

УДК 541.138+547.13+541.49

## ЭЛЕКТРОХИМИЯ $\pi$ -КОМПЛЕКСОВ И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Л. И. Денисович, С. П. Губин*

Обобщены и систематизированы результаты исследований окислительно-восстановительных реакций  $\pi$ -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 $\pi$ -связанного лиганда . . . . .	58
IV. Электрохимические реакции карбонилов металлов и их производных . . . . .	61
V. Электрохимические реакции комплексов, содержащих $\sigma$ -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  $\pi$ -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 относительное расположение верхних заполненных и нижних вакантных орбиталей для ряда структурно близких соединений. Подобная информация важна для таких сложных молекул, имеющих необычный тип связи, как  $\pi$ -комpleксы 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  $\pi$ -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 MO лиганда и AO металла в MO комплекса полезно различать три основных типа локализации электронных изменений в π-комплексах и металлоорганических соединениях переходных металлов: 1) на MO комплекса, основной вклад в которую вносит AO металла, 2) на MO комплекса, основной вклад в которую вносит MO лиганда, 3) на разрывающей орбитали локализованной σ-связи металл — лиганд. Основные приемы, использующиеся для решения вопроса о локализации электронных изменений в комплексе, были сформулированы в обзоре<sup>1</sup>. 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 обзоров<sup>2-4</sup>. 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<sub>3</sub>)<sub>n</sub>); 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 *bis*-ареновые комплексы

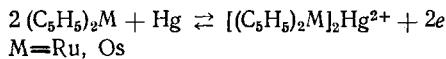
Для π-комплексов сэндвичевого типа (дициклопентадиенильных и *bis*-ареновых) характерны реакции, протекающие с изменением формальной степени окисления атома металла. Нейтральные соединения ( $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>2</sub>M и ( $\pi\text{-C}_6\text{H}_6$ )<sub>2</sub>M на электроде, как правило, вступают в реакцию обратимого одноэлектронного окисления с образованием соответствующих катионов  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}]^+$  и  $[(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{M}]^+$ . Наиболее подробно эти реакции изучены на примере дициклопентадиенильных соединений и, в частности, ферроцена\*. Пара ферроцен — катион феррицидия в гомогенных 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  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-7}$ . Это означает<sup>8, 9</sup>, что при переходе от восстановленной к окисленной форме не должно происходить существенных изменений координационных сфер и геометрии комплекса. Действительно, рентгеноструктурные исследования показали, что катион феррицидия так же, как и ферроцен, имеет сэндвичевое строение с аналогичными длинами связей и валентными углами. Квантовохимические расчеты ферроцена<sup>10</sup> и катиона феррицидия<sup>11, 12</sup> и экспериментальные

\* Краткое описание электрохимических свойств системы ферроцен — катион феррицидия, а также других *bis*-цикlopентадиенильных соединений можно найти в ряде обзоров по химии металлоценов<sup>5, 6</sup>.

данные, полученные из фотоэлектронных спектров ферроцена<sup>13, 14</sup>, из измерений магнитной восприимчивости<sup>14</sup> и ЭПР-спектров катиона феррицения<sup>16, 17</sup>, 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-<sup>18-23</sup> и ртутном капельном электродах<sup>21-25</sup> (в апротонной<sup>22, 23, 26</sup> и протонодонорной<sup>21, 25, 27</sup> средах), хронопотенциометрии<sup>28-30</sup>, осциллографической и переменнотоковой полярографии<sup>31-33</sup> и потенциометрии<sup>34, 35</sup> с использованием стандартных для каждого метода критериев обратимости электрохимических реакций показано, что электродные процессы окисления ферроцена и восстановления феррицения 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 феррицения в этих растворителях<sup>37, 39</sup>.

Электрохимическое поведение более тяжелых аналогов ферроцена — рутеноцена и осмоцена — отличается рядом особенностей. На Pt-электроде рутеноцен окисляется электрохимически необратимо<sup>23, 29, 40</sup> 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<sup>23, 29</sup>. 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, различиями в их электронном строении\*\*\*. В соответствии с большей, чем у ферроцена, льюисовской основностью рутеноцена и осмоцена<sup>23</sup>, последние дают на ртутном капельном электроде (РКЭ) волны, обусловленные реакцией этих металлоценов со ртутным анодом<sup>23, 41</sup>\*\*\*\*:



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

\* Имеется, однако, малообоснованное краткое сообщение<sup>36</sup> о наличии равновесия  $[(C_5H_5)_2Fe]^{+} \rightleftharpoons (C_5H_5)_2Fe + [(C_5H_5)_2Fe]^{+}$  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 +4<sup>23</sup>.

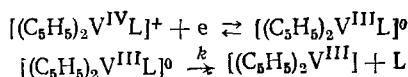
\*\*\* Имеются указания<sup>13</sup> на то, что энергии ионизации верхних заполненных орбиталей рутеноцена и осмоцена близки (7,25 и 7,23 эВ), а разницы энергий орбиталей  $e_{2g}$ - и  $a_{1g}$ -типов у рутеноцена значительно меньше (0,18 эВ), чем у ферроцена (0,35 эВ); у осмоцена, по-видимому, верхней заполненной орбитальной становится орбиталь  $a_{1g}$  (а не  $e_{2g}$ , как у ферроцена).

\*\*\*\* Первоначально предполагалось<sup>42</sup>, что на РКЭ происходит окисление рутеноцена и осмоцена до соответствующих катионов.

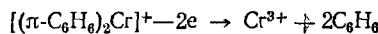
что катион *бис*-инденилкобальта восстанавливается значительно легче<sup>44, 48</sup>, чем катион кобальтициения, аналогично тому, как это наблюдалось для *бис*-инденильных комплексов железа<sup>49</sup>.

Одноэлектронное обратимое окисление никелоценов в апротонной<sup>50</sup> и протонодонорной<sup>21, 51, 52</sup> среде приводит к образованию катиона никелоценов. С помощью вольтамперометрии удалось наблюдать дальнейшее окисление этого катиона до  $[(C_5H_5)_2Ni]^{2+}$ , чрезвычайно легко реагирующего с нуклеофилами<sup>53, 54</sup>.

Сведения относительно электрохимического поведения дициклопентадиенильных комплексов других металлов ограничены. Показано<sup>55, 56</sup>, 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<sup>51, 52</sup>. Более подробно изучено электрохимическое восстановление дициклопентадиенильных комплексов ванадия с хелатирующими лигандами L различной природы. Показано<sup>57-59</sup>, что восстановление на Hg-электроде протекает по механизму EC:



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



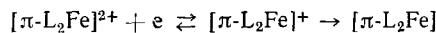
На полярограммах  $[(\pi-C_6H_6)_2Cr]^+$  на РКЭ в водных растворах часто наблюдаются адсорционные предволны, вызванные низкой растворимостью восстановленной формы комплекса —  $(C_6H_6)_2Cr^{0-66, 70-73}$ . Измерение электрокапиллярных кривых катиона  $[(\pi-C_6H_6)_2Cr]^+$  показало, что восстановление протекает из адсорбированного слоя<sup>71</sup>. Площадь, занимаемая одним катионом  $[(C_2H_5)_2C_6H_5]_2Cr]^+$ , составляет  $19,2 \text{ \AA}^2$ <sup>72</sup>. Измерены коэффициенты диффузии  $[(C_6H_6)_2Cr]^{+I^-}$  в различных средах<sup>44, 61</sup>. 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 хрома<sup>65</sup>. По формуле

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

был вычислен коэффициент смешения ( $C_2$ ) 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 VI<sup>b</sup> группы, вследствие их низкой устойчивости, исследованы недостаточно. Отмечено, что обратимое окисление  $(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Mo}$  протекает несколько труднее ( $E_{\text{h}} = -0,71$  в), чем  $(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$  ( $E_{\text{h}} = -0,80$  в)<sup>62</sup>. 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 изоэлектронных сериях.

Показано, что *бис*-ареновые комплексы железа, существующие в виде дикатионов, и их гетероаналог — *бис*-тиофенжелезо, восстанавливаются в две стадии<sup>75</sup>



(*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 —  $\text{C}_6\text{H}_6$ , дифенил, нафталин, антрацен, фенантрен) в аprotонной среде показало<sup>76, 78</sup>, 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 аprotонной среде также протекает обратимо с присоединением одного электрона<sup>79</sup>, а обратимое одноэлектронное окисление  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{VC}_7\text{H}_7 - \pi$  приводит к образованию неустойчивого катиона  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{VC}_7\text{H}_7]^+$ <sup>80, 81</sup>.

## 2. Сэндвичевые $\pi$ -комpleксы 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<sup>82–87</sup> и широко использованы (см. ссылки в работах<sup>88, 89</sup>) 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 энталпия сольватации указанных металлоценов и их катионов одинакова в различных растворителях. Указанные редокс-пары обладают значительными преимуществами перед такими общеизвестными системами, как  $\text{Rb}/\text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}/\text{Cs}^+$ . Катионы металлоценов имеют еще больший размер, чем ионы тяжелых щелочных металлов, а заряженный атом расположен между двумя цикlopентадиенильными кольцами, что затрудняет его сольватацию. Однако последующие исследования показали<sup>31, 38, 89</sup>, 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,  $-0,98 \text{ в}$  в  $CH_3CN$ ). Согласно данным работ <sup>90, 91</sup>, 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 феррицения

Высокая скорость обмена электрона между окисленной и восстановленной формами системы ферроцен — катион феррицения, а также практическая нерастворимость ферроцена и его производных в водных растворах позволили создать электрод, обратимый к катиону феррицения <sup>92</sup>, как для незамещенного ферроцена, так и для его производных <sup>93</sup>. При исследовании свойств ферроцен-феррицениевого электрода применялись следующие гальванические элементы:



Ферроцен-феррицениевый электрод использован для изучения свойств катиона феррицения в растворах: термодинамической устойчивости в водных растворах <sup>94</sup>, гидролитического разложения <sup>95</sup>, комплексообразования <sup>96, 97</sup> и определения теплоты гидратации <sup>98, 99</sup>.

