

УДК 543.253

ЭЛЕКТРОХИМИЯ ХЕЛАТОВ МЕТАЛЛОВ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

Г. К. Будников, Т. В. Троепольская

Систематизированы экспериментальные данные по электрохимическим реакциям координационных соединений металлов с органическими лигандами в неводных средах. Основное внимание удалено результатам полярографических исследований так называемых инертных комплексов типа хелатов. Обсуждено влияние природы металла и лиганда на механизм электрохимической реакции.

Библиография — 100 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	829
II. Электровосстановление хелатов металлов с органическими лигандами в неводных средах	830
III. Анодные реакции координационных соединений металлов	846
IV. Роль природы металла и структуры лиганда в механизме электрохимического восстановления хелатов	848

I. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к электрохимии координационных соединений в неводных растворах обусловлен рядом причин. С одной стороны, бурное развитие неорганической химии и прежде всего химии комплексных соединений требует проверки основных закономерностей различными методами, в том числе и электрохимическими. С другой стороны, прогресс электрохимии, как теоретической (развитие теории кинетических токов, механизмов с включенными химическими реакциями, сопровождающими перенос заряда), так и экспериментальной (новая аппаратура, позволяющая проводить регистрацию поляризационных кривых в растворах с высоким омическим сопротивлением, новые приемы обнаружения короткоживущих на электроде частиц и т. д.) также стимулирует изучение комплексов в неводных средах электрохимическими методами. Многие хелаты не растворимы в водных средах, и поэтому использование неводных растворителей обеспечивает условия для их исследования. В практическом отношении работы в этой области позволяют решать вопросы электрокатализа, гальваностегии, электросинтеза металлоорганических комплексов — катализаторов и, наконец, электроаналитического определения металлов.

Достигнутые к настоящему времени успехи полярографии органических соединений в водных и водно-органических средах дают возможность более детально рассмотреть эффекты, сопровождающие разряд комплексной частицы с органическим лигандом. Практически все органические вещества в той или иной степени адсорбируются на поверхности ртутного капельного электрода (р. к. э.); поэтому сдвиг потенциала полуволны ($E_{\frac{1}{2}}$) и изменение наклона волны восстановления иона метал-

ла в растворе в присутствии органического лиганда, по которым делают выводы об устойчивости комплексов и их составе, могут быть вызваны не только комплексообразованием, но и торможением разряда на электроде, изменением ψ' -потенциала и т. д. Эти эффекты наблюдаются главным образом тогда, когда область восстановления ионов металлов совпадает с областью максимальной адсорбции органического лиганда.

В связи с этим перспективным является также исследование процессов комплексообразования полярографическими методами в неводных средах или в водно-органических смесях с большим содержанием органического растворителя, где адсорбция в значительной степени ослаблена и упомянутые эффекты не осложняют электрохимических реакций комплексов. Кроме того, в этих условиях практически отсутствует явление гидролиза в растворах. Низкая диэлектрическая проницаемость большинства органических растворителей оказывает существенное влияние на поведение комплексов на электроде. Многие ионы металлов, образующие в водных средах стабильные комплексы, сильно сольватированы в органических растворителях (например в этилендиамине, формамидах, ацетонитриле и диметилсульфоксиде), характеризующихся высокими донорными числами. Вопросы сольватации катионов металлов рассмотрены в обзоре, опубликованном недавно в сборнике работ по неводной электрохимии¹. Там же обсуждены условия выбора подходящего растворителя, фонового электролита и электрода сравнения для исследования хелатов.

Особенно большое внимание уделяют в последнее время применению аprotонных растворителей, например диметилформамида (ДМФА). Целесообразность использования таких растворителей объясняется тем, что в них ослабляется влияние протонизации, упрощается изучение механизма электродного процесса и появляется возможность наблюдать постадийный перенос электронов и образование комплексов с центральным атомом в низших валентных состояниях, неустойчивых в обычных условиях. Не исключена возможность проведения на основе полярографических данных выбора условий для электрохимического генерирования этих неустойчивых частиц и изучения их химического строения. Наконец, в органических средах возможно значительно расширить область потенциалов поляризации р. к. э.

