стадии.

Триметаллические комплексы $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}]_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ и $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5 \cdot (\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ восстанавливаются в одну двухэлектронную необратимую стадию с разрывом связей Mo—Sn и Fe—Sn и образованием металлкарбонильного аниона¹⁵⁷. Комплексы $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2\text{Sn} \cdot [\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5\text{-}\pi]_2$, содержащие четыре связи металл—металл, восстанавливаются в несколько стадий, каждая из которых соответствует расщеплению одной из связей M—M ¹⁵⁷.

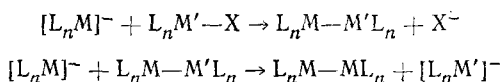
г) *Нуклеофильность металлсодержащих анионов* $[L_nM]^-$. Из изложенного выше видно, что при восстановлении гомо-, гетеро- и полиметаллических соединений, как правило, образуются металлкарбонильные анионы $[L_nM]^-$. Параметром, количественно определяющим реакционную способность аниона $[L_nM]^-$ по отношению к электрофильным реагентам, является его нуклеофильность. Исследование электрохимического поведения этих анионов позволило определить нуклеофильность $[L_nM]^-$ ²¹⁴. Было найдено, что анионы $[L_nM]^-$ дают четкие волны окисления на Pt-электрод; изменение силы тока с изменением концентрации $[L_nM]^-$ происходит линейно. Изучение с помощью полярографического метода кинетики реакции $[L_nM]^-$ с алкилгалогенидами RX показало, что реакция описывается кинетическим уравнением второго порядка. Полученные константы скоростей k_2' , приведенные к значению k_2 аниона $[(CO)_4Co]^-$, приняты в качестве меры нуклеофильности $[L_nM]^-$.

Установлено, что нуклеофильность $[L_nM]^-$ изменяется симбатно $E_{1/2}$ окисления $[L_nM]^-$. Таким образом, возможность протекания процесса одноэлектронного переноса от L_nM^- к субстрату Sub



связана с $E_{1/2}$ окисления L_nM^- и, следовательно, с его нуклеофильностью. Вопрос о взаимосвязи между величиной $E_{1/2}$ окисления $[L_nM]^-$ и $E_{1/2}$ восстановления субстрата Sub и возможностью протекания между ними реакций одноэлектронного переноса рассмотрен в работе²¹⁵.

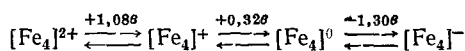
Определение $E_{1/2}$ восстановления соединений со связью $M-M$, $E_{1/2}$ окисления $[L_nM]^-$ и количественное определение нуклеофильности $[L_nM]^-$ позволили установить основные закономерности образования комплексов с $M-M$ -связью в следующих реакциях^{216, 217}:



Наблюдается также линейная корреляция между $E_{1/2}$ окисления $[L_nM]^-$ и $E_{1/2}$ восстановления гидридов L_nM-H , образующихся при добавлении доноров протонов к $[L_nM]^-$ ²¹⁸.

Электрохимические реакции, протекающие без разрыва связи $M-M$

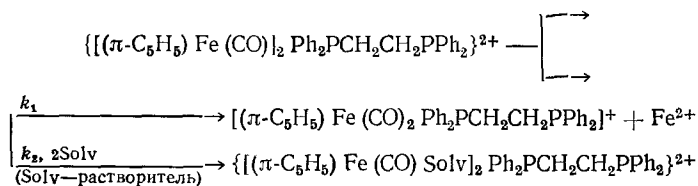
а) *Кластеры*. Кластеры, содержащие треугольные или полиэдрические фрагменты из атомов металла и связи $M-M$, способны к электрохимическому окислению и восстановлению. Структура кластера при этом сохраняется. Восстановление протекает в одну обратимую одноэлектронную стадию с образованием парамагнитных анион-радикалов^{60, 157}. Ступенчатое окисление $[\pi-C_5H_5FeCO]_4$ и $[\pi-C_5H_5FeS]_4$ в CH_3CN на Pt-электрод приводит к целой серии окисленных состояний^{219, 220}. Комплексные монокатионы парамагнитны.



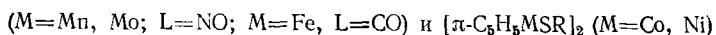
б) *Металлкарбонильные комплексы с фосфор- и серусодержащими мостиковыми лигандами*. Соединения $[(CO)_4M\Theta(CH_3)_2]_2$ ($M=Cr, Mo, W; \Theta=P, As$), а также $[Mn(CO)_3SPh]_2$ и $[(CO)_4M\Theta(CH_3)_2]_2$ ($M=Fe, Ru$;

Э=As, Р) восстанавливаются до дианионов в одну электрохимически обратимую стадию^{157, 179}. Взаимодействие растворов дианионов с исходными соединениями, как правило, приводит к получению окрашенных растворов анион-радикалов, которые дают сигнал в спектре ЭПР. Подробное изучение $[(\text{CO})_3\text{MP}(\text{CH}_3)_2]_2$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Ru}$) показало¹⁸⁰, что при переходе от нейтрального соединения к анион-радикалу структура молекулы сохраняется, а при дальнейшем превращении в дианион наблюдается изменение геометрии молекулы. Считают¹⁸⁰, что присоединение двух электронов на МО, в состав которой входят орбитали металла, приводит к увеличению заряда на металле и, следовательно, к отталкиванию атомов железа друг от друга и увеличению расстояния Fe—Fe. Это в свою очередь приводит к уменьшению расстояния Р—Р. С помощью ЯМР-спектров показано, что по сравнению с исходной молекулой частота инверсии мостиковых групп в дианионе увеличивается.

При окислении карбонилдифосфинового комплекса $\{[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_3)_n\text{PPh}_2\}$ ($n=2, 3$) также не происходит разрыва связи М—М^{221, 222}. Отщепление первого электрона происходит обратимо как электрохимически, так и химически, и приводит к образованию катиона, содержащего одноэлектронную связь М—М. Процесс удаления второго электрона электрохимически необратим и приводит к образованию короткоживущего дикатиона, который далее реагирует по схеме:



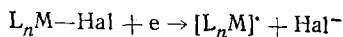
В отличие от рассмотренных комплексов, в нейтральных соединениях с мостиковыми серусодержащими лигандами $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{MLSR}]_2$



связь М—М отсутствует. Однако в катионе, образующемся при обратимом одноэлектронном окислении, предполагается образование одноэлектронной связи М—М^{194, 223}. К этому выводу приводит значительное уменьшение расстояния М—М в катионе (расстояние Fe—Fe равно 2,93 Å) по сравнению с нейтральным соединением (3,39 Å). Считают, что окисление до дикатиона должно приводить к дальнейшему сжатию молекулы и образованию двухэлектронной связи М—М.

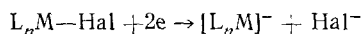
2. Комплексы металлов с σ-связью металл — галоген

В зависимости от строения комплексов восстановление протекает в одну двухэлектронную или одноэлектронную стадии. В результате необратимого присоединения одного электрона происходит разрыв связи М—Hal и образование 17-электронных металлоорганических радикалов, устойчивость которых изменяется в широких пределах^{60, 173, 204, 205, 209, 224}



Постепенный переход от одно- к двухэлектронному восстановлению связи М—Х наблюдали на примере $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{X}$. В то время как у иодида первая волна одноэлектронная, на полярограмме бромиды и

хлорида наблюдается одна двухэлектронная волна²⁰⁵:



По аналогичной схеме восстанавливаются $(CO)_5M-Hal$ ($M=Mn, Re$)¹⁵⁸. Появление двухэлектронной волны при восстановлении связи $M-Hal$ связано с тем, что потенциал, при котором возможен перенос первого электрона от электрода, все более сдвигается в область отрицательных потенциалов и приближается к потенциалу восстановления димеров или симметричных ртутных соединений, которые являются продуктами стабилизации неустойчивых металлоорганических радикалов, образующихся при переносе первого электрона.