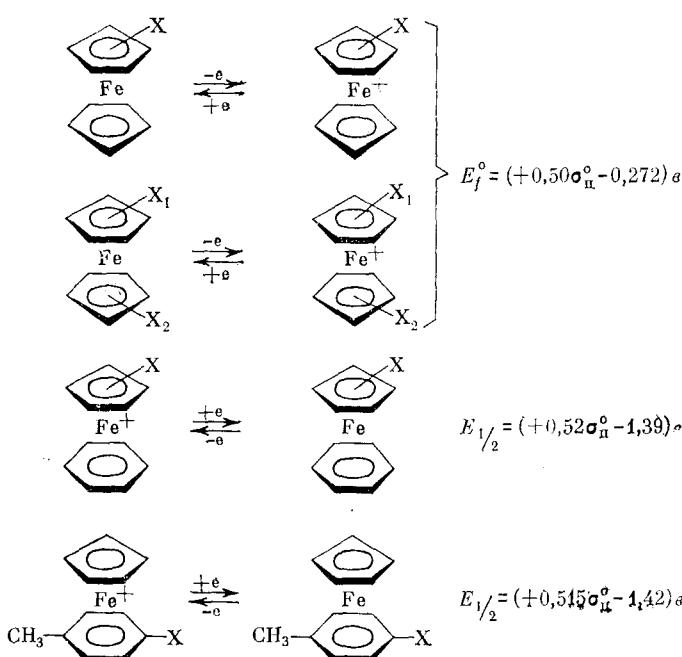
На основе алкилпроизводных ферроцена и соответствующих перхлоратных солей алкилферрицениев был создан перхлоратный электрод <sup>100</sup>, сохраняющий перхлоратную функцию в растворах, содержащих окислители и восстановители.

### 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 <sup>29, 34, 35, 101–108</sup>. Наиболее подробно эта проблема изучена на следующих реакционных сериях: монозамещенные ферроцены <sup>108</sup>, гетероаннулярные дизамещенные ферроцены <sup>108</sup>, катионы аренциклопентадиенил железа с заместителями в ареновом или в циклопентадиенильном кольце <sup>76</sup> и производные бис-бензолхрома <sup>109</sup>. Во всех случаях систематический корреляционный анализ с различными наборами констант заместителей  $\sigma$  показал, что наилучшая линейная зависимость наблюдается при использовании констант Тафта  $\sigma_p^0$ . Кроме того, на примере гетероаннулярных дизамещенных ферроценов <sup>108</sup> и алкильных производных бис-бензолхрома <sup>109</sup> 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 <sup>\*</sup> 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 ферроцильного

\* Аналогичный характер влияния заместителей найден и в «неэлектрохимических» реакционных сериях <sup>110</sup> и отражает общее свойство связи металл —  $\pi$ -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  $\sigma_i$  соответствующих заместителей. Найденная зависимость была с успехом применена для определения  $\sigma_i$  для металлоцирильных групп и других многоатомных группировок (X= $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4$ ,  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+ - \pi\text{-C}_5\text{H}_4$ ,  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru} - \pi\text{-C}_5\text{H}_4$ ,  $\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ ,  $\pi\text{-C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ )<sup>1</sup> \*.

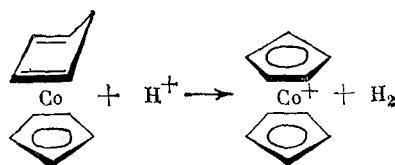
## 5. Электрохимические свойства биферроценилов

Электрохимическое окисление биферроцинила ( $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe} - \pi\text{-C}_5\text{H}_4$ )<sub>2</sub> и биферроцинилена ( $\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{Fe} - \pi\text{-C}_5\text{H}_4$ )<sub>2</sub> протекает в две одноэлектронные стадии<sup>30, 113-116</sup>. Первая стадия окисления обратима<sup>30</sup> и приводит к соединению смешанной валентности Fe(III)-Fe(II)<sup>117</sup>. В образующемся монокатионе происходит перенос электрона  $\text{Fe}(\text{II})^* - \text{Fe}(\text{III}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{III})^* - \text{Fe}(\text{II})$  между окисленным и нейтральным ферроцирильными ядрами<sup>114, 115</sup>. Отрыв второго электрона протекает, по-видимому, необратимо<sup>30</sup> и соответствует окислению второго ферроцирильного ядра с образованием дикатиона Fe(III)-Fe(III). Введение мостиковой группы между двумя ферроцирильными ядрами биферроцинила и биферроцинилена приводит к значительному уменьшению разницы потенциалов между первой и второй стадиями окисления. Когда 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 биферроцинила протекает в одну двухэлектронную стадию<sup>114</sup>. В случае X= $-\text{C}\equiv\text{C}-$  окисление протекает в две стадии с близкими значениями  $E_{\gamma_b}$ <sup>118</sup>. Показано, что соединения с атомами металла в различных степенях окисления могут образовываться при восстановлении на РКЭ π-арен-бис(π-цикlopентадиенилжелезо)дикатионов<sup>119</sup>.

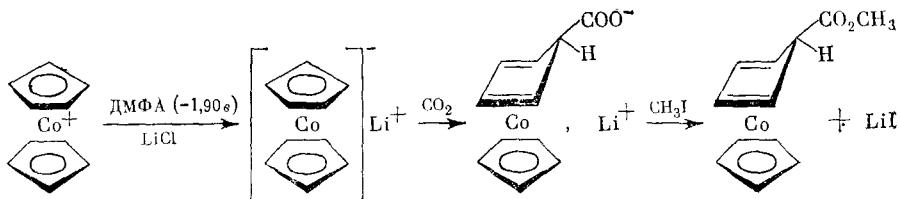
\* Проведены корреляции окислительно-восстановительных потенциалов системы ферроцен-катион феррицения с другими физико-химическими параметрами производных ферроцина (с максимумами поглощения в УФ-спектрах<sup>111</sup>, константами скорости  $S_N'$  сольволиза<sup>112</sup> и т. д.).

## 6. Электрохимическое восстановление нейтральных $\pi$ -комплексов сэндвичевого типа

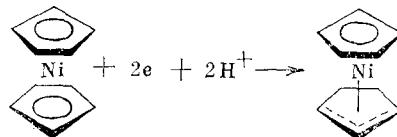
Наряду с окислением, для нейтральных металлоценов (кобальтоцена и никелоцена) обнаружены реакции электрохимического восстановления<sup>22</sup>. В аprotонной среде (1,2-диметоксиэтан)<sup>43</sup> или в щелочной среде при  $pH > 11$ <sup>47</sup> кобальтоцен электрохимически обратимо ( $k_s = -0,3$  см/сек,  $E_{1/2} = -1,89$  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 ( $pH < 8$ ) или в  $\text{CH}_3\text{CN}$  образующийся анион реагирует с протоном растворителя с образованием  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}-\pi\text{-C}_5\text{H}_6$ <sup>120</sup>. Уменьшение  $pH$  до 0–1 приводит к увеличению высоты волны восстановления вследствие процесса катализического выделения водорода<sup>120</sup>.



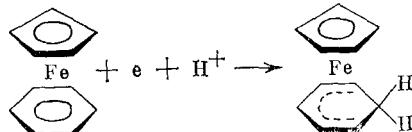
Высокая реакционная способность  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^-$  была использована в электрохимических синтезах<sup>121</sup>



Анион  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]^-$  завершает ряд комплексов кобальта  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]^+$  ( $d^8$ ),  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$  ( $d^9$ ),  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]^-$  ( $d^{10}$ ), изоэлектронных аналогичным соединениям никеля:  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}]^{2+}$  ( $d^3$ ),  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}]^+$  ( $d^9$ ),  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$  ( $d^{10}$ ). Катодная волна наблюдается также на полярограмме нейтрального никелоцена. По аналогии с химическим восстановлением предполагают<sup>22</sup>, что в этом случае восстановление протекает по лиганду согласно следующей схеме:

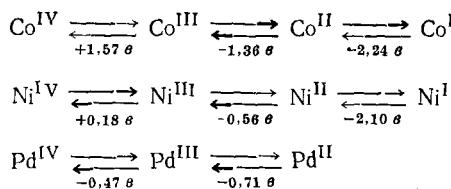


Реакция по лиганду предполагается также при восстановлении нейтрального  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}-\pi\text{-C}_6\text{H}_6$ <sup>76</sup>:



## 7. Электрохимические свойства дикарбонильных $\pi$ -комплексов

Так же как и дициклопентадиенильные соединения, дикарбонильные комплексы переходных металлов общего вида  $(\pi\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{M}$  и  $(\pi\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})\text{M}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$ <sup>122</sup>, имеющие сэндвичевое строение, вступают в окислительно-восстановительные реакции, которые приводят к изменению формальной степени окисления атома металла. Исследование электрохимического поведения дикарбонильных комплексов железа<sup>123</sup>, кобальта<sup>123–125</sup>, никеля<sup>53, 123, 124, 126, 127</sup>, палладия<sup>128, 129</sup>, золота и меди<sup>128</sup> показало, что в отличие от  $\pi$ -цикlopентадиенильного лиганда  $\pi$ -дикарбонильный лиганд стабилизирует металл как в высшем, так и в низшем состоянии окисления. Так, для дикарбонильных комплексов кобальта, никеля и палладия наблюдался ряд электрохимически обратимых однокомпонентных переходов:



Интересно, что изомерные дикарбонильные комплексы, отличающиеся расположением атомов углерода в плоскости, связанной с атомом металла, обладают потенциалами  $E_{\text{h}}$ , различающимися на очень большую величину (до 0,5 еВ).