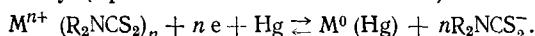
В настоящем обзоре сделана попытка обсудить современное состояние электрохимических исследований хелатов металлов в неводных системах, дать оценку основных достижений и перспектив в этой относительно новой области.

II. ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ХЕЛАТОВ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

Для выяснения влияния химического строения хелатов металлов на механизм электровосстановления необходимо изучить достаточно широкий круг координационных соединений с различными типами хелатных узлов, определяемыми как природой центрального атома, так и свойствами донорных атомов в функционально-аналитических группировках и их пространственным расположением в молекуле органического реагента. Авторы отдают себе отчет в том, что не все ряды координационных соединений рассмотрены в данном обзоре одинаково подробно, поскольку полный охват всех типов хелатообразующих реагентов невозможен, да и едва ли целесообразен. Наибольшее внимание удалено хелатам *d*-элементов с заполненными и незаполненными *d*-оболочками.

1. Электровосстановление дитиокарбаминатов металлов на р.к.э.

Полярографическое восстановление дитиокарбаминатов (ДТК) на ртутном электроде в ДМФА изучено в серии работ²⁻⁵. Были исследованы хелаты общей формулы $(R_2NCS_2)_nM^{n+}[(CH_2)_4ONCS_2]_n$ и $[(CH_2)_mNCS_2]_nM^{n+}$, где $M^{n+} \cong Zn^{2+}, Cd^{2+}, Sn^{2+}, Tl^+, Pb^{2+}, Bi^{3+}$, а также $Cu^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}$ и Ni^{2+} ; $R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9$, $m = 4, 5, 6$. Оказалось, что по электрохимическому поведению их можно разделить на две группы. К первой относятся ДТК металлов с заполненными d -оболочками: $Zn^{2+}, Cd^{2+}, Sn^{2+}, Hg^{2+}, Tl^+, Pb^{2+}, Bi^{3+}$, а также Cu^{2+} . На полярограммах в ДМФА на фоне $(C_2H_5)_4NClO_4$ они образуют волны, соответствующие восстановлению центрального иона до металла; значения их E_{η} находятся в пределах $-0,6 \div -1,5$ в. Разряд близок к обратимому (кроме хелатов Cd^{2+} и Zn^{2+}):



Природа лиганда отражается на полярографических свойствах хелатов. Большая прочность комплексов с лигандами, имеющими более сильную электронодонорную группу, является причиной смещения E_{η} к катодным потенциалам (в пределах $0,05 \div 0,07$ в) по мере изменения R в гомологическом ряду. Значения стандартной константы скорости переноса заряда k_s (по осциллополярографическим данным) лежат в пределах $(1,2 \div 2,6) \cdot 10^{-2}$ см/сек. Форма поляризационных кривых зависит от концентрации комплекса, что обусловлено адсорбционной активностью ДТК. На адсорбируемость влияет природа растворителя и R, определяющие растворимость ДТК. Разряд этой группы ДТК протекает в основном в области E вблизи электрокапиллярного нуля, где адсорбируемость проявляется в наибольшей степени.

Полярограммы относящихся ко второй группе комплексов типа $M^{n+} (R_2NCS_2)_n$, где $M = Cr^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}$ и Ni^{2+} содержат n ступеней, соответствующих последовательному переносу n электронов. Для хелатов Mn^{3+} разряд протекает в две стадии с переносом одного и затем двух электронов. Продуктом конечной необратимой стадии является металл на поверхности ртути. Ступенчатое восстановление ДТК осложнено включенной диссоциацией промежуточных комплексных частиц (с центральным атомом в низкой степени окисления) с образованием аниона $R_2NCS_2^-$. Природа заместителя при атоме азота в молекуле ДТК оказывает некоторое влияние на легкость восстановления комплексов в ДМФА: увеличение длины алифатической цепи в гомологическом ряду приводит к катодному смещению E_{η} обратимых волн. Такое же смещение происходит при увеличении размера цикла в гетероциклических производных. Отсутствие простой корреляции между потенциалами полуволн одноэлектронной обратимой стадии восстановления ДТК типичных переходных металлов и константами Тафта заместителей при атоме азота вряд ли может быть объяснено наличием стericкского препятствия в реакциях восстановления.