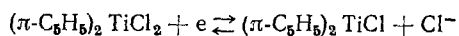
Наблюдаемый порядок уменьшения легкости восстановления σ -связи $M-Hal$ как при одноэлектронном, так и при двухэлектронном восстановлении, противоположен ряду электроотрицательности галогенов, определяющей полярность этой связи. Увеличение полярности связи $Fe-Hal$ в $\pi-C_5H_5Fe(CO)_3Hal$ при переходе от иодида к хлориду подтверждается данными спектров ЯГР²²⁵. Наблюдаемый порядок уменьшения легкости восстановления связи $M-Hal$ совпадает с рядом изменения величин $E_{1/2}$ восстановления связи $C-Hal$ ²²⁶ в алкилгалогенидах. В этом случае предполагается радикальный механизм восстановления, и уменьшение легкости восстановления в ряду $C-I > C-Br > C-Cl$ объясняют увеличением прочности связи $C-Hal$. Можно полагать, что аналогичное объяснение применимо и для случая восстановления связи переходный металл — галоген. Таким образом, в отличие от простейших неорганических галогенидов, связь металл — галоген в карбонильных комплексах переходных металлов имеет ярко выраженный ковалентный характер и склонна не к гетеролитическому, а преимущественно к гомолитическому разрыву.

Электрохимическое окисление комплексов с σ -связью M — галоген практически не изучено. Известно только, что вольтамперометрическое окисление галогенпентакарбонилметаллатных анионов $\{[(CO)_5MHal]^-$ ($M=Cr, Mo, W$) протекает в две одноэлектронные обратимые стадии с образованием незаряженного комплекса и катиона соответственно²²⁷.

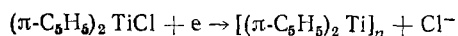
Электрохимическое поведение циклопентадиенильных комплексов Ti и Zr , содержащих σ -связи M — галоген

Повышенный интерес к электрохимическому восстановлению дициклопентадиенильных соединений титана вызван тем, что системы, включающие $(\pi-C_5H_5)_2TiCl_2$ и восстановители, являются катализаторами циглеровского типа, а также активно фиксируют молекулярный азот.

Показано, что в апротонной среде (ДМФ, CH_3CN , ДМЭ, ТГФ) $(\pi-C_5H_5)_2TiCl_2$ восстанавливается на РКЭ в две стадии с последовательным расщеплением связей $Ti-Cl$ ^{60, 228, 233}. Первая волна на полярограмме соответствует обратимому переносу одного электрона с образованием соединения трехвалентного титана:

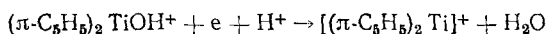


Соединение $(\pi-C_5H_5)_2TiCl$ дает сигнал в спектре ЭПР^{60, 229}; его дальнейшее восстановление протекает необратимо с образованием, по-видимому, титаноцена:



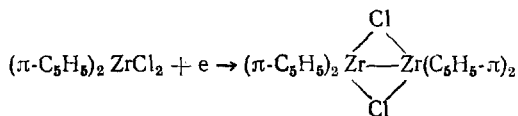
Восстановление $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiHal}_2$ ($\text{Hal}=\text{F}, \text{Br}, \text{I}$) происходит по аналогичным схемам. Различие $E_{1/2}$ первой волны для $\text{Hal}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ невелико, в то время как $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiF}_2$ восстанавливается при значительно более отрицательных потенциалах²²⁹. Восстановление $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti(R)Cl}$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_5\text{F}_5, \text{OTiCl}(\text{C}_5\text{H}_5\text{-}\pi)$) также начинается с одноэлектронного расщепления связи TiCl с образованием $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiR}$ ²³². Исследование показало²²⁹, что восстановление $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_3$ протекает в три стадии с последовательным разрывом σ -связей TiCl .

В протонодонорной среде $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ легко гидролизуется до $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiOH}^+$, который восстанавливается на РКЭ



Найдены также полуволновые потенциалы восстановления $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ в других растворителях (этилендиамин²³⁴, морфолин²³⁵, фенилфосфооксихлорид²³⁶, диметилсульфоксид²³⁷ и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiBr}_2$ в формамиде⁴⁴.

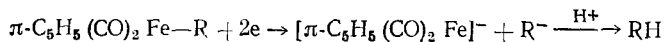
Восстановление $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ в апротонной среде также протекает в две стадии, но при более отрицательных потенциалах. Продукт присоединения первого электрона не дает сигнала в спектре ЭПР, очевидно, вследствие сдвигивания и образования связи M—M ⁶⁰:



В водной среде на фоне NaClO_4 наблюдать восстановление $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ не удается, так как потенциал его восстановления лежит за пределом разряда фонового электролита^{51, 55}.

Комплексы переходных металлов с σ -связью металл—углерод

Соединения переходных металлов с σ -связью M—углерод , как правило, восстанавливаются при более отрицательных потенциалах, чем комплексы с σ -связями M—галоген и M—M . В зависимости от строения комплексов восстановление происходит по различным механизмам. Октаэдрические комплексы $\text{Fe}, \text{W}, \text{Mn}$ и Re восстанавливаются на РКЭ в апротонной среде (CH_3CN) необратимо в одну двухэлектронную стадию с разрывом σ -связи M—углерод ^{158, 205, 238}:



Продуктами реакции являются металлкарбонильный анион и карбанион R^- . Стабилизация последнего с образованием RH очевидно происходит при взаимодействии карбаниона R^- с растворителем или следами воды в растворителе*. Строение радикала R оказывает существенное влияние на величины $E_{1/2}$, сдвигая их в область более отрицательных потенциалов с увеличением основности R^- . Для серии соединений $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe—R}$ наблюдается хорошая линейная корреляция между значениями $E_{1/2}$ восстановления связи Fe—C и величинами pK_a RH :

* Согласно²³⁹, протон отщепляется от растворителя, находящегося в сольватной оболочке молекулы деполаризатора, и связь RH образуется уже в активированном комплексе.

$E_{1/2} = (-0,03 \text{ р}K_a - 0,81) \text{ в}$; $r = 0,994$ *. Найденную корреляционную зависимость предложено использовать для определения новых значений $\text{р}K_a^{151}$ для С—Н-кислот, кислотность которых ранее не была известна.

Замена одной карбонильной группы в $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe-C}_6\text{H}_4\text{X}$ на фосфорсодержащий лиганд (L) приводит к изменению механизма восстановления^{238, 240}. В этом случае на первой стадии происходит присоединение одного электрона. Одновременно с переносом электрона происходит разрыв связи М—С. Величины $E_{1/2}$ первой волны были использованы для оценки влияния заместителей на переходное состояние электродной реакции²³⁸. Наилучшая линейная корреляция наблюдается между $E_{1/2}$ и значениями σ_p^0 для заместителей X ($r = 0,873$; $\rho = +0,19 \text{ в}$). Следовательно, полярное влияние заместителей невелико, и это хорошо согласуется с предположением о гомолитическом разрыве связи М—С при восстановлении.

Восстановление металлоорганического производного $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiR}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{—C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$) в ДМФА происходит в две необратимые одноэлект-

ронные стадии с последовательным разрывом σ -связей Ti—C. Когда $\text{R} = \text{CH}_3$ или C_6H_5 , на полярограмме наблюдается только одна одноэлектронная волна²⁴¹.

Исследовано также полярографическое восстановление $\text{RCOM}(\text{CO})_5$ —ацильных производных карбониллов Мп и Re¹⁵⁸.