Так же как и для системы ферроцен — катион феррицения, константы скорости переноса электрона между окисленной и восстановленной формами для  $[(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Fe}]^{2-}$  и  $[(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)]^-$  высоки<sup>129</sup>. Вследствие большого объема дикарбонильного лиганда для данных соединений расположение молекул в переходном состоянии по типу «sitting on top» мало вероятно. Можно считать поэтому, что как в случае дикарбонильных комплексов, так и для системы ферроцен — феррицений, 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 (Ср-цикlopентадиенил).

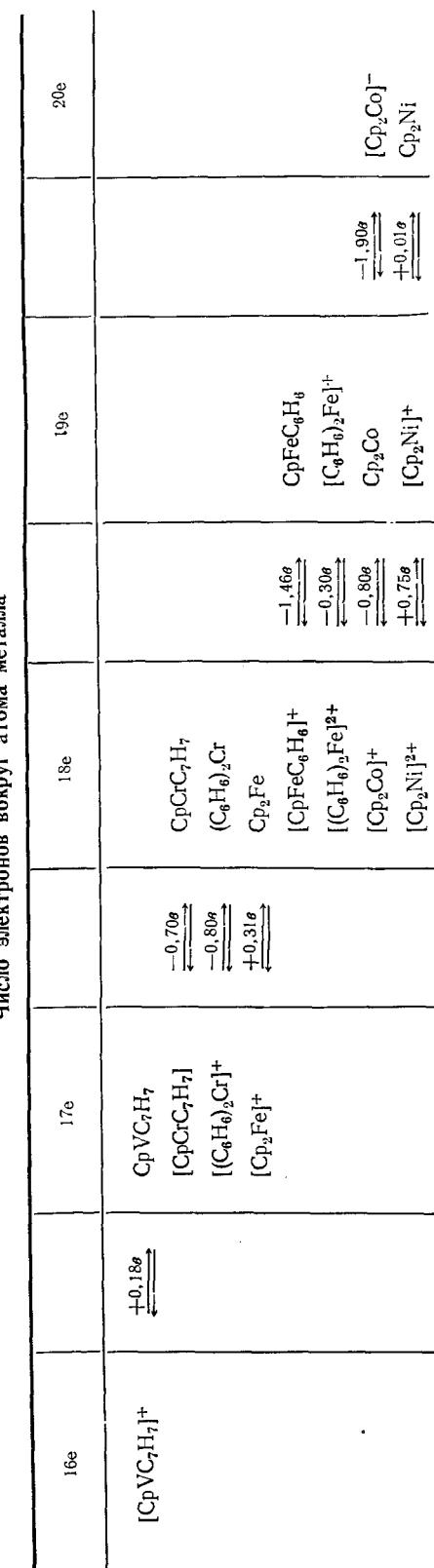
## III. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП $\pi$ -СВЯЗАННОГО ЛИГАНДА

Помимо электрохимических реакций, протекающих с участием атома металла, известно довольно большое число реакций с участием функциональных групп  $\pi$ -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  $\pi$ -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

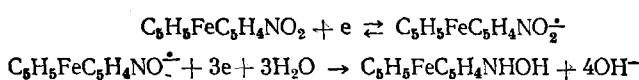
группировкой. Наиболее подробно изучено полярографическое восстановление ацильных производных π-комплексов. В работах<sup>130–132</sup> установлена идентичность механизма полярографического восстановления ацетильных производных ферроцена, ( $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ ) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ ,  $\pi\text{-C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$  и бензола в протонодонорной среде. Полученные данные позволили сделать вывод о том, что ферроценильный радикал более электроположителен, чем  $\text{C}_6\text{H}_5$ , и по шкале электросродства близок к пирролу, а  $(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4^-$  и  $(\text{CO})_3\text{CrC}_6\text{H}_5^-$  более электроотрицательны, чем фенил. К аналогичному выводу об электронных свойствах  $\pi\text{-C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группировки приводят результаты полярографического восстановления  $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3)$  в аprotонной среде<sup>133</sup>.

Расчет констант  $\sigma$  ( $\sigma_n$ ,  $\sigma_m$ ,  $\sigma_n^0$ ,  $\sigma_m^0$ ), количественно характеризующих электронное влияние ферроцина как заместителя, сделан в работе<sup>134</sup> на основании корреляции величин  $E_{1/2}$  обратимого одноэлектронного восстановления связи  $\text{C}=\text{C}$  халконов  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH} = \text{CH}-\text{CO}\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$  ( $m, n$ ),  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{COCH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$  ( $m, n$ ),  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CHCO}\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$  ( $m, n$ ) и  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COCH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$  ( $X=\text{OCH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{CNC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$ ). Предварительно было показано<sup>130, 135–139</sup>, что ферроцинилсодержащие халконы восстанавливаются так же, как и ароматические халконы. Полярографическое восстановление ферроцинилальдегида<sup>139, 140</sup> и азотсодержащих производных ацетилферроцена типа  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CR}=\text{NA}$ <sup>135</sup> также протекает аналогично восстановлению соответствующих производных бензола. В соответствии с электронодонорными свойствами ферроцинильной группы величины  $E_{1/2}$  этих производных смешены в сторону отрицательных значений потенциалов.

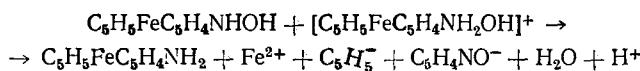


На примере хиноновых комплексов родия и ирида было установлено<sup>141</sup>, что полярографическое восстановление координированных хинонов протекает труднее, чем свободных. Величины  $E_{1/2}$  первых обратимых одноэлектронных волн хинонов смещаются в сторону более отрицательных потенциалов в результате координации с группой Rh—C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>—π на 0,9 в, с IrC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>—π — на 1,1 в, с RhC<sub>9</sub>H<sub>7</sub>—π-инденил — на 0,6 в, с —Rh(acac) — на 0,3 в. На основании полученных данных составлен ряд донорной способности лигандов, связанных с атомом металла: π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>>π-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>>acac.

В отдельных случаях применение электрохимических методов позволило зафиксировать образование ранее неизвестных функциональных производных π-комплексов. Так, с использованием циклической вольтамперометрии и врачающегося дискового электрода с кольцом было показано<sup>132-144</sup>, что восстановление  $C_5H_5FeC_5H_4NO_2$  на амальгамированном золотом электроде в щелочной среде происходит через промежуточное образование анион-радикалов. Восстановление этого анион-радикала приводит к образованию неизвестного ранее ферроценилгидроксиламина:

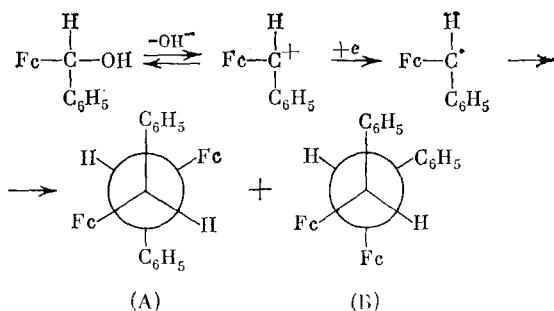


В отличие от  $C_6H_5NHOH$  ферроценилгидроксиламин весьма неустойчив и исчезает в результате реакции диспропорционирования:



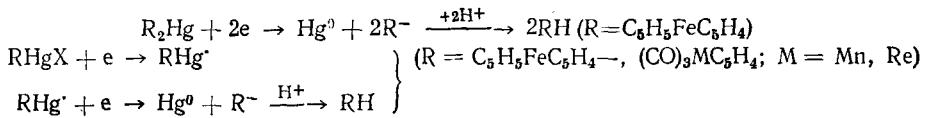
Довольно широко используются электрохимические методы для генерации анион-радикалов. Показано, что электролиз ряда производных ферроцена (бензоил-, *n*-нитрофенил-, CN-, NO<sub>2</sub>- и др.)<sup>145</sup> и бензоильного производного циклопентадиенилмарганецтрикарбонила<sup>146</sup> приводит к анион-радикалам, которые дают сигналы в спектрах ЭПР. Изучение распределения в них неспаренной спиновой плотности показало<sup>145</sup>, что если в одной молекуле присутствует C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>- и ферроцильная группа, то делокализация неспаренной спиновой плотности в большей степени происходит на C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-группе, чем на ферроцильной.

Изучено также электрохимическое восстановление ряда других производных ферроцена<sup>117, 148</sup>. Так, электролиз ферроцилкарбинола, который в кислой среде находится в равновесии с ферроцилкарбониевым ионом, протекает одноэлектронно с образованием свободного радикала (Fc-ферроцил),



который далее димеризуется с образованием стереоизомеров (A) и (B)<sup>147</sup>. В этом разделе уместно также привести данные по полярограф-

физическому 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  $R'=\text{Alk}$  или  $\text{Ag}^{149}$ .