По-видимому, величина E_{η} обратимого одноэлектронного процесса, характеризующая энергию низшей вакантной молекуллярной орбитали, не чувствительна или мало чувствительна к пространственным эффектам. Отклонения E_{η} от линейной зависимости от свободной энергии скорее всего обусловлены сложной зависимостью адсорбции хелатов от природы радикалов и влиянием адсорбируемости на E_{η} .

Широкое варьирование природы заместителей R и R' в лигандном фрагменте дигиддитиокарбаминатов Fe^{3+} позволило выявить более

тонкие факторы, влияющие на реакционную способность этого типа хелатов в реакции электровосстановления⁶. Была изучена зависимость E_{η} , первой обратимой одноэлектронной стадии разряда от разности энергий основного и возбужденного состояний. Оказалось, что высокоспиновые комплексы восстанавливаются легче низкоспиновых почти на 0,25 в. Авторы⁶ предположили, что в низкоспиновых комплексах с объемистыми радикалами R и R' пространственное взаимодействие с атомами серы приводит к непланарному строению фрагмента [C₂N—CS₂], и делокализация электронной пары атомов происходит лишь в пределах хелатного узла; поэтому поле лигандов усиливается. В случае небольших по размеру заместителей R и R' предпочтительной становится плоская мезомерная структура (мезоионная форма) типа C₂N⁺=CS₂, в которой длина связи C—S уменьшена и, следовательно, поле лигандов ослаблено. В качестве примера влияния пространственных эффектов заместителей на E_{η} сопоставлены ДТК Fe³⁺ пирролина и 2,5-диметилпирролина⁶.

Хотя в некоторых случаях разряд хелатов и осложнен адсорбционными эффектами, легкость восстановления дитиокарбаминатов обеих групп на р. к. э. в основном определяется природой центрального атома, что согласуется с «металлическим» характером связи металл — лиганд. Однако видимо в некоторых случаях на легкость разряда влияет вклад мезомерной формы лиганда.

Недавно опубликованы результаты изучения электровосстановления дитиокарбаминатов никеля с помощью хронопотенциометрии⁷. Были изучены комплексы с алифатическими нормальными и разветвленными и с алициклическими радикалами в ДМФА на фоне 0,1 M NaClO₄ на платиновом и стационарном ртутном электродах. Во всех случаях авторы⁷ наблюдали одну волну восстановления, а не две, так как диапазон возможной поляризации электродов в присутствии перхлората натрия недостаточно широк, т. е. авторы исследовали лишь первую стадию разряда хелатов никеля. Было найдено, что восстановление комплексов протекает необратимо (за редким исключением), а произведение $i\tau^{1/2}$ (где i — плотность тока, τ — время задержки на хронопотенциометрической кривой $E=f(t)$) не зависит от плотности тока. Следовательно, заметной предшествующей диссоциации комплексов в условиях опыта не наблюдалось. Из данных⁷ следует, что чем прочнее хелат, тем меньше константа скорости переноса заряда. Отмечая в ряду изученных комплексов в основном «металлический» характер орбитали, на которую переносится электрон, авторы⁷ считают, что в некоторых случаях может происходить смещение локализации перенесенного электрона от металла к лиганду, например, при переходе от дифенильного производного к дициклогексильному. Замена ртути на платину, как следует из сопоставления результатов работ³⁻⁵ и⁷, приводит к существенному изменению характера одноэлектронной стадии восстановления ДТК никеля. Отсутствие явной зависимости легкости разряда на платиновом микроЭлектроде от строения лиганда (большой разброс значений потенциалов пиков E_p по оси потенциалов) и низкая скорость переноса заряда видимо указывают на существенное влияние адсорбционных и кинетических вкладов в электродный процесс в этих условиях⁷.