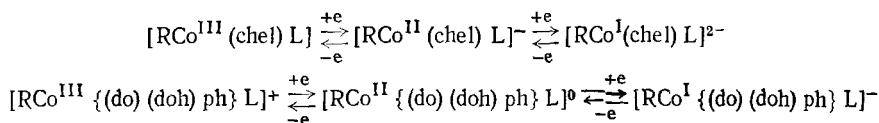
Металлоорганические производные плоских хелатных комплексов кобальта

Большой интерес представляют окислительно-восстановительные реакции σ -кобальторганических производных корриновых комплексов (природных металлоорганических соединений, относящихся к ряду витамина B_{12}) и их более простых аналогов. Электрохимические исследования показали, что в определенных условиях расщеплению связи Co—C при их восстановлении или окислении предшествует быстрый перенос электронов. Это имеет важное значение для понимания биохимических процессов с участием витамина B_{12} . Доступность серии модельных кобальторганических хелатов дает возможность установить роль хелатирующих лигандов и органической группы в механизме восстановительного расщепления σ -связи Co—C . Наиболее подробно изучено полярографическое поведение металлоорганических комплексов кобальта общей формулы $[\text{R—Co}^{\text{III}}(\text{chel})\text{L}]$ и $[\text{R—Co}^{\text{III}}\{(\text{do})(\text{doh})\text{pn}\}\text{L}]^+$, где R — углеводородный радикал, L — основание Льюиса (в простейшем случае — молекула растворителя), chel и $\{(\text{do})(\text{doh})\text{pn}\}$ — экваториальный хелатирующий дианион и моноанион, соответственно^{** 242–245}. Восстановление этих комплексов протекает труднее, чем соответствующих хелатов, не содержащих связи Co—C ²⁴⁴, но намного легче, чем, например, органических соединений ртути с теми же радикалами R. Исследования методами полярографии, циклической вольтамперометрии и электролиза при контролируемом потенциале показало, что вос-

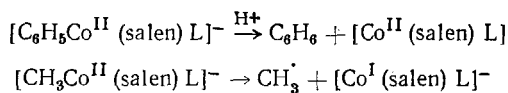
* Аналогичная зависимость наблюдается также при полярографическом восстановлении симметричных ртутноорганических соединений и ртутноорганических солей (см., например,^{149, 150}).

** Для различных хелатирующих дианионов приняты следующие обозначения: salen — N,N'-этилен-бис(салицилидениминат); 7,7'-salen — N,N'-этилен-бис(7,7'-диметилсалицилидениминат); бае — N,N'-этилен-бис(ацетилацетониминат); saloph — N,N'-о-фенилен-бис(салицилидениминат); $\{(\text{do})(\text{doh})\text{pn}\}$ — моноанион 1-диацетилмонооксиматоиминато-3-диацетилмоноиминопропан.

становление на РКЭ протекает согласно следующим схемам:

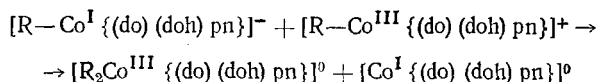


Как видно из приведенных схем, восстановление электрохимически обратимо и, следовательно, не требуется значительной энергии активации до переноса электрона. Величины $E_{1/2}$ первой стадии восстановления ($\text{Co}^{\text{III}}-\text{Co}^{\text{II}}$) для одного и того же типа комплексов зависят от R. Найдено²⁴³⁻²⁴⁶, что значения $E_{1/2}$ линейно зависят от pK_a соответствующих RH , т. е. сродство к электрону металлоорганического хелата зависит от устойчивости R^- и, следовательно, орбиталь, на которую переходит электрон при восстановлении, является разрыхляющей орбиталью связи $\text{Co}-\text{C}$. Донорная способность экваториальных лигандов влияет на сродство к электрону исследованных комплексов²⁴³⁻²⁴⁶. Зависимость $E_{1/2}$ от природы экваториального лиганда показывает, что в ряду от $\{(\text{do})(\text{doh})\text{pn}\}$ к salen и bae происходит повышение энергии разрыхляющей орбитали связи $\text{Co}-\text{C}$. Устойчивость промежуточных и конечных продуктов в значительной степени зависит от природы R. Так, одноэлектронное восстановление $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})\text{L}]^0$ приводит к образованию потенциального карбаниона, в то время как продуктами восстановительного расщепления $[\text{CH}_3\text{Co}(\text{salen})\text{L}]^-$ являются комплексы $\text{Co}(\text{I})$ и CH_3^{\cdot} ²⁴⁶.



Различие в поведении этих комплексов объясняют изменением природы низшей вакантной МО комплекса, на которую принимается электрон при переходе от $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Co}(\text{salen})\text{L}]$ к $[\text{CH}_3\text{Co}(\text{salen})\text{L}]$, а именно, в случае сильных доноров ($\text{R}=\text{CH}_3$) низшей свободной орбиталью может оказаться орбиталь металла d_{xy} -типа.

Способность металлоорганических хелатов быть донорами метильной группы намного усиливается при их восстановлении. Так, $[\text{CH}_3\text{Co}^{\text{I}}\{(\text{do})(\text{doh})\text{pn}\}\text{L}]^-$ уже в условиях электролиза ведет себя как метилирующий агент по отношению к исходному соединению:

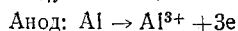
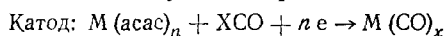


Наблюдалось также обратимое одноэлектронное окисление органических хелатов $\text{Co}(\text{III})$ рядов $[\text{R}-\text{Co}(\text{salen})]$ и $\text{RCo}(\text{DH})_2$ (DH — дианион 1,2-диоксима) на Pt-электрод в CH_3CN с образованием лабильных соединений $\text{Co}(\text{IV})$, которые легко передают σ -связанную органическую группу нуклеофилам²⁴⁷.

Исследовано полярографическое поведение алкилкобаламинов, глюкопиранозилкобаламина и 5'-дезоксинуклеозидных аналогов кобамидного кофермента в водной среде²⁴⁸. Следует отметить также большую сложность полярографического восстановления $\text{RCo}(\text{DH})_2$ по сравнению с кобальтоорганическими хелатами других серий²⁴⁸⁻²⁵⁰.

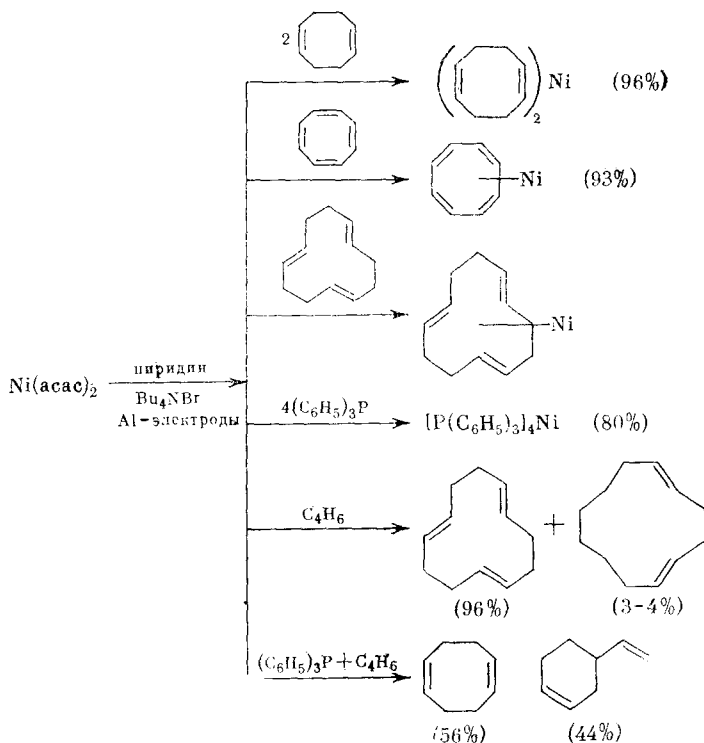
VI. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ π-КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И КОМПЛЕКСНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Полярнографическое исследование поведения на электродах π-комплексов переходных металлов и соответствующих некоординированных лигандов открывает возможности выбора условий для проведения электрохимического синтеза π-комплексов переходных металлов^{251, 252}. Как правило, исходными соединениями для электрохимического синтеза комплексов переходных металлов служат хелатные комплексы этих же металлов или их соли. Электролиз проводят с использованием органического соединения, которое в дальнейшем является π-лигандом образующегося комплекса, в присутствии электронодонорных молекул (пиридин, ДМФА, $P(C_6H_5)_3$ и т. д.), способных стабилизировать низкую степень окисления металла. Таким способом, исходя из ацетилацетонатов и СО, были синтезированы карбонилы переходных металлов^{253, 254}. Электролиз проводился на катоде из нержавеющей стали в безводном пиридине, содержащем 1—5% Bu_4NBr ; анодом служил металлический Al. Давление окиси углерода изменяли в широких пределах; при этом на электродах происходят следующие процессы:



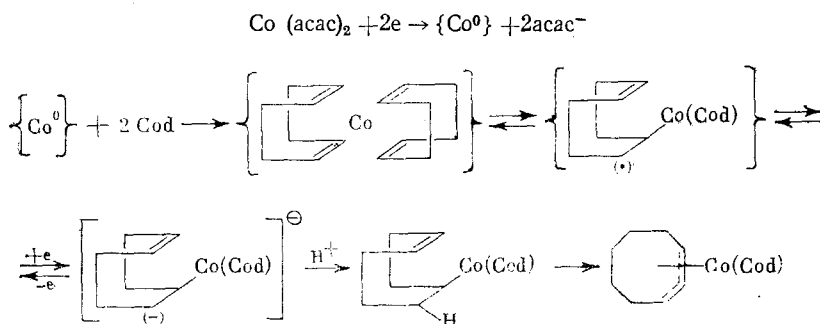
Карбонилирование $CrCl_3(Py)_3$ в пиридине при 85° и давлении СО 60 атм приводит к получению $Cr(CO)_6$ с выходом 85%²⁵⁵. Восстановление $Fe(acac)_3$ на Hg-катоде в присутствии $P(C_6H_5)_3$ и 1,3-диолефинов приводит к образованию $FeP(C_6H_5)_3$ (Диен) (Диен-1,3-бутадиен или изопрен)²⁵⁶.

Аналогичным способом были получены также олефиновые комплексы никеля²⁵⁷:



Из двух последних строчек схемы видно, что комплексы нульвалентного никеля, полученные электрохимически, катализируют реакцию олигомеризации бутадиена. Более подробно электрохимическое получение катализаторов олигомеризации и полимеризации бутадиена, содержащих нульвалентный Ni и Co, изучено в работах ²⁵⁸⁻²⁶². Показано, что на конверсию бутадиена и состав образующихся продуктов влияет природа исходного соединения никеля и кобальта, характер растворителя и потенциал, при котором проводят электролиз. Аналогично при электролизе на Pt-электроде раствора, содержащего $\text{Ru}_4\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ или NiCl_2 и бутадиен, происходит тетрамеризация бутадиена ²⁶³, однако эта реакция не каталитическая. Описано также электрохимическое получение ранее неизвестного $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Rh}(\text{O})$ ²⁶⁴.

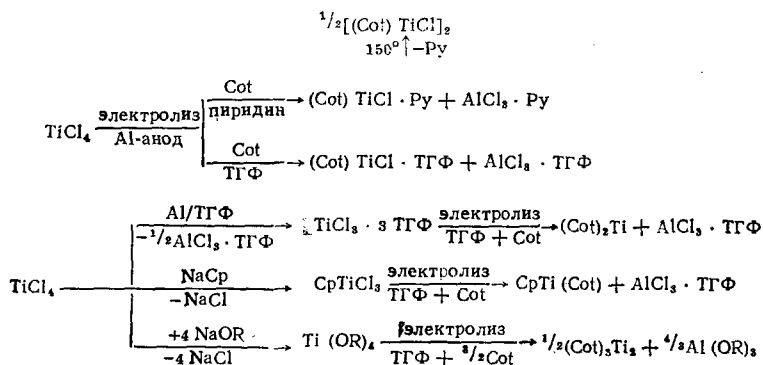
Для электрохимического получения комплексов кобальта с циклооктадиеном-1,5 (Cod) на электродах из алюминия предложена следующая схема ²⁶⁵:



Образующийся промежуточно бис-циклооктадиен-1,5-кобальт восстанавливается далее до анионного комплекса, который реагирует с протоном с образованием π -циклооктенилциклооктадиенкобальта.

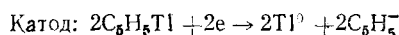
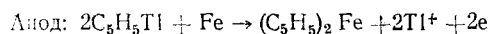
Описано электрохимическое получение комплексов кобальта с ациклическими 1,3-диолефинами $(\pi\text{-C}_4\text{H}_6)\text{Co}(\pi\text{-C}_4\text{H}_6\text{R})\text{L}$, где $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$, путем восстановления на ртутном катоде CoCl_2 в присутствии 1,3-бутадиена и L ²⁶⁶.

Электролиз TiCl_4 на Al-электроде в присутствии циклооктатетраена Cot приводит к зависимости от условий к следующим продуктам ²⁶⁷:

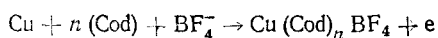


Другой подход к электрохимическому синтезу π -комплексов основан на участии в электродной реакции материала электрода. Таким способом на Fe-аноде был получен ферроцен с выходом 94,6%, исходя из

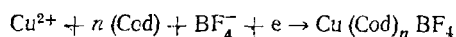
$C_5H_5Ti^{268}$:



Запатентован^{269, 270} метод получения ЦТМ, основанный на анодном растворении марганца. Аналогично при электролизе растворов инденил- и флуоренилнатрия в ТГФ или диглиме марганцевый анод растворяется с образованием динденил- и дифлуоренилмарганца²⁷¹. При пропускании тока между двумя медными электродами в метанольном растворе $Cu(BF_4)_2$ и циклооктадиена-1,5 (Cod) происходит анодное растворение меди с образованием борофторида *бис* (циклооктадиен-1,5) меди



Одновременно на катоде протекает восстановление $Cu(II)$ до $Cu(I)$, последующая реакция $Cu(I)$ с Cod также приводит к образованию $Cu(Cod)_n BF_4$ ²⁷²:



* * *

В заключение необходимо отметить, что наряду с несомненными успехами в области электрохимических исследований π -комплексов переходных металлов, существует ряд направлений, изученных в настоящее время недостаточно, работа над которыми представляется перспективной: 1) изучение механизмов электродных процессов с участием π -комплексов; 2) изучение свойств промежуточных частиц и конечных продуктов электрохимических реакций π -комплексов; 3) исследование связи электрохимических данных с химическими и физическими свойствами π -комплексов (кислотно-основными свойствами, реакционной способностью по отношению к электрофильным и нуклеофильным реагентам, потенциалами ионизации, сродством к электрону, квантовохимическими данными и т. д.); 4) электрохимический синтез π -комплексов и комплексных металлоорганических катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. P. Gubin, Pure and Appl. Chem., 23, 463 (1970).
2. M. D. Morris, Electroanalytical Chemistry, v. 7, N. Y., 1974, p. 79.
3. Ч. Манн, К. Барнес, Электрохимические реакции в неводных системах, «Химия», М., 1974, стр. 382.
4. С. И. Жданов, В сб. Успехи электрохимии органических соединений, «Наука», М., 1966, стр. 155.
5. P. L. Pauson, Quart. Rev., 9, 391 (1955).
6. E. G. Perevalova, T. V. Nikitina, in Organometallic reactions, v. 4, ed. by E. J. Beckerm, M. Tsutsui, Wiley-Intersci., N. Y.—L., 1972, p. 353.
7. D. R. Stranks, Disc. Faraday Soc., 29, 73 (1960).
8. A. A. Vlček, Progress Inorg. Chem., v. 5, Intersci. Publ. N. Y., 1963, p. 211.
9. I. W. Bats, I. I. de Boer, D. Bright, Inorg. Chim. Acta, 5, 505 (1971).
10. Е. М. Шусторович, М. Е. Дяткина, ДАН СССР, 128, 1234 (1959).
11. Е. М. Шусторович, М. Е. Дяткина, Там же, 133, 141 (1960).
12. Е. М. Шусторович, М. Е. Дяткина, Ж. структ. химии, 7, 139 (1966).
13. S. Evans, M. L. H. Green, B. Jewitt, A. F. Orchard, C. F. Pygall, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1972, 1847.
14. F. G. Herring, R. A. N. McLean, Inorg. Chem., 11, 1667 (1972).
15. D. N. Hendrickson, S. South, H. B. Cray, Там же, 10, 1559 (1971).
16. A. H. Maki, T. E. Berry, J. Am. Chem. Soc., 87, 4437 (1965).
17. A. Horsfield, A. Wasserman, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 187.

18. Z. Samec, J. Nemeš, J. Electroanal. Chem., 31, 161 (1971).
19. H. Hennig, O. Gürtler, J. Organomet. Chem., 11, 307 (1968).
20. O. Gürtler, H. Hennig, J. Electroanal. Chem., 30, 253 (1971).
21. J. Tirouflet, E. Laviron, R. Dabard, J. Komenda, Bull. Soc. chim. France, 1963, 857.
22. S. P. Gubin, S. A. Smirnova, L. I. Denisovich, J. Organomet. Chem., 30, 257 (1971).
23. L. I. Denisovich, N. V. Zakurin, A. A. Bezrukova, S. P. Gubin, Там же, 81, 207 (1974).
24. С. А. Смирнова, С. П. Губин, А. А. Лубович, Л. И. Денисович, ДАН СССР, 200, 605 (1971).
25. J. A. Page, G. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc., 74, 6149 (1952).
26. R. E. Dessy, F. E. Stary, R. B. King, M. Waldrop, Там же, 88, 471 (1966).
27. L. T. Reynolds, G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem., 9, 86 (1959).
28. D. E. Bublitz, G. Hoh, T. Kuwana, Chem. and Ind., 1959, 635.
29. T. Kuwana, D. E. Bublitz, G. Hoh, J. Am. Chem. Soc., 82, 5811 (1960).
30. T. Matsumoto, M. Sato, A. Ichimura, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1720 (1971).
31. С. И. Жданов, А. Есимжанова, Coll. Czech. Chem. Commun., 36, 990 (1971).
32. А. Есимжанова, С. И. Жданов, Сб. Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии, «Наука», М., 1972, стр. 197, 205, 212, 217, 223.
33. J. Komenda, J. Tirouflet, С. г. Acad. Sci., 254, 3093 (1962).
34. J. G. Mason, M. Rosenblum, J. Am. Chem. Soc., 82, 4206 (1960).
35. С. П. Губин, Э. Г. Перевалова, ДАН СССР, 143, 1351 (1962).
36. J. Lelievre, C. Le Feuvre, R. Gaboriand, С. г. Acad. Sci., C275, 1972, 1455.
37. R. Alexander, A. J. Parker, J. H. Sharp, W. E. Waghorne, J. Am. Chem. Soc., 94, 1148 (1972).
38. J. W. Diggle, A. J. Parker, Electrochim. Acta, 18, 975 (1973).
39. R. Prins, A. R. Korswagen, A. G. T. G. Kortbeek, J. Organometal. Chem., 39, 335 (1972).
40. D. E. Walker, R. N. Adams, A. L. Juliard, Analyt. Chem., 32, 1526 (1960).
41. D. N. Hendrickson, J. S. Sohn, W. H. Morrison, H. B. Gray, Inorg. Chem., 11, 808 (1972).
42. G. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc., 74, 6146 (1952).
43. W. E. Geiger, Там же, 96, 2632 (1974).
44. Hsiao-shu Hsiung, G. H. Brown, J. Electrochem. Soc., 110, 1085 (1963).
45. A. A. Vlček, Coll. Czech. Chem. Commun., 30, 952 (1965).
46. N. ElMurr, R. Dabard, С. г. Acad. Sci., C272, 1971, 1989.
47. N. ElMurr, R. Dabard, E. Laviron, J. Organomet. Chem., 47, C13 (1973).
48. P. L. Pauson, G. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc., 76, 2024 (1954).
49. P. M. Treichel, J. W. Johnson, K. P. Wagner, J. Organomet. Chem., 88, 227 (1975).
50. T. Biegler, R. Parsons, J. Electroanal. Chem., 27, 314 (1970).
51. G. Wilkinson, P. L. Pauson, J. M. Birmingham, F. A. Cotton, J. Am. Chem. Soc., 75, 1011 (1953).
52. G. Wilkinson, P. L. Pauson, F. A. Cotton, Там же, 76, 1970 (1954).
53. R. J. Wilson, L. F. Warren, M. F. Hawthorne, Там же, 91, 758 (1969).
54. R. P. Van Duyne, C. N. Reilley, Analyt. Chem., 44, 158 (1972).
55. G. Wilkinson, J. M. Birmingham, J. Am. Chem. Soc., 76, 4281 (1954).
56. Л. Н. Вертюлина, И. А. Коршунов, А. Н. Лунева, Тр. по химии и хим. технологии, Горький, 1973, вып. 2, 78.
57. A. M. Bond, A. T. Casey, J. R. Thackeray, Inorg. Chem., 12, 887 (1973).
58. A. M. Bond, A. T. Casey, J. R. Thackeray, Там же, 13, 84 (1974).
59. A. M. Bond, A. T. Casey, J. R. Thackeray, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, 774.
60. R. E. Dessy, R. B. King, M. Waldrop, J. Am. Chem. Soc., 88, 5112 (1966).
61. C. Furlani, E. O. Fischer, Z. Electrochem., 61, 481 (1957).
62. E. O. Fischer, H. P. Fritz, Angew. Chem., 73, 353 (1961).
63. R. Schmid, V. Gutmann, Monatsch. Chem., 100, 1662 (1969).
64. V. Gutmann, R. Schmid, Там же, 100, 2113 (1969).
65. A. A. Vlček, Z. anorg. Allg. Chem., 304, 109 (1960).
66. H. P. Schröder, A. A. Vlček, Там же, 334, 205 (1964).
67. C. Furlani, G. Sartori, Ric. Sci., 28, 973 (1958).
68. C. Furlani, Там же, 36, 989 (1966).
69. A. Rusina, H. P. Schröder, Coll. Czech. Chem. Commun., 31, 2600 (1966).
70. И. А. Коршунов, Л. Н. Вертюлина, Г. А. Разуваев, Ю. А. Сорокин, Г. А. Домрачев, ДАН СССР, 122, 1029 (1958).
71. И. А. Коршунов, Л. Н. Вертюлина, Г. А. Домрачев, Ж. общей химии, 32, 9 (1962).
72. Л. Н. Вертюлина, Г. А. Домрачев, И. А. Коршунов, Г. А. Разуваев, Там же, 33, 285 (1963).
73. Л. Н. Вертюлина, И. А. Коршунов, Ю. А. Сорокин, Там же, 35, 1133 (1965).
74. S. Valcher, Ric. Sci., 8, 1007 (1965).
75. D. M. Braitsch, R. Kumarappa, J. Organomet. Chem., 84, C37 (1975).
76. А. Н. Несмеев, Л. И. Денисович, С. П. Губин, Н. А. Волькенгау, Е. И. Сироткина, И. Н. Болесова, J. Organomet. Chem., 20, 169 (1969).