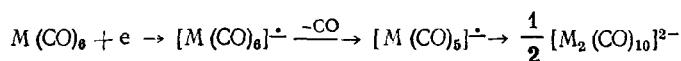
Наблюдается линейная корреляция между величинами  $E_{1/2}$  и  $pK_aRH$ :  $E_{1/2} = (-0,07pK_a + 0,16) v$ ;  $r=0,966$ . Из этой зависимости были оценены величины  $pK_a$  ферроцена ( $pK_a=39$ ) и  $(CO)_3MC_5H_5$  (при  $M=Mn$ ,  $pK_a=-31$ ;  $M=Re$ ,  $pK_a=30$ ), как CH-кислот <sup>149-151</sup>.

#### IV. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАРБОНИЛОВ МЕТАЛЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Электрохимическое поведение металлкарбонильных комплексов, содержащих  $n$ -донорные,  $\pi$ - и  $\sigma$ -связанные лиганда, 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, <sup>152</sup>), электрохимия карбонилов металлов исследована недостаточно. Показано <sup>26</sup>, что в диметоксиэтане 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  $M-CO$  <sup>153</sup>. 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 аprotонных растворителях протекает электрохимически необратимо по следующей схеме <sup>26, 154, 155</sup>:



Одноэлектронное обратимое вольтамперометрическое окисление  $Cr(CO)_6$  на Pt- и Au-электродах ( $E_{1/2}=+1,44 v$  относительно  $Ag/Ag$ -электрода) приводит к образованию 17-электронного катиона  $Cr(CO)_6^{+}$ , который дает широкий сигнал в спектре ЭПР <sup>154, 156</sup>. 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 <sup>26, 157, 158</sup> и Pt-электродах <sup>159, 160</sup> с разрывом связи  $M-M$  и образованием 18-электронных анионов карбонилов металлов (более подробно см. стр. 67).

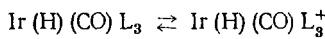
Восстановление трехъядерного  $Fe_3(CO)_{12}$  протекает с присоединением одного электрона <sup>26</sup>; продукты реакции неизвестны.

## 2. Металлкарбонильные комплексы с $n$ -донорными лигандами

а) *Окисление.* Соединения общей формулы  $L_nM(CO)_m$  ( $L$  — амины, фосфины, изонитрилы и карбены\*),  $M=Cr, Mo, W$ ) окисляются на Pt-электроде в  $CH_2Cl_2$  с потерей одного электрона и образованием соответствующих катионов<sup>161–164</sup>; процесс электрохимически обратим. Катионы  $[Mn(CO)_{6-n}(CNR)_n]^+$  и  $[Cr(NO)(CNR)]^+$  окисляются до дикатионов, способных к дальнейшему окислению<sup>165–167</sup>. Величины  $E_{1/2}$  зависят от электронных свойств лиганда  $L$ , числа CO-групп и природы атома металла. Последовательное уменьшение  $\pi$ -акцепторных свойств  $L$ , сопровождаемое соответствующим увеличением  $\sigma$ -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  $\pi$ -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  $L$ . Установлено<sup>162</sup>, 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 AO металла, так и MO лиганда L. Исследования ЭПР- и ЯГР-спектров катион-радикалов, генерированных при окислении комплексов  $CoL(CO)(NO)$ , где  $L=o$ -фenantролин, 2,2'-дипиридин, в диметоксистане на ртутном электроде<sup>168</sup> подтверждают эту точку зрения и свидетельствуют о том, что спиновая плотность находится на MO, в которую наряду с орбиталими 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). Согласно<sup>169</sup>, это противоречие можно разрешить, если предположить, что L оказывает дальнее или непрямое 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  $M=Mn, Cr, Mo, W$ ;  $DPE=(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$ ,  $DPM=(C_6H_5)_2PC(CH_3)_2P(C_6H_5)_2$ , протекает с последовательным удалением двух электронов и образованием катионов и дикатионов соответственно; изучена стереохимия электрохимических реакций<sup>169, 170</sup>. Сведения относительно окисления других комплексов с  $n$ -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 дикатиона<sup>171</sup>. Уместно в этом разделе упомянуть также об окислении карбонилгидридных комплексов  $M(H)(CO)L_3$ , ( $M=Rh, Ir, L=PPh_3$ )<sup>172</sup>. На Pt-электроде в  $CH_2CN$  обратимое окисление  $Ir(H)(CO)L_3$  приводит к образованию довольно устойчивого катиона, содержащего металл в необычной степени окисления +2:

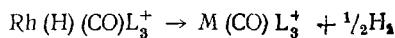


Окисление  $Rh(H)(CO)L_3$  протекает необратимо. Образующийся катион вследствие неустойчивости связи Rh—H реагирует далее по следующей

\* В случае карбенов имеет место связь M—C.

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

схеме:



б) *Восстановление.* Октаэдрические комплексы хрома, молибдена, вольфрама  $\text{L}_1\text{M}(\text{CO})_5$  ( $\text{L}_1$  — пиридин, хинолин),  $\text{L}_2\text{M}(\text{CO})_4$  ( $\text{L}_2$ -этilenдиамин, 2,2'-бипиридинил), и тетраэдрические комплексы кобальта и железа  $\text{CoL}_2(\text{CO})(\text{NO})$ ,  $\text{L}_2\text{Fe}(\text{NO})_2$ . ( $\text{L}_2$  — о-фенантролин, 2,2'-бипиридинил) восстанавливаются, как правило, в две электрохимически обратимые одноэлектронные стадии с образованием анион-радикалов и дианионов<sup>60, 168, 173</sup>. Восстановление происходит при менее отрицательных потенциалах, чем восстановление некоординированного лиганда  $\text{L}$ , 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<sup>168, 173</sup> о том, что электрон при восстановлении занимает  $\pi$ -разрыхляющую орбиталь лиганда  $\text{L}$ ; 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<sup>174–177</sup> восстановление на РКЭ в  $\text{CH}_3\text{CN}$  нитрозилкарбонильных комплексов кобальта  $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})\text{L}_{n-3}$  ( $\text{L}=\text{ЭPh}_3$ ; Э=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 —1. Краткие сведения относительно электрохимического поведения других замещенных карбонильных соединений можно найти в работах<sup>26, 60, 179, 180</sup>. Восстановление, как правило, происходит необратимо; продукты реакции не идентифицированы. Восстановление металл-карбонильных соединений со связью М—М и мостико-выми фосфор- и серусодержащими лигандами рассмотрено ниже.

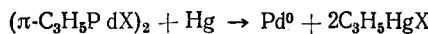
### 3. Комpleксы, содержащие $\pi$ -связанные углеводородные лиганды

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  $\pi^*$ -разрыхляющей орбитали олефинового лиганда<sup>26, 60, 178</sup>; 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  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{RCH}=\text{CH}_2)\text{Cl}]^{+}\text{ClO}_4^-$  ( $\text{R}=\text{H, CH}_3, \text{CH}_2\text{OH, C}_6\text{H}_5$ )<sup>181</sup>. Найдено, что эти комплексы восстанавливаются легче, чем исходный аминный комплекс  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$ .

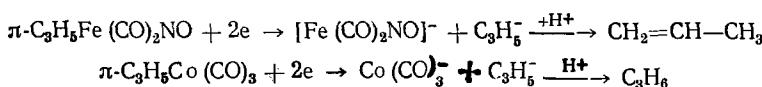
б) *Комплексы с трехэлектронными  $\pi$ -аллильными лигандами.* Электрохимическое поведение  $\pi$ -аллильных комплексов металлов группы платины ( $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{MX}$ )<sub>2</sub>, формальная степень окисления металла в которых +2, определяется хорошо известной легкостью восстановления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

сти потенциалов<sup>182, 183</sup>. Исследование восстановления  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{PdX})_2$  ( $\text{X}$ =галоген) на РКЭ показало<sup>183–188</sup>, что эти соединения реагируют со ртутью электродом:



Волны, наблюдающиеся на полярограмме, соответствуют восстановлению  $\text{C}_5\text{H}_5\text{HgX}$ . Диффузионная природа волн свидетельствует о том, что предшествующая химическая реакция  $\pi$ -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  $\text{Pd}^{2+}$  с  $\pi$ -аллильным лигандом мало влияет на способность  $\text{Pd}^{2+}$  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  $\sigma$ -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  $\sigma$ -связей. В результате присоединения двух электронов происходит разрыв  $\pi$ -связи аллильного лиганда с атомом металла<sup>187, 188</sup>:

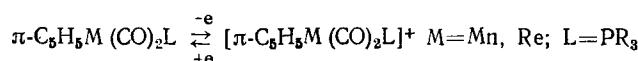


в) *Комплексы с четырехэлектронными лигандами.* Поляграфическое восстановление  $(\pi\text{-Диен})\text{Fe}(\text{CO})_3$  на РКЭ в аprotонных средах проходит путем последовательного присоединения двух электронов аналогично тому, как это наблюдалось для свободного диенового лиганда<sup>189</sup>. Первая, электрохимически обратимая, стадия приводит к образованию анион-радикала, который в случае комплексов с циклическими диенами дает сигнал ЭПР<sup>190</sup>. 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  $\pi^*$ -разрыхляющей орбитали диенового лиганда.

г) *Комплексы с пятиэлектронными лигандами.* Электрохимические свойства моноцикlopентадиенилметаллкарбонилов изучены недостаточно. Показано<sup>26, 60, 149</sup>, 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. Комpleксы  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ ,  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ ,  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{NO}$  и  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiNO}$  восстанавливаются с присоединением одного электрона, но только для двух последних соединений доказано образование короткоживущего аниона<sup>191</sup>.