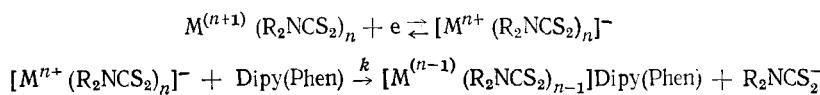
В связи с проблемой выяснения биологической роли металлов в ферментах изучены с помощью электрохимических методов окислительно-восстановительные свойства некоторых комплексов молибдена и ванадия с рядом лигандов, содержащих атомы серы, которые образуют внутреннюю координационную сферу, в том числе и с дитиокарбаминатами^{8, 9}. Эти комплексы рассматривали как модели металлоэнзимов. Для хелатов Mo⁵⁺ с ДТК характерно образование биядерных димеров, определяю-

щее механизм поведения на электроде. Для ванадия различной степени окисления биядерные комплексы с ДТК не обнаружены⁹. Перенос первого электрона на $V(R_2NCS_2)_3$ на платиновом электроде происходит обратимо. Восстановление $VO(R_2NCS_2)$ протекает сложно и включает образование на одной из стадий некоторого количества частиц $V(R_2NCS_2)_3$, кроме основного продукта V_2O_3 . При разряде $VO(R_2NCS_2)_3$ образуются $VO(R_2NCS_2)_2$ и анион лиганда. В комплексах молибдена ДТК как лиганды создают вокруг центрального иона более «насыщенное» электронами окружение, чем другие лиганды, например 8-оксихинолин⁸.

2. Смешанно-лигандные комплексы металлов с дитиокарбаминатами в электрохимических реакциях

При образовании комплексов с ионами переходных металлов переменной валентности стабилизируются, как правило, комплексы с металлами в высокой степени окисления (Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+}). Введение в молекулу хелата лигандов с π -акцепторными свойствами (2,2'-дипиридила или 1,10-фенантролина, Dipy или Phen) способствует стабилизации низкой степени окисления центрального атома. Примером могут служить комплексы Mn^{2+} и Fe^{2+} состава $M(R_2NCS_2)_2$ Dipy или $M(R_2NCS_2)_2$ Phen.¹⁰ При их восстановлении в ДМФА на р.к.э. на полярограммах наблюдаются четыре ступени, соответствующие одноэлектронным переходам по схеме: $M^{2+} \rightleftharpoons M^+$ и $M^+ \rightleftharpoons M^0$ и разряду Dipy или Phen. Подобные разнолигандные комплексы образует также и Zn^{2+} . В отличие от простых дитиокарбаминатов Zn^{2+} они восстанавливаются постадийно с образованием промежуточной частицы с формально низковалентным состоянием центрального атома. В продукте обратимого переноса электрона на $Zn(R_2NCS_2)_2$ Dipy неспаренный электрон делокализован на лиганде Dipy и занимает разрыхляющую π^* -орбиталь. При электролизе раствора этого комплекса при потенциале предельного тока первой одноэлектронной волны методом ЭПР обнаружен анион-радикал Dipy⁻^{11, 12}.

Дитиокарбаминаты Ni^{2+} не образуют с Dipy разнолигандных комплексов. Однако в присутствии Dipy или Phen наблюдается увеличение предельного тока первой обратимой одноэлектронной волны за счет второй и анодный сдвиг обеих ветвей. Для ДТК Cr^{3+} и Co^{3+} при добавлении этих π -акцепторов к полярографируемому раствору также наблюдаются подобные явления. Приращение тока обусловлено кинетическим вкладом. Полученные данные свидетельствуют о химической реакции π -акцептора с продуктом одноэлектронного переноса (*ECE*-механизм):

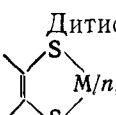


В ацетонитриле промежуточные продукты, образующиеся на электроде, более устойчивы. При электролизе раствора комплекса Cr^{3+} при потенциале предельного тока первой волны в присутствии Dipy наблюдается четкий спектр парамагнитных частиц, содержащий линии расщепления от четырех атомов азота. По полярографическим данным, в этих условиях образуется разнолигандный комплекс $Cr^+[(C_2H_5)_2NCS_2]Dipy$. Поскольку Cr^+ с электронной конфигурацией d^5 способен образовывать комплексы октаэдрического строения, то в условиях электролиза возможно присоединение еще одной молекулы и образование комплексной частицы $Cr^+(C_2H_5)_2NCS_2(Dipy)_2$, сигнал которой наблюдается в спектрах ЭПР¹³.