77. А. Н. Несмеянов, Н. А. Волькенан, В. А. Петракова, Л. С. Котова, Л. И. Денисович, ДАН СССР, 217, 104 (1974).
78. D. Astruc, R. Dabard, E. Laviron, C. r. Acad. Sci., C269, 608 (1969).
79. C. Furlani, A. Furlani, L. Sestili, J. Electroanal. Chem., 9, 140 (1965).
80. W. M. Gulick, D. H. Geske, Inorg. Chem., 6, 1320 (1967).
81. J. Müller, P. Göster, P. Laubereau, J. Organomet. Chem., 14, P7 (1968).
82. H. M. Koep, H. Wendt, H. Strehlow, Z. Electrochem., 64, 483 (1960).
83. H. Strehlow, H. Wendt, Z. Phys. Chem. (Frankfurt), 30, 141 (1961).
84. J. V. Nelson, K. T. Iwamoto, Analyt. Chem., 35, 867 (1963).
85. H. Strehlow, Chemistry of Nonaqueous Solvents, Acad. Press., N. Y., 1966.
86. H. Schneider, H. Strehlow, J. Electroanal. Chem., 12, 530 (1966).
87. J. M. Kolthoff, F. G. Thomas, J. Phys. Chem., 69, 3049 (1965).
88. O. Duschek, V. Gutmann, Monatsch. Chem., 104, 990 (1973).
89. J. F. Coetzee, J. J. Campion, J. Am. Chem. Soc., 89, 2513 (1967).
90. V. Gutmann, G. Peychal-Heiving, Monatsch. Chem., 100, 1423 (1969).
91. O. Duschek, V. Gutmann, Z. anorg. allg. Chem., 394, 243 (1972).
92. Б. П. Никольский, А. А. Пендин, М. С. Захарьевский, ДАН СССР, 160, 1131 (1965).
93. П. К. Леонтьевская, Т. А. Соколинская, Т. П. Вишнякова, Я. М. Паушкин, А. А. Пендин, Б. П. Никольский, Там же, 188, 1324 (1969).
94. А. А. Пендин, П. К. Леонтьевская, Б. П. Никольский, Там же, 183, 122 (1968).
95. А. А. Пендин, М. С. Захарьевский, П. К. Леонтьевская, Кинетика и катализ, 7, 1074 (1966).
96. Б. П. Никольский, А. А. Пендин, М. С. Захарьевский, Ж. неорган. химии, 12, 1803 (1967).
97. Т. И. Львова, А. А. Пендин, Б. П. Никольский, ДАН СССР, 176, 586 (1967).
98. А. А. Пендин, М. С. Захарьевский, П. К. Леонтьевская, Ж. общей химии, 36, 397 (1966).
99. А. А. Пендин, П. К. Леонтьевская, Б. П. Никольский, Там же, 37, 2359 (1967).
100. Окредметрия, под ред. Б. П. Никольского, В. В. Пальчевского, «Химия», Л., 1975, стр. 264.
101. J. Boichard, J. Tirouflet, C. r. Acad. Sci., 251, 1394 (1960).
102. J. Komenda, J. Tirouflet, C. r. Acad. Sci., 254, 3093 (1962).
103. G. Hoh, W. E. McEwen, J. Kleinberg, J. Am. Chem. Soc., 83, 3949 (1961).
104. W. E. Little, C. N. Reilley, J. D. Johnson, K. N. Lynn, A. P. Sanders, Там же, 86, 1376 (1964).
105. W. F. Little, C. N. Reilley, J. D. Johnson, A. P. Sanders, Там же, 86, 1382 (1964).
106. D. W. Hall, C. D. Russel, Там же, 89, 2316 (1967).
107. K. Schlögl, M. Peterlik, Monatsch. Chem., 93, 1328 (1962).
108. Э. Г. Перевалова, С. П. Губин, С. А. Смирнова, А. Н. Несмеянов, ДАН СССР, 155, 857 (1964).
109. И. А. Сускина, Б. Г. Грибов, Р. А. Идрисова, Л. И. Денисович, С. П. Губин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 425.
110. С. П. Губин, Там же, 1966, 1551.
111. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Л. П. Юрьева, С. П. Губин, Там же, 1965, 909.
112. D. M. Hall, E. A. Hill, R. J. Richards, J. Am. Chem. Soc., 90, 4972 (1968).
113. Э. Г. Перевалова, С. П. Губин, С. А. Смирнова, А. Н. Несмеянов, ДАН СССР, 147, 384 (1962).
114. W. H. Morrison, S. Krogsrud, D. N. Hendrickson, Inorg. Chem., 12, 1998 (1973).
115. J. E. Corton, H. L. Lentzner, W. E. Watts, Tetrahedron, 27, 4353 (1971).
116. G. M. Brown, T. J. Meyer, D. O. Cowan, C. LeVanda, F. Kaufman, P. V. Roring, M. D. Rausch, Inorg. Chem., 14, 506 (1975).
117. D. O. Cowan, C. LeVanda, J. Park, F. Kaufman, Accounts Chem. Res., 6, 1 (1973).
118. C. Levanda, D. O. Cowan, C. Leitch, K. Bechgaard, J. Am. Chem. Soc., 96, 6788 (1974).
119. W. H. Morrison, E. Y. Ho, D. N. Hendrickson, Inorg. Chem., 14, 500 (1975).
120. N. ElMurr, E. Laviron, R. Dabard, J. Organomet. Chem., 67, C77 (1974).
121. N. ElMurr, E. Laviron, Tetrahedron Letters, 1975, 875.
122. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Успехи химии, 43, 1207 (1974).
123. M. F. Hawthorne, D. C. Young, T. D. Andrews, D. V. Howe, R. L. Pilling, A. D. Pitts, M. Reintjes, L. F. Warren, P. A. Wegner, J. Am. Chem. Soc., 90, 879 (1968).
124. W. E. Geiger, D. E. Smith, Chem. Commun., 1971, 8.
125. J. N. Francis, M. E. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 90, 1663 (1968).
126. L. F. Warren, M. F. Hawthorne, Там же, 92, 1157 (1970).
127. T. E. Paxson, M. K. Kaloustian, G. M. Tom, R. J. Wiersema, M. F. Hawthorne, Там же, 94, 4882 (1972).
128. L. F. Warren, M. F. Hawthorne, Там же, 90, 4823 (1968).