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 полярограммах<sup>60</sup>.

Одноэлектронное окисление цикlopентадиенилтрикарбонилов марганца и рения на Pt-электроде протекает значительно труднее, чем, например, ферроцена в аналогичных условиях; ЦТР окисляется при более положительных потенциалах, чем ЦТМ<sup>192</sup>. Замена карбонильных групп на более сильные электронодонорные фосфиновые лиганды приводит к существенному катодному смешению потенциалов окисления и увеличению устойчивости образующегося катиона<sup>193</sup>:



Катионные нитрозильные комплексы  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})\text{LL'}]^+$  ( $\text{L}$  и  $\text{L}'$ — основания Льюиса, такие как  $\text{PR}_3$  и амины) окисляются до дикатио-

нов<sup>194</sup>. Изменение величин  $E_{\eta}$  отражает изменение π-акцепторных свойств оснований Льюиса как лигандов.

Более подробно изучено полярографическое поведение π-цикlopентадиенильных комплексов металлов с хелатирующими лигандами. Найдено, что π-цикlopентадиенилметаллдитиоленовые комплексы восстанавливаются в ДМЭ, как правило, обратимо с присоединением одного электрона и образованием анион-радикалов, которые дают сигнал ЭПР<sup>26, 60, 179</sup>. Величины  $E_{\eta}$  π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>MS<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 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. также<sup>195</sup>). Анионные комплексы [π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>MS<sub>4</sub>C<sub>4</sub>(CN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (M=Ti, Mo, W) окисляются до нейтральных частиц на Pt-электроде в растворе CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>196</sup>.

Подробное исследование π-цикlopентадиенилнитрозилмарганецдитиоленовых 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 тиоксанты — к одноэлектронному окислению<sup>194, 196-198</sup>. Парамагнитные частицы охарактеризованы ЭПР-спектрами.

д) *Аренметаллкарбонильные комплексы*. Из химических данных следует\*, что (π-Арен)Cr(CO)<sub>3</sub> окисляются труднее, чем (π-Арен)<sub>2</sub>Cr. Действительно, (π-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>X)Cr(CO)<sub>3</sub> на Pt-электроде в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> окисляются в две электрохимически обратимые стадии при довольно значительных положительных потенциалах<sup>199, 200</sup>. Величины  $E_{\eta}$ , первой волны чувствительны к природе заместителей в бензольном кольце (X=Alk, NR<sub>2</sub>). Наблюдается линейная зависимость между  $E_{\eta}$  первой волны (π-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>X)Cr(CO)<sub>3</sub> и  $E_{\eta}$  и потенциалами ионизации некоординированного лиганда C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>X, причем величины  $E_{\eta}$  комплексов менее чувствительны к структурным изменениям в комплексированном арене, чем  $E_{\eta}$  свободного лиганда. Наблюдается также линейное соотношение между  $E_{\eta}$  первой волны и потенциалами ионизации комплексов. Найденные соотношения указывают на участие орбиталей аренового лиганда в верхней заполненной MO, с которой удаляется электрон при окислении. Вопрос о степени участия орбиталей металла в этой MO остается неясным (ср. с окислением LM(CO)<sub>3</sub>, стр. 62).

Величина  $E_{\eta}$  окисления π-циклогептатриенового комплекса (π-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub> близка к  $E_{\eta}$  его изомера (π-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub>. Найдено, что экзо- и эндо-изомеры R-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> (R=Ph, CN) существенно отличаются (на ~70 мв) по своей способности к окислению<sup>200</sup>. Обратимое одноэлектронное окисление (π-C<sub>6</sub>Me<sub>8-n</sub>H)Cr(CO)<sub>3</sub>(PhC≡CPh) до соответствующих катионов протекает при потенциалах на 0,8 в ниже, чем (π-Арен)Cr(CO)<sub>3</sub>, что отражает более сильные σ-донорные и слабые π-акцепторные свойства ацетиленового лиганда по сравнению с CO<sup>201</sup>.

Полярографическое восстановление (π-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub> протекает в одну двухэлектронную стадию с образованием дианиона<sup>26, 202</sup>. Промежуточное образование анион-радикала доказано проведением электролиза при контролируемом потенциале. На полярограммах (π-Арен)-Cr(CO)<sub>3</sub> (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  $\pi$ -олефиновыми и  $n$ -донорными лигандами, электрон в данном случае, по-видимому, занимает  $\pi^*$ -разрыхляющую орбиталь ароматического углеводородного лиганда. Наблюдающийся сдвиг  $E_{\eta_2}$  комплексов относительно  $E_{\eta_1}$  свободных лигандов в область более положительных значений потенциалов на 600—700 мв согласуется с известными данными<sup>199</sup> о понижении электронной плотности в ароматическом ядре при координации с  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -группой.

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

*Комpleксы, полученные при взаимодействии ацетилена с карбонилами металлов.* Комплексы, получающиеся при реакции ацетиленов с карбонилами металлов, содержат  $\pi$ -связанные органические лиганды различных типов: циклобутадиеновые, цикlopентадиеновые, 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 дианионов<sup>190</sup>. Устойчивость анион-радикалов изменяется в широких пределах. При изучении отдельных анион-радикалов оказалось, что вопреки электрохимической обратимости процесса, установленной с помощью треугольной вольтамперометрии, значения  $E_{\eta_2}$  их окисления не совпадают с  $E_{\eta_2}$  восстановления исходного комплекса. Электрохимическое окисление анион-радикалов тем не менее возвращает исходное соединение. Авторы считают, что несовпадение  $E_{\eta_2}(\text{ox})$  и  $E_{\eta_2}(\text{red})$  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 карбонилов металлов и их производных

Результаты электрохимических исследований большинства металлокарбонильных комплексов с  $\pi$ -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  $\pi^*$ -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  $\text{L}_2$ , 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  $M(\text{CO})_n$ -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-связям<sup>203</sup>.

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

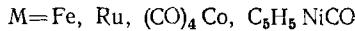
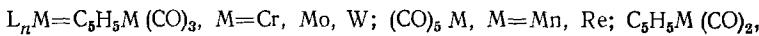
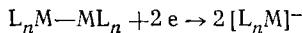
Наряду с комплексами, рассмотренными в предыдущих разделах, изучено большое количество соединений, содержащих σ-связи различных типов: M—M, M—галоген, M—C. Показано, что, как правило, восстановление или окисление этих соединений протекает с участием σ-связи, в то время как π- и донорно-акцепторные связи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

### 1. Комpleксы металлов с σ-связью M—M

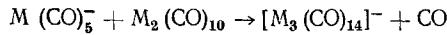
По сравнению с соединениями, содержащими σ-связь M—X и M—C, комплексы с M—M-связью имеют более разнообразное строение и, как следствие этого, для них характерны различные типы электрохимических превращений.

#### 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<sup>157, 158, 204, 205</sup>:



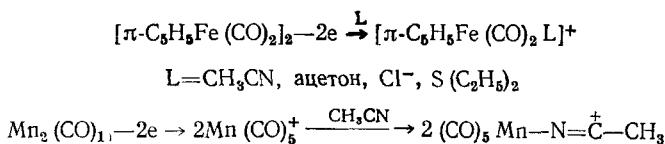
Показано<sup>206</sup>, что анионы M(CO)<sub>5</sub><sup>-</sup> (M=Mn, Re) вступают в условиях электролиза в последующую химическую реакцию



Восстановление комплексов металлов VI—VIII групп затрудняется при движении по таблице сверху вниз. Для Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> и Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> это хорошо согласуется с увеличением энергии связи Re—Re ( $\Delta H=2,22$  эв) по сравнению с Mn—Mn ( $\Delta H=0,96$  эв)<sup>207</sup>. Имеются указания<sup>157</sup>, 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<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>, диссоциация с образованием мономера-радикала происходит при комнатной температуре при разбавлении раствора<sup>208</sup>, и в полярографируемом растворе присутствуют радикальные частицы, которые восстанавливаются на электроде<sup>209</sup>. Для других гомодиметаллических соединений

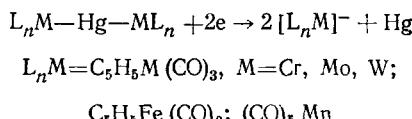
энергия диссоциации не настолько мала, чтобы в растворе удалось обнаружить парамагнитные частицы, однако, как это было показано на примере  $Mn_2(CO)_{10}$ <sup>210</sup>, ряд реакций может протекать путем первоначальной гомолитической диссоциации связи М—М. Можно поэтому предположить, что при полярографическом восстановлении соединений со связью М—М также происходит гомолитический разрыв восстановляемой связи с образованием пары радикалов, обладающих полуzapолненной орбиталью, на которую происходит перенос электрона.

Электрохимически необратимое окисление гомодиметаллических соединений на Pt-электроде также протекает с разрывом связи М—М<sup>156</sup>,<sup>211</sup>,<sup>212</sup>:



б) *Гетеродиметаллические соединения ( $L_nM-M'R_3$ )*. Большинство соединений этого класса ( $L_nM=C_5\text{H}_5M(\text{CO})_3$ , M=Cr, Mo, W;  $(\text{CO})_5M$ , M=Mn, Re;  $C_5\text{H}_5Fe(\text{CO})_2$ ;  $(\text{CO})_4\text{Co}$ ; M'=Sn, Pb; R=CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) восстанавливаются полярографически с присоединением одного электрона при потенциалах, промежуточных между потенциалами восстановления родственных гомодиметаллических соединений<sup>157</sup>. 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  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{FeCO(SiCl}_3\text{)}\text{H}$  и  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SiCl}_3$ <sup>213</sup>.