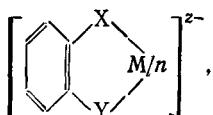
Из других разнолигандных комплексов, содержащих ДТК, изучены соединения состава $[(Cp)_2VR_2NCS_2]^+$, где $R=CH_3$, C_2H_5 , $n-C_4H_9$ и изо- C_5H_7 , а Cp — цикlopентадиенил¹⁴. Они восстанавливаются в ацетоне на фоне $(C_2H_5)_4NClO_4$ в две одноэлектронные ступени. Первая волна восстановления полностью обратима, вторая необратима. Полагают, что обратимая волна соответствует переносу одного электрона на несвязывающую орбиталь атома ванадия с образованием нейтрального комплекса V^{3+} , склонного к отщеплению свободного аниона $R_2NCS_2^-$. С помощью переменнотоковой полярографии установлено, что процесс диссоциации облегчается в присутствии кислорода. Свободный анион способен окислять металлическую ртуть до Hg^{+} при потенциале более отрицательном, чем E_{η} первой катодной волны. Механизм электродного процесса на первой волне описан схемой EC_1EC_2 и рассматривается как частный случай ECE -механизма.

3. Дитиолаты и родственные хелаты

Дитиолатные комплексы, т. е. соединения с хелатным узлом



где M — переходный металл, явились предметом многочисленных полярографических исследований. Первые работы в этой области рассмотрены в обзорах¹⁵ и¹⁶. Полярограммы комплексов этой группы имеют несколько волн, первая из которых, как правило, обратима. Ступенчатый характер восстановления обнаружен в ряду внутрикомплексных соединений (ВКС) со структурой координационной ячейки¹⁷



где $M=Cu$, Ni , Co , Pd и Pt для $n=2$ и V , Cr , Mo , W для $n=3$ с образованием частиц, для которых $z=1$, 2 ($n=2$) и $z=1$, 2 и 3 ($n=3$).

В хлористом метилене эти промежуточные частицы достаточно устойчивы. На примере бис-комплексов никеля качественно рассмотрено влияние донорных атомов X и Y на легкость переноса первого электрона¹⁸. Установлено, что E_{η} хелатов никеля «катодно» смещается в следующем ряду координационных ячеек:



В последующей работе¹⁹ эти результаты были уточнены и, кроме того, обсуждено влияние донорных атомов хелатного узла на E_{η} для ВКС цинка, меди, палладия и кобальта с *o*-меркаптофенолом, 1-меркапто-2-нафтолом и 1-гидрокси-2-пиридинтионом.

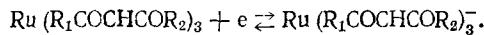
В рассмотренных работах^{15–19} наряду с полярографией применялся метод ЭПР. Тот факт, что перенос первого электрона на дитиолат протекает обратимо с образованием в подходящем растворителе устойчивого парамагнитного продукта, позволяет использовать эту электродную реакцию для электрохимического генерирования последнего. Интерес к электрохимическому генерированию таких частиц объясняется еще и легкостью, с которой осуществляется контроль за ходом генерирования. С помощью метода ЭПР установили не только образование парамагнитных частиц, но и получили ценную информацию о природе этих частиц, о характере связи металл — лиганд и т. д.

Опубликованы две работы, в которых для изучения механизма реакций одноэлектронного переноса в комплексах кобальта²⁰ и никеля²¹ с малеонитрилдитиолатом (mnt) применена циклическая вольтамперометрия. Указанный метод позволил подробно изучить систему $[\text{Co}(\text{mnt})_2]^{z-}$ ($z=0, 1$ и 2) в отсутствие и в присутствии пиридина (Py), рассчитать константы скорости образования разнолигандных комплексов кобальта с mnt и Py состава $[\text{Co}(\text{mnt})_2\text{Py}]^-$ и $[\text{Co}(\text{mnt})_2\text{Py}_2]^-$ и предложить схему электродного процесса²⁰. Трехзарядный анионный комплекс никеля с этим лигандом может быть получен восстановлением на электроде в ацетониле или диметоксистане соответствующего дианиона²¹. В присутствии следов кислорода воздуха этот процесс происходит практически мгновенно. Анализ спектров ЭПР показал, что неспаренный электрон в частице $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{3-}$ в основном локализован на металле.

Поляография наряду с другими методами была использована при изучении дитиоленовых комплексов Zr^{4+} , Ti^{4+} и молибдена различной валентности с толуол-3,4-дитиолом в ацетонитриле и метиленхлориде²². Перенос электрона на деполяризатор в этих случаях протекает необратимо.