129. J. R. Pladziewicz, J. H. Espenson, Там же, 95, 56 (1973).
130. J. Tirouflet, R. Dabard, E. Laviron, Bull. chim. Soc. France, 1963, 1655.
131. R. Dabard, P. Fournart, J. Besancon, C. r. Acad. Sci., 260, 2833 (1965).
132. J. Besancon, J. Tirouflet, Rev. chim. Minerale, 1968, 5(2), 363.
133. S. P. Gubin, V. S. Khandkarova, J. Organomet. Chem., 22, 149 (1970).
134. S. Stankoviansky, A. Beño, S. Toma, E. Gono, Chem. Zvesti, 24, 19 (1970).
135. J. Tirouflet, J. Boichard, C. r. Acad. Sci., 250, 1861 (1960).
136. W. D. Fleischmann, H. P. Fritz, Z. Naturforsch., B, 28, 383 (1973).
137. J. Tirouflet, E. Laviron, J. Metzger, J. Boichard, Coll. Czech. Chem. Commun., 25, 3277 (1960).
138. J. Boichard, J. Tirouflet, Bull. Soc. chim. France, 1960, 1032.
139. S. Toma, Chem. Zvesti, 19, 703 (1965).
140. P. Vrublovsky, R. Kubicek, F. Santavy, Coll. Czech. Chem. Commun., 24, 645 (1955).
141. S. P. Gubin, V. S. Khandrakova, J. Organomet. Chem., 12, 523 (1968).
142. Б. Д. Подлибнер, Л. Н. Некрасов, Электрохимия, 6, 1155 (1970).
143. Б. Д. Подлибнер, Л. Н. Некрасов, Там же, 6, 1580 (1970).
144. Л. Н. Некрасов, Б. Г. Подлибнер, Там же, 7, 379 (1971).
145. C. E. Elschenbroich, M. Cais, J. Organomet. Chem., 18, 135 (1969).
146. N. J. Gogan, Chit-Kay Chu, G. W. Gray, Там же, 51, 323 (1973).
147. J. Tirouflet, E. Laviron, C. Moise, J. Mugnier, Там же, 50, 241 (1973).
148. K. L. Rinehart, A. F. Ellis, C. J. Michejda, P. A. Kittle, J. Am. Chem. Soc., 82, 4112 (1960).
149. L. I. Denisovich, S. P. Gubin, J. Organomet. Chem., 57, 87 (1973).
150. L. I. Denisovich, S. P. Gubin, Там же, 57, 99 (1973).
151. L. I. Denisovich, S. P. Gubin, Там же, 57, 109 (1973).
152. W. Kaska, J. Am. Chem. Soc., 90, 6340 (1968).
153. A. A. Vlček, Nature, 177, 1043 (1956).
154. C. J. Pickett, D. Pletcher, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, 879.
155. P. Lemoine, M. Gross, C. r. Akad. Sci., C, 280, 797 (1975).
156. C. J. Pickett, D. Pletcher, Chem. Commun., 1974, 660.
157. R. E. Dessy, P. M. Weissman, R. L. Pohl, J. Am. Chem. Soc., 88, 5117 (1966).
158. Л. И. Денисович, А. А. Югансон, С. П. Губин, Н. Е. Колобова, К. Н. Анисимов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 258.
159. A. A. Vlček, Chem. Listy, 52, 1460 (1958).
160. A. A. Vlček, Coll. Czech. Chem. Commun., 24, 1748 (1959).
161. J. A. McCleverty, D. G. Orchard, I. A. Connor, E. M. Jones, I. P. Lloyd, P. D. Rosso, J. Organomet. Chem., 30, C75 (1971).
162. J. A. Connor, E. M. Jones, G. R. McEven, M. K. Llood, J. A. McCleverty, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 1246.
163. M. K. Lloyd, J. A. McCleverty, D. G. Orchard, J. A. Connor, M. B. Hall, J. H. Hillier, E. M. Jones, G. K. McEven, Там же, 1973, 1743.
164. J. C. Kotz, C. L. Nivert, J. M. Lieber, J. Organomet. Chem., 91, 87 (1975).
165. P. M. Treichel, G. E. Dirren, Там же, 39, C20 (1972).
166. P. M. Treichel, G. E. Dirren, H. J. Mueh, Там же, 44, 339 (1972).
167. M. K. Lloyd, J. A. McCleverty, Там же, 61, 261 (1973).
168. R. E. Dessy, J. C. Charkoudian, A. L. Reingold, J. Am. Chem. Soc., 94, 738 (1972).
169. F. L. Wimmer, M. R. Snow, A. M. Bond, Inorg. Chem., 13, 1617 (1974).
170. A. M. Bond, R. Colton, J. J. Jackowski, Там же, 14, 274 (1975).
171. J. Mašek, Coll. Czech. Chem. Commun., 30, 4117 (1965).
172. S. Valcher, G. Pilloni, M. Martelli, J. Electroanal. Chem., 42, App. 5, 165 (1973).
173. R. E. Dessy, L. Wilczorek, J. Am. Chem. Soc., 91, 4963 (1969).
174. G. Piazza, A. Foffani, G. Paliani, Z. Phys. Chem., Neue Folge, 60, 167 (1968).
175. R. Přibil, J. Mašek, A. A. Vlček, Inorg. Chim. Acta News, 5, 57 (1971).
176. G. Piazza, A. Foffani, G. Paliani, Z. Phys. Chem., Neue Folge, 60, 177 (1968).
177. G. Piazza, G. Paliani, Там же, 71, 91 (1970).
178. R. E. Dessy, J. C. Charkoudian, T. P. Abels, A. L. Rheingold, J. Am. Chem. Soc., 92, 3947 (1970).
179. R. E. Dessy, R. Kornman, C. Smith, R. Haytor, J. Am. Chem. Soc., 90, 2001 (1968).
180. R. E. Dessy, A. L. Rheingold, G. D. Howard, Там же, 94, 746 (1972).
181. В. М. Киселева, М. И. Гельфман, В. В. Разумовский, Л. В. Рапопорт, Ж. неорганической химии, 18, 1071 (1973).
182. М. Б. Бардин, Ю. С. Ляликов, Ж. аналит. химии, 10, 305 (1955).
183. Н. К. Пишеницын, Н. А. Езерская, М. Б. Бардин, Там же, 14, 467 (1959).
184. С. П. Губин, Л. И. Денисович, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 149.
185. С. П. Губин, А. З. Рубежов, Л. И. Денисович, А. Н. Несмеянов, Там же, 1966, 1680.
186. Л. И. Денисович, Канд. дисс., ИХЭОС АН СССР, М., 1968.
187. G. Paliani, S. M. Murgia, G. Cardaci, J. Organomet. Chem., 30, 221 (1971).
188. G. Cardaci, S. M. Murgia, G. Paliani, Там же, 77, 253 (1974).