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 металлокарбонилационов<sup>157</sup>,<sup>158</sup>,<sup>204</sup>,<sup>205</sup>:

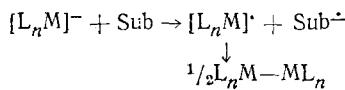


Восстановление протекает при потенциалах более положительных, чем восстановление соответствующих ( $L_nM$ )<sub>2</sub>. Несимметричные ртутные производные M—Hg—Cl вследствие неравноценности связей Hg—Cl и M—Hg восстанавливаются в две стадии. Первая волна одноэлектронна и соответствует разрыву связи Hg—Cl. Образующийся ртутный радикал при потенциалах предельного тока первой волны димеризуется с образованием соединения  $[L_nM]_2\text{Hg}$ , 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 металлокарбонильного аниона<sup>157</sup>. 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<sup>157</sup>.

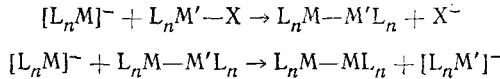
г) *Нуклеофильность металлокарбонильных анионов*  $[L_nM]^-$ . Из изложенного выше видно, что при восстановлении гомо-, гетеро- и полиметаллических соединений, как правило, образуются металлокарбонильные анионы  $[L_nM]^-$ . Параметром, количественно определяющим реакционную способность аниона  $[L_nM]^-$  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-электроде; 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  $E_{\eta}$  окисления  $[L_nM]^-$ . Таким образом, возможность протекания процесса одноэлектронного переноса от  $L_nM^-$  к субстрату Sub



связана с  $E_{\eta}$  окисления  $L_nM^-$  и, следовательно, с его нуклеофильностью. Вопрос о взаимосвязи между величиной  $E_{\eta}$  окисления  $[L_nM]^-$  и  $E_{\eta}$  восстановления субстрата Sub и возможностью протекания между ними реакций одноэлектронного переноса рассмотрен в работе<sup>215</sup>.

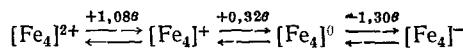
Определение  $E_{\eta}$  восстановления соединений со связью M—M,  $E_{\eta}$  окисления  $[L_nM]^-$  и количественное определение нуклеофильности  $[L_nM]^-$  позволили установить основные закономерности образования комплексов с M—M-связью в следующих реакциях<sup>216, 217</sup>:



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

### Электрохимические реакции, протекающие без разрыва связи M—M

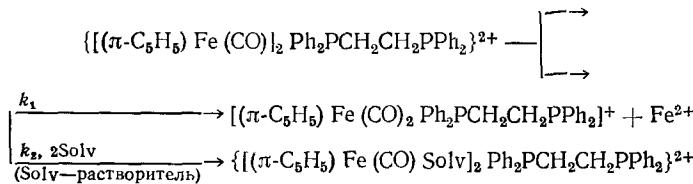
а) *Кластеры*. Кластеры, содержащие треугольные или полиэдрические фрагменты из атомов металла и связи M—M, способны к электрохимическому окислению и восстановлению. Структура кластера при этом сохраняется. Восстановление протекает в одну обратимую одноэлектронную стадию с образованием парамагнитных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



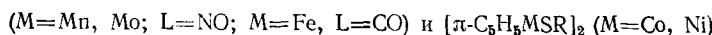
б) *Металлокарбонильные комплексы с фосфор- и серусодержащими мостиковыми лигандами*. Соединения  $[(CO)_4M\bar{\Theta}(CH_3)_2]_2$  ( $M = Cr, Mo, W; \bar{\Theta} = P, As$ ), а также  $[Mn(CO)_3SPh]_2$  и  $[(CO)_4M\bar{\Theta}(CH_3)_2]_2$  ( $M = Fe, Ru$ ;

$\text{Э}=\text{As}$ , Р) восстанавливаются до дианионов в одну электрохимически обратимую стадию<sup>157, 179</sup>. Взаимодействие растворов дианионов с исходными соединениями, как правило, приводит к получению окрашенных растворов анион-радикалов, которые дают сигнал в спектре ЭПР. Подробное изучение  $[(\text{CO})_3\text{MP}(\text{CH}_3)_2]_2$  ( $\text{M}=\text{Fe}$ , Ru) показало<sup>180</sup>, что при переходе от нейтрального соединения к анион-радикалу структура молекулы сохраняется, а при дальнейшем превращении в дианион наблюдается изменение геометрии молекулы. Считают<sup>180</sup>, что присоединение двух электронов на MO, 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 P—P. С помощью ЯМР-спектров показано, что по сравнению с исходной молекулой частота инверсии мостиковых групп в дианионе увеличивается.

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



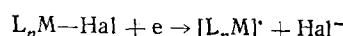
В отличие от рассмотренных комплексов, в нейтральных соединениях с мостиковыми серусодержащими лигандами  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{MLSR}]_2$



связь M—M отсутствует. Однако в катионе, образующемся при обратимом одноэлектронном окислении, предполагается образование одноэлектронной связи M—M<sup>194, 223</sup>. К этому выводу приводит значительное уменьшение расстояния M—M 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 M—M.

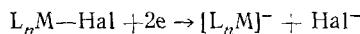
## 2. Комплексы металлов с σ-связью металл — галоген

В зависимости от строения комплексов восстановление протекает в одну двухэлектронную или одноэлектронную стадию. В результате необратимого присоединения одного электрона происходит разрыв связи M—Hal и образование 17-электронных металлоорганических радикалов, устойчивость которых изменяется в широких пределах<sup>60, 173, 204, 205, 209, 224</sup>



Постепенный переход от одно- к двухэлектронному восстановлению связи M—X 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 бромида и

хлорида наблюдается одна двухэлектронная волна<sup>205</sup>:



По аналогичной схеме восстанавливаются  $(CO)_5M-Hal$  ( $M=Mn, Re$ )<sup>158</sup>. 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 потенциальному восстановления димеров или симметричных ртутных соединений, которые являются продуктами стабилизации неустойчивых металлоорганических радикалов, образующихся при переносе первого электрона.

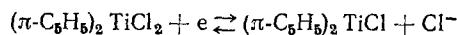
Наблюдаемый порядок уменьшения легкости восстановления σ-связи  $M-Hal$  как при одноэлектронном, так и при двухэлектронном восстановлении, противоположен ряду электроотрицательности галогенов, определяющей полярность этой связи. Увеличение полярности связи  $Fe-Hal$  в  $\pi-C_5H_5Fe(CO)_3Hal$  при переходе от иодида к хлориду подтверждается данными спектров ЯГР<sup>225</sup>. Наблюдаемый порядок уменьшения легкости восстановления связи  $M-Hal$  совпадает с рядом изменения величин  $E_{1/2}$  восстановления связи  $C-Hal$ <sup>226</sup> 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 соответственно<sup>227</sup>.

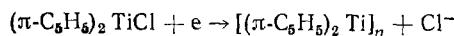
### Электрохимическое поведение цикlopентадиенильных комплексов $Ti$ и $Zr$ , содержащих σ-связь $M$ — галоген

Повышенный интерес к электрохимическому восстановлению дицикlopентадиенильных 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 аprotонной среде (ДМФ,  $C_6H_5CN$ , ДМЭ, ТГФ)  $(\pi-C_5H_5)_2TiCl_2$  восстанавливается на РКЭ в две стадии с последовательным расщеплением связей  $Ti-Cl$ <sup>60, 228, 233</sup>. Первая волна на полярограмме соответствует обратимому переносу одного электрона с образованием соединения трехвалентного титана:

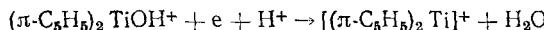


Соединение  $(\pi-C_5H_5)_2TiCl$  дает сигнал в спектре ЭПР<sup>60, 229</sup>; его дальнейшее восстановление протекает необратимо с образованием, по-видимому, титаноценна:



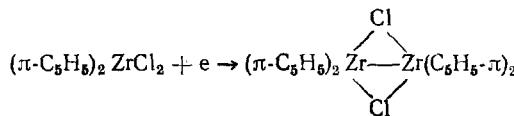
Восстановление  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiHal}_2$  ( $\text{Hal}=\text{F}, \text{Br}, \text{I}$ ) происходит по аналогичным схемам. Различие  $E_{\text{h}}$  первой волны для  $\text{Hal}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$  невелико, в то время как  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiF}_2$  восстанавливается при значительно более отрицательных потенциалах<sup>229</sup>. Восстановление  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{R})\text{Cl}$  ( $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_5\text{F}_5, \text{OTiCl}(\text{C}_5\text{H}_5\text{-}\pi)$ ) также начинается с одноэлектронного расщепления связи  $\text{TiCl}$  с образованием  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiR}$ <sup>232</sup>. Исследование показало<sup>229</sup>, что восстановление  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_3$  протекает в три стадии с последовательным разрывом  $\sigma$ -связей  $\text{TiCl}$ .

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 (этилендиамин<sup>234</sup>, морфолин<sup>235</sup>, фенилфосфоксихлорид<sup>236</sup>, диметилсульфоксид<sup>237</sup> и  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiBr}_2$  в формамиде<sup>44</sup>.

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



В водной среде на фоне  $\text{NaClO}_4$  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<sup>51, 55</sup>.