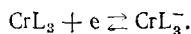
4. Дикетонаты металлов в реакциях электровосстановления

В обзоре²³ обсуждено электрохимическое поведение хелатов переходных металлов с ацетилацетоном и некоторыми дитиодикетонами, имеющими в своей структуре прочные пятичленные циклы. В данном разделе рассмотрены работы последних лет, не вошедшие в обзор²³. Так, интересные результаты получены при исследовании влияния заместителей в хелатном кольце в ряду *трис*-дикетонатных комплексов Ru^{2+} и Ru^{3+} на легкость восстановления в ДМФА на платиновом врачающемся микроэлектроде²⁴. Комплексы рутения этого типа в обеих степенях окисления в условиях эксперимента оказались кинетически устойчивыми. Стадия переноса электрона на хелат рутения (III) обратима и не осложнена сопутствующими химическими реакциями:



Значение $E_{\frac{1}{2}}$ с изменением R_1 и R_2 меняется в необычно широком диапазоне ($\sim 1,84$ в ДМФА). Ранее¹⁵ в ряду замещенных хелатов с дегидратированной электронной структурой типа $\text{M}(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_n$, где M — переходный металл (но не рутений), аналогичный интервал изменений E составлял самое большее 1,5 в. Электрохимические данные по рассматриваемому типу хелатов рутения (III) позволили использовать принцип линейности свободной энергии для описания их реакционной способности в реакции одноэлектронного переноса. В работе²⁴ указано, что дитиокарбаминат кобальта (III), например $\text{Co}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}]_3$, восстанавливается в ДМФА на платиновом электроде необратимо с переносом одного электрона. Этот факт согласуется с данными о разряде дитиокарбамината никеля (II) в аналогичных условиях, рассмотренными выше⁷.

Восстановление *трис*- β -дикетонатов хрома (III) изучали в диметилсульфоксиде и 85%-ном водном диоксане²⁵. В индивидуальном растворителе хелаты CrL_3 (где $\text{HL}=\text{R}_1\text{COCHR}_2\text{COR}_3$; $\text{R}_2=\text{H}$, $\text{R}_1=\text{R}_3=\text{H}$, CH_3 , CF_3 , C_6H_5 ; $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_3=\text{CH}_3$, *трет*- C_4H_9 , C_6H_5 ; $\text{R}_1=\text{CH}_3$, $\text{R}_3=\text{CF}_3$, C_6H_5 ; $\text{R}_1=\text{CF}_3$, $\text{R}_3=\text{C}_6\text{H}_5$, *трет*- C_4H_9 , $\text{R}_1=\text{R}_3=\text{CH}_3$, $\text{R}_2=\text{CH}_3$, C_2H_5 , C_4H_9 ; $\text{R}_1=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}_3=\text{CH}_3$, $\text{R}_2=\text{CH}_3$, C_2H_5 , C_4H_9 ; $\text{R}_1=\text{R}_3=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}_2=\text{CH}_3$, C_2H_5 , C_4H_9) образуют одноэлектронные волны, первая из которых относится к обратимому восстановлению:



В смешанном же растворителе процесс менее обратим, причем на полярограммах наблюдается одна волна. Значения E_{η_2} лежат в пределах от $-0,4$ до $-1,8$ в зависимости от природы R_1, R_2, R_3 . Эффекты заместителей аддитивны и определяются их полярностью. Между E_{η_2} и обычными параметрами, характеризующими поле лигандов, корреляция отсутствует, в то время как значение сферического потенциала поля лигандов меняется симбатно легкости разряда хелата. Авторы²⁵ полагают, что зависимость E_{η_2} от природы R_1, R_2, R_3 связана с изменениями электронной плотности на атомах кислорода псевдоароматического хелатного кольца.

Ацетилацетонат ванадила в ацетонитриле на ртутном электроде разряжается по сложному механизму с потреблением двух электронов. В присутствии дикетона процесс осложнен включенными химическими реакциями промежуточных продуктов разряда с ацетилацетоном²⁶. *бис*- β -Дитиодикетонатные комплексы никеля (II) восстанавливаются с постадийным переносом электронов с образованием промежуточных заряженных комплексных частиц²⁷.