189. Л. И. Денисович, И. А. Сускина, С. П. Губин, VI Всесоюз. совещ. по полярографии, Тезисы докладов, Рига, 1975, стр. 133.
190. R. E. Dessy, P. L. Pohl, J. Am. Chem. Soc., 90, 1995 (1968).
191. G. Paliani, Z. Naturforsch., B, 25, 786 (1970).
192. L. I. Denisovich, N. V. Zakurin, S. P. Gubin, A. G. Ginzburg, J. Organomet. Chem., 101, C43 (1975).
193. P. M. Treichel, K. P. Wagner, H. J. Mueh, Там же, 86, C13 (1975).
194. P. Hydes, J. A. McCleverty, G. Orchard, J. Chem. Soc., A, 1971, 3660.
195. J. A. McCleverty, Progr. Inorg. Chem., 10, 49 (1968).
196. J. A. McCleverty, T. A. James, E. J. Wharton, Inorg. Chem., 8, 1340 (1969).
197. J. A. McCleverty, D. G. Orchard, J. Chem. Soc., A, 1970, 3315.
198. T. A. James, J. A. McCleverty, J. Chem. Soc., A, 1970, 3308.
199. В. С. Хандкарова, Канд. дисс., ИНЭОС АН СССР, М., 1970.
200. M. K. Lloyd, J. A. McCleverty, J. A. Connor, E. M. Jones, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 1768.
201. N. G. Connelly, G. A. Johnson, J. Organomet. Chem., 77, 341 (1974).
202. И. А. Сускина, Л. И. Денисович, С. П. Губин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 471.
203. R. E. Dessy, Accounts Chem. Res., 5, 415 (1972).
204. С. П. Губин, Л. И. Денисович, В сб. Электрохимические процессы с участием органических веществ, «Наука», М., 1970, стр. 61.
205. Л. И. Денисович, С. П. Губин, Ю. А. Чаповский, Н. А. Устынюк, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 924.
206. P. Lemoine, M. Gross, Electrochim. Acta, 21, 1 (1976).
207. H. J. Svec, G. A. Junk, J. Am. Chem. Soc., 89, 2836 (1967).
208. H. D. Murdoch, E. A. Lucken, Helv. Chim. Acta, 47, 1517 (1967).
209. S. P. Gubin, L. I. Denisovich, J. Organomet. Chem., 15, 471 (1968).
210. D. Hopgood, A. A. Poe, Chem. Commun., 1966, 831.
211. J. A. Ferguson, T. J. Meyer, Inorg. Chem., 10, 1025 (1971).
212. J. N. Braddock, T. J. Meyer, Там же, 12, 723 (1973).
213. J. H. Breckenridge, H. W. Vanden-Born, W. E. Harris, Canad. J. Chem., 49, 389 (1971).
214. R. E. Dessy, R. L. Pohl, R. B. King, J. Am. Chem. Soc., 88, 5121 (1966).
215. R. E. Dessy, P. L. Pohl, Там же, 90, 2005 (1968).
216. R. E. Dessy, P. M. Weissman, Там же, 88, 5124 (1966).
217. R. E. Dessy, P. M. Weissman, Там же, 88, 5129 (1966).
218. Д. Михолова, А. А. Влчек, V Междунар. конгресс по металлоорганической химии, Тезисы докладов, М., 1971, т. 3, стр. 465.
219. J. A. Ferguson, T. J. Meyer, Chem. Commun., 1971, 623.
220. J. A. Ferguson, T. J. Meyer, J. Am. Chem. Soc., 94, 3409 (1972).
221. J. A. Ferguson, T. J. Meyer, Chem. Commun., 1971, 1544.
222. J. A. Ferguson, T. J. Meyer, Inorg. Chem., 11, 631 (1972).
223. P. D. Frisch, M. K. Lloyd, J. A. McCleverty, D. Seddon, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1973, 2268.
224. H. W. Vanderborn, W. E. Harris, J. Electroanal. Chem., 42, 151 (1973).
225. Б. В. Борщаговский, В. И. Гольданский, С. П. Губин, Л. И. Денисович, Р. А. Стукан, Теор. и эксперим. химия, 5, 372 (1969).
226. Л. Г. Феоктистов, В сб. Успехи электрохимии органических соединений, «Наука», М., 1966, стр. 135.
227. A. M. Bond, J. A. Bowden, R. Colton, Inorg. Chem., 13, 602 (1974).
228. S. Valcher, M. Mastragostino, J. Electroanal. Chem., 14, 219 (1967).
229. S. P. Gubin, S. A. Smirnova, J. Organomet. Chem., 20, 229 (1969).
230. С. А. Смирнова, С. П. Губин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1890.
231. R. G. Doisneau, J.-C. Marchon, J. Electroanal. Chem., 30, 487 (1971).
232. T. Chivers, E. D. Ibrahim, Canad. J. Chem., 51, 815 (1973).
233. V. Kadlec, H. Kadlecova, O. Strouf, J. Organomet. Chem., 82, 113 (1974).
234. V. Gutmann, G. Schöber, Monatsch. Chem., 88, 206 (1957).
235. V. Gutmann, E. Nedbalek, Там же, 88, 320 (1957).
236. V. Gutmann, G. Schöber, Там же, 93, 1353 (1962).
237. V. Gutmann, M. Michlmayr, Там же, 99, 316 (1968).
238. Л. И. Денисович, С. П. Губин, Ю. А. Чаповский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2378.
239. А. А. Влчек, V Междунар. конгресс по металлоорганической химии, Тезисы докладов, М., 1971, т. 3, стр. 81.
240. Л. И. Денисович, И. В. Половянюк, Б. В. Локишин, С. П. Губин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1964.
241. S. P. Gubin, S. A. Smirnova, J. Organomet. Chem., 20, 241 (1969).
242. G. Costa, A. Puxeddu, E. Reisenhofer, Chem. Commun., 1971, 993.
243. G. Costa, Experimentia Suppl., 18, 235 (1971).
244. Дж. Коста, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 17, 420 (1972).

245. G. Costa, A. Puxeddu, E. Reisenhofer, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 1519.
246. И. Я. Левитин, М. Е. Вольпин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2101.
247. И. Я. Левитин, А. Л. Сиган, М. Е. Вольпин, Там же, 1974, 1205.
248. И. Я. Левитин, И. П. Рудакова, А. М. Юркевич, М. Е. Вольпин, Ж. общей химии, 42, 1202 (1972).
249. G. N. Schrauzer, R. J. Windgassen, J. Am. Chem. Soc., 88, 3738 (1966).
250. G. N. Schrauzer, R. J. Windgassen, Там же, 89, 1999 (1967).
251. H. Lehmkuhl, Synthesis, 1973, 377.
252. W. Leuchte, E. Janssen, K. Mehler, S. Kintopf, W. Eisenbauch, Angew. Chem., 83, 917 (1971).
253. R. Ercoli, M. Guainazzi, G. Silvestri, Chem. Commun., 1967, 927.
254. G. Silvestri, S. Gambino, M. Guainazzi, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 2558.
255. M. Guainazzi, G. Silvestri, G. Gambiano, G. Filardo, Там же, 1972, 927.
256. W. Schefer, H. J. Kerrines, V. Langbein, Z. anorg. allg. Chem., 406, 101 (1974).
257. H. Lehmkuhl, W. Leuchte, J. Organomet. Chem., 23, C30 (1970).
258. W. B. Hughes, J. Org. Chem., 36, 4073 (1971).
259. T. Ohta, K. Ebina, N. Yamazaki, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1321 (1971).
260. H. Matschiner, H. J. Kerrinnes, K. Issleit, Z. anorg. allg. Chem., 380, 1 (1971).
261. P. W. Jennings, D. Pillsbury, Thesis VI Int. Conf., Amherst, Massachusetts, USA, 1973, p. 57.
262. Пат. США 3474012 (1964); С. А. 72, 22145 (1970).
263. N. Yamazaki, S. Murai, Chem. Commun., 1968, 147.
264. D. Olson, W. Keim, Inorg. Chem., 8, 2028 (1969).
265. H. Lehmkuhl, W. Leuchte, E. Janssen, J. Organometal. Chem., 30, 407 (1971).
266. H. Kerrines, V. Langbein, Z. anorg. allg. Chem., 406, 110 (1974).
267. M. Lehmkuhl, K. Mehler, J. Organomet. Chem., 25, C44 (1970).
268. S. Valcher, E. Alluni, Ric. Sci., 38, 527 (1968).
269. Пат. США, 2915440 (1959); цит. по А. П. Томилов, С. Г. Майрановский, М. Я. Фиошин, В. А. Смирнов, Электрохимия органических соединений, «Химия», Л., 1968, стр. 487.
270. Англ. пат., 845074 (1960); С. А. 55, 4205 (1961).
271. Пат. США, 2960450 (1960); цит. по А. П. Томилов, С. Г. Майрановский, М. Я. Фиошин, В. А. Смирнов, Электрохимия органических соединений, «Химия», Л., 1968, стр. 487.
272. S. E. Manahan, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 3, 383 (1967).

Ин-т элементоорганических
соединений АН СССР, Москва