### Комплексы переходных металлов с $\sigma$ -связью металл — углерод

Соединения переходных металлов с  $\sigma$ -связью  $\text{M}$  — углерод, как правило, восстанавливаются при более отрицательных потенциалах, чем комплексы с  $\sigma$ -связями  $\text{M}$  — галоген и  $\text{M}-\text{M}$ . В зависимости от строения комплекса восстановление происходит по различным механизмам. Октаэдрические комплексы  $\text{Fe}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Mn}$  и  $\text{Re}$  восстанавливаются на РКЭ в аprotонной среде ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) необратимо в одну двухэлектронную стадию с разрывом  $\sigma$ -связи  $\text{M}$  — углерод<sup>158, 205, 238</sup>:



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

\* Согласно<sup>239</sup>, протон отщепляется от растворителя, находящегося в сольватной оболочке молекулы деполяризатора, и связь  $\text{RH}$  образуется уже в активированном комплексе.

$E_{\eta} = (-0,03 \text{ p}K_a - 0,81) \nu; r = 0,994^*$ . Найденную корреляционную зависимость предложено использовать для определения новых значений  $\text{p}K_a^{151}$  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<sup>238, 240</sup>. В этом случае на первой стадии происходит присоединение одного электрона. Одновременно с переносом электрона происходит разрыв связи М—С. Величины  $E_{\eta}$  первой волны были использованы для оценки влияния заместителей на переходное состояние электродной реакции<sup>238</sup>. Наилучшая линейная корреляция наблюдается между  $E_{\eta}$  и значениями  $\sigma_p^0$  для заместителей X ( $r = 0,873$ ;  $\rho = +0,19 \text{ v}$ ). Следовательно, полярное влияние заместителей невелико, и это хорошо согласуется с предположением о гомолитическом разрыве связи М—С при восстановлении.

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



ронные стадии с последовательным разрывом  $\sigma$ -связей Ti—С. Когда  $R = \text{CH}_3$  или  $\text{C}_6\text{H}_5$ , на полярограмме наблюдается только одна одноэлектронная волна<sup>241</sup>.

Исследовано также полярографическое восстановление  $\text{RCOM}(\text{CO})_5$  — ацильных производных карбонилов Mn и Re<sup>158</sup>.

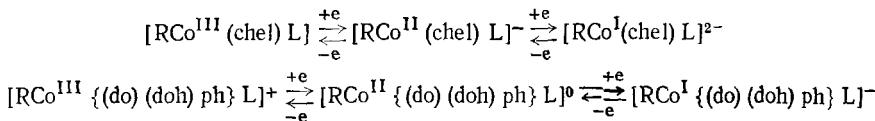
### Металлоорганические производные плоских хелатных комплексов кобальта

Большой интерес представляют окислительно-восстановительные реакции  $\sigma$ -кобальторганических производных корриновых комплексов (природных металлоорганических соединений, относящихся к ряду витамина  $\text{B}_{12}$ ) и их более простых аналогов. Электрохимические исследования показали, что в определенных условиях расщеплению связи Со—С при их восстановлении или окислении предшествует быстрый перенос электронов. Это имеет важное значение для понимания биохимических процессов с участием витамина  $\text{B}_{12}$ . Доступность серии модельных кобальторганических хелатов дает возможность установить роль хелатирующих лигандов и органической группы в механизме восстановительного расщепления  $\sigma$ -связи Со—С. Наиболее подробно изучено полярографическое поведение металлоорганических комплексов кобальта общей формулы  $[R-\text{Co}^{\text{III}}(\text{chel})L]$  и  $[R-\text{Co}^{\text{III}}\{(do)(doh)\text{pn}\}L]^+$ , где R — углеводородный радикал, L — основание Льюиса (в простейшем случае — молекула растворителя), chel и  $\{(do)(doh)\text{pn}\}$  — экваториальный хелатирующий дианион и моноанион, соответственно \*\*<sup>242-245</sup>. Восстановление этих комплексов протекает труднее, чем соответствующих хелатов, не содержащих связи Со—С<sup>244</sup>, 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-

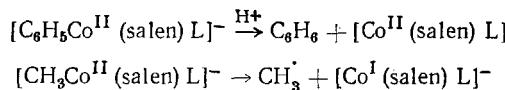
\* Аналогичная зависимость наблюдается также при полярографическом восстановлении симметричных ртутьорганических соединений и ртутьорганических солей (см., например,<sup>149, 150</sup>).

\*\* Для различных хелатирующих дианионов приняты следующие обозначения: salen — N,N'-этилен-бис(валицилиденминнат); 7,7'-salen — N,N'-этилен-бис(7,7'-диметилвалицилиденминнат); baе — N,N'-этилен-бис(ацетилацетонминнат); saloph — N,N'-o-фенилен-бис(валицилиденминнат);  $\{(do)(doh)\text{pn}\}$  — моноанион 1-диацетилмонооксимато-минато-3-диацетилмоноиминопропан.

становление на РКЭ протекает согласно следующим схемам:

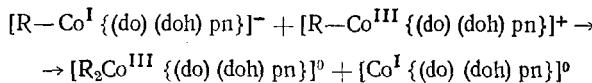


Как видно из приведенных схем, восстановление электрохимически обратимо и, следовательно, не требуется значительной энергии активации до переноса электрона. Величины  $E_{\frac{1}{2}}$  первой стадии восстановления ( $\text{Co}^{\text{III}}-\text{Co}^{\text{II}}$ ) для одного и того же типа комплексов зависят от R. Найдено<sup>243-246</sup>, что значения  $E_{\frac{1}{2}}$  линейно зависят от  $pK_a$  соответствующих RH, т. е. сродство к электрону металлоорганического хелата зависит от устойчивости R<sup>-</sup> и, следовательно, орбиталь, на которую переходит электрон при восстановлении, является разрыхляющей орбитальной связи Co—C. Донорная способность экваториальных лигандов влияет на сродство к электрону исследованных комплексов<sup>243-246</sup>. Зависимость  $E_{\frac{1}{2}}$  от природы экваториального лиганда показывает, что в ряду от {(do)(doh)pn} к salen и bae происходит повышение энергии разрыхляющей орбитали связи Co—C. Устойчивость промежуточных и конечных продуктов в значительной степени зависит от природы R. Так, одноАэлектронное 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 комплекс Co(I) и  $\text{CH}_3$ <sup>246</sup>:



Различие в поведении этих комплексов объясняют изменением природы низшей вакантной MO 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 (R=CH<sub>3</sub>) низшей свободной орбитальной может оказаться орбиталь металла  $d_{xy}$ -типа.

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

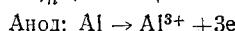
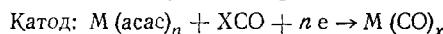


Наблюдалось также обратимое одноэлектронное окисление органических хелатов Co(III) рядов [R-Co(salen)] и RCo(DH)<sub>2</sub> (DH — дианион 1,2-диоксима) на Pt-электроде в CH<sub>3</sub>CN с образованием лабильных соединений Co(IV), которые легко передают σ-связанную органическую группу нуклеофилам<sup>247</sup>.

Исследовано полярографическое поведение алкилкобаламинов, глюкопиранозилкобаламина и 5'-дезоксинуклеозидных аналогов кобамидного кофермента в водной среде<sup>248</sup>. Следует отметить также большую сложность полярографического восстановления RCo(DH)<sub>2</sub> по сравнению с кобальторганическими хелатами других серий<sup>248-250</sup>.

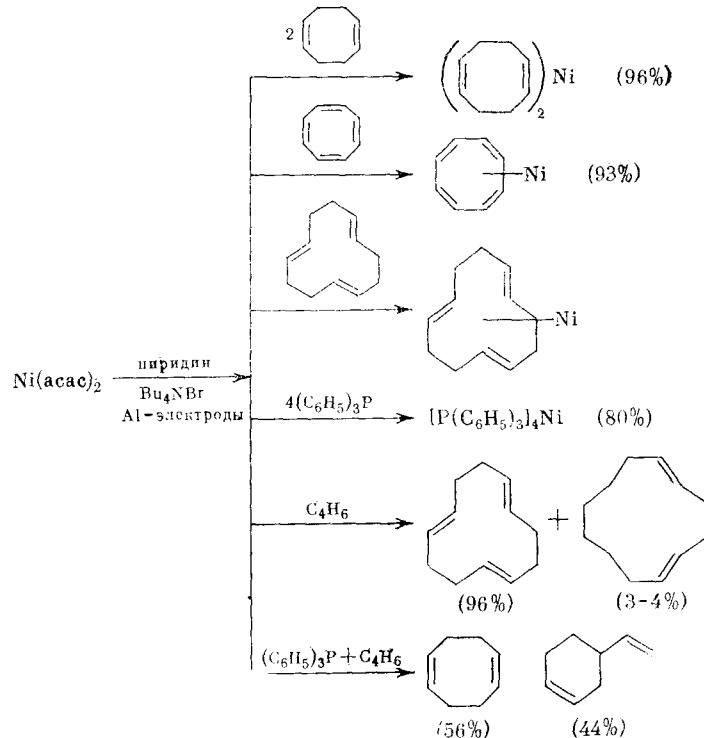
## VI. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ $\pi$ -КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И КОМПЛЕКСНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Полярографическое исследование поведения на электродах  $\pi$ -комплексов переходных металлов и соответствующих некоординированных лигандов открывает возможности выбора условий для проведения электрохимического синтеза  $\pi$ -комплексов переходных металлов<sup>251, 252</sup>. 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  $\pi$ -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 CO, были синтезированы карбонилы переходных металлов<sup>253, 254</sup>. 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:



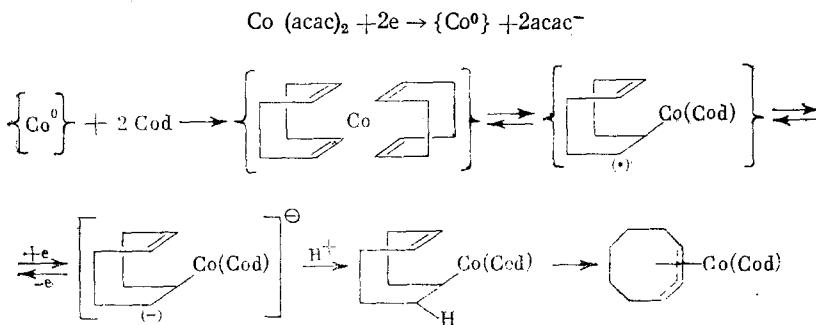
Карбонилирование  $CrCl_3(\text{Py})_3$  в пиридине при 85° и давлении CO 60 атм приводит к получению  $Cr(\text{CO})_6$  с выходом 85%<sup>255</sup>. Восстановление  $Fe(\text{acac})_3$  на Hg-катоде в присутствии  $P(C_6H_5)_3$  и 1,3-диолефинов приводит к образованию  $FeP(C_6H_5)_3$  (Диен) (Диен-1,3-бутадиен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

Аналогичным способом были получены также олефиновые комплексы никеля<sup>257</sup>:



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<sup>258-262</sup>. 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  $\text{Py}_4\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$  или  $\text{NiCl}_2$  и бутадиен, происходит тетramerизация бутадиена<sup>263</sup>, однако эта реакция не катализическая. Описано также электрохимическое получение ранее неизвестного  $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Rh}(\text{O})$ <sup>264</sup>.

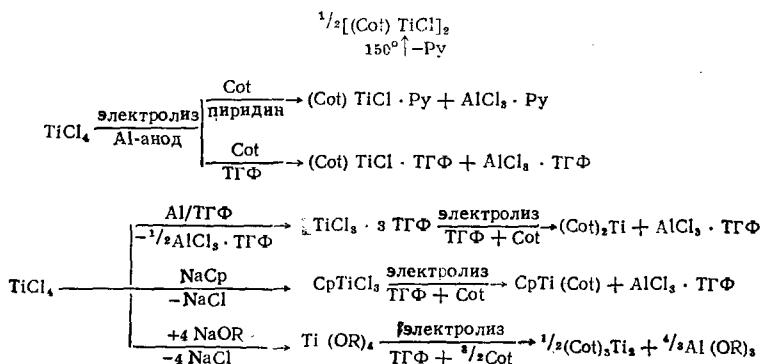
Для электрохимического получения комплексов кобальта с циклооктадиеном-1,5 (Cod) на электродах из алюминия предложена следующая схема<sup>265</sup>:



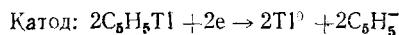
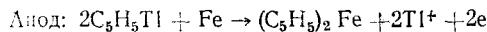
Образующийся промежуточно *бис*-циклооктадиен-1,5-кобальт восстанавливается далее до анионного комплекса, который реагирует с протоном с образованием π-циклооктениилциклооктадиенкобальта.

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  $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_9)_3$ , путем восстановления на ртутном катоде  $\text{CoCl}_2$  в присутствии 1,3-бутадиена и  $\text{L}$ <sup>266</sup>.

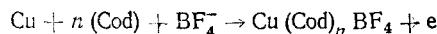
Электролиз  $\text{TiCl}_4$  на Al-электроде в присутствии циклооктатетраэна  $\text{Cot}$  приводит к зависимостям от условий к следующим продуктам<sup>267</sup>:



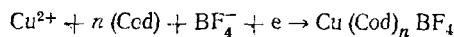
Другой подход к электрохимическому синтезу π-комплексов основан на участии в электродной реакции материала электрода. Таким способом на Fe-аноде был получен ферроцен с выходом 94,6%, исходя из

**C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Tl**<sup>268</sup>:

Запатентован<sup>269, 270</sup> метод получения ЦТМ, основанный на анодном растворении марганца. Аналогично при электролизе растворов инденил- и флуоренилнатрия в ТГФ или диглиме марганцевый анод растворяется с образованием диндиненил- и дифлуоренилмарганца<sup>271</sup>. При пропускании тока между двумя медными электродами в метанольном растворе Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 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)<sub>n</sub>BF<sub>4</sub><sup>272</sup>:



\* \* \*

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 электрофильтным и нуклеофильтным 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. Майн, 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. Němec, J. Electroanalyt. Chem., 31, 161 (1971).
19. H. Hennig, O. Görtler, J. Organomet. Chem., 11, 307 (1968).
20. O. Görtler, H. Hennig, J. Electroanalyt. 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. Лубовиц, 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. р. 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. Gaboriaud, С. р. Acad. Sci., C275, 1972, 1455.
37. R. Alexander, A. J. Parker, J. H. Sharp, W. E. Waggoner, 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. р. 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. Electroanalyt. 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. Вертиolina, И. А. Коршунов, А. Н. Линева, 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. Schröer, 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. Schröer, Coll. Czech. Chem. Commun., 31, 2600 (1966).
70. И. А. Коршунов, Л. Н. Вертиolina, Г. А. Разуваев, Ю. А. Сорокин, Г. А. Домрачев, ДАН СССР, 122, 1029 (1958).
71. И. А. Коршунов, Л. Н. Вертиolina, Г. А. Домрачев, Ж. общей химии, 32, 9 (1962).
72. Л. Н. Вертиolina, Г. А. Домрачев, И. А. Коршунов, Г. А. Разуваев, Там же, 33, 285 (1963).
73. Л. Н. Вертиolina, И. А. Коршунов, Ю. А. Сорокин, Там же, 35, 1133 (1965).
74. S. Valcher, Ric. Sci., 8, 1007 (1965).
75. D. M. Braitsch, R. Kumarappan, J. Organomet. Chem., 84, C37 (1975).
76. А. Н. Несмеянов, Л. И. Денисович, С. П. Губин, Н. А. Волькенгауз, Е. И. Сироткина, И. Н. Болесова, J. Organomet. Chem., 20, 169 (1969).

77. А. Н. Несмиянов, Н. А. Волькенau, 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. Electroanalyt. 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. Electroanalyt. 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-Heizing, 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. Оксредметрия, 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. Schlägl, M. Peterlik, Monatsch. Chem., 93, 1328 (1962).
108. Э. Г. Перевалова, С. П. Губин, С. А. Смирнова, А. Н. Несмиянов, 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. Несмиянов, 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. Несмиянов, 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. Roling, 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. Fournari, 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. Beno, S. Toma, E. Gono, Chem. Zvesti, 24, 19 (1970).
135. J. Tirouflet, J. Boichard, C. r. Acad. Sci., 250, 1861 (1960).
136. W. D. Fleichmann, H. P. Fritz, Z. Naturforsch., B, 28, 383 (1973).
137. J. Tirouflet, E. Laviron, J. Metzger, J. Boichard, Coll. Czech. Chem. Communs, 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. Kubiček, F. Santavy, Coll. Czech. Chem. Communs., 24, 645 (1955).
141. S. P. Gubin, V. S. Khandkarova, 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. Acad. Sci., C, 280, 797 (1975).
156. C. J. Pickett, D. Pletcher, Chem. Communs., 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. Иогансон, 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. Communs., 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. Lloud, 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. Communs., 30, 4117 (1965).
172. S. Valcher, G. Pilloni, M. Martelli, J. Electroanalyt. 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. Reingold, 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. Reingold, G. D. Howard, Там же, 94, 746 (1972).
181. В. М. Киселева, М. И. Гельфман, В. В. Разумовский, Л. В. Рапонорт, Ж. неорг. химии, 18, 1071 (1973).
182. М. Б. Бардин, Ю. С. Ляликов, Ж. аналит. химии, 10, 305 (1955).
183. Н. К. Пищеницын, 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. Рубежков, Л. И. Денисович, А. Н. Несмиянов, Там же, 1966, 1680.
186. Л. И. Денисович, Канд. дисс., ИИЭОС 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 Всесоюзн. совещ. по полярографии, Тезисы докладов, Рига, 1975, стр. 133.
190. R. E. Dessa, 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, Cl3 (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. Б. С. Хандкова, 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. Dessa, 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. Устинюк, 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. Dessa, R. L. Pohl, R. B. King, J. Am. Chem. Soc., 88, 5121 (1966).
215. R. E. Dessa, P. L. Pohl, Там же, 90, 2005 (1968).
216. R. E. Dessa, P. M. Weissman, Там же, 88, 5124 (1966).
217. R. E. Dessa, P. M. Weissman, Там же, 88, 5129 (1966).
218. Д. Михалова, А. А. Влчек, В 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. Electroanalyst. Chem., 42, 151 (1973).
225. Б. В. Борщаговский, В. И. Гольданский, С. П. Губин, Л. И. Денисович, Р. А. Стукан, Теор. и экспер. 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. Electroanalyst. 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, В Междунар. конгресс по металлоорганической химии, Тезисы докладов, М., 1971, т. 3, стр. 81.
240. Л. И. Денисович, И. В. Половянюк, Б. В. Локшин, 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. Gambino, 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. Kerrines, 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. Фишин, 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. Фишин, 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