Сравнительное изучение влияния природы донорных атомов кислорода и серы на легкость восстановления в общем случае привело к тем же выводам, что и для подобных комплексов никеля с пятичленным хелатным узлом^{18, 19}, т. е. замена О на S приводит к облегчению разряда. Чем больше число атомов S в координационном узле β -дикетоната никеля, тем при менее отрицательных потенциалах происходит восстановление и тем больше константа скорости переноса заряда. По легкости восстановления эти хелаты можно расположить в ряд: $NiS_4 > NiS_2O_2 > NiO_4$. Для величин k_s этот ряд по существу сохраняется: $NiS_4 \approx NiO_2S_2 > NiO_4$ ²⁷. Как и в случае β -дикетонатов рутения²⁴, значения E_{η_2} первой стадии восстановления *бис*- β -дитиодикетонатов никеля (II) в ацетоне занимают достаточно широкий диапазон потенциалов²⁸. Однако зависимость E_{η_2} от $\Sigma\sigma^*$ не линейна, несмотря на то, что на этой стадии восстановление приводит к образованию термодинамически устойчивой окисительно-восстановительной пары.

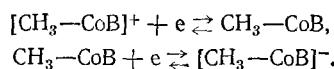
Ацетилацетонат палладия (II) в ДМФА восстанавливается необратимо с потреблением двух электронов (до амальгамы металла)²⁹, что согласуется с данными для спирто-бензольных растворов³⁰.

5. Комплексы с основаниями Шиффа

Одной из первых работ по хелатам этого типа явилось исследование комплексов кобальта с лигандами, являющимися структурными аналогами одного из фрагментов витамина B_{12} ^{31, 32}. В этих работах на примере разряда комплексов кобальта типа RCo^{2+} , где $R = C_6H_5$ и CH_3 с N,N'-этилен-*бис*-салицилиденамином (H_2A) и *бис*-диацетилмонооксимопропаном-1,3 (НВ) в ДМФА изучали электрохимическую модель процессов восстановительного расщепления связи кобальт — углерод. Хелат $C_6H_5—CoA$ на полярограммах образует три одноэлектронные волны. Первые две из них имеют диффузионный и обратимый характер. По данным циклических вольтамперограмм и электролиза при контролируемом потенциале, продукт одноэлектронного переноса $[C_6H_5—CoA]^-$ достаточно устойчив. Дианион $[C_6H_5—CoA]^{2-}$, образующийся на второй стадии восстановления, в этих условиях неустойчив. Хелат $CH_3—CoA$ восстанавливается на первой стадии до $[CH_3—CoA]^-$, распадающегося на электроде с образованием ряда продуктов: Co , CoA^- и CH_3^- .

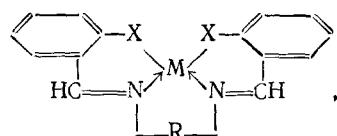
Вторая и третья ступени на кривых плохо выражены. Хелат $[C_6H_5—CoB]^+$ проявляет на полярограммах две обратимые одноэлектронные ступени, причем продукт двухэлектронного переноса достаточно

устойчив и может быть выделен после электролиза при контролируемом потенциале. Электровосстановление частицы $[\text{CH}_3-\text{CoB}]^+$ протекает по схеме:



Нейтральная частица диспропорционирует с образованием $(\text{CH}_3)_2\text{CoB}$ и CoB . Те же продукты образуются в результате взаимодействия исходной частицы иmonoаниона. Различный характер электрохимического поведения хелатов $[\text{C}_6\text{H}_5-\text{Co}]^{2+}$ и $[\text{CH}_3-\text{Co}]^{2+}$ с упомянутыми лигандами обусловлен более слабыми донорными свойствами фенила по сравнению с метилом. Электродные реакции этих координационных соединений моделируют в некоторой степени биохимическое действие витамина B_{12} ³².

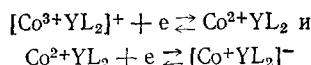
На платиновом электроде в метиленхлориде изучены редокс-свойства комплексов со структурой³³:



где $M=\text{Co, Ni и Cu}$; $X=O, NH$; $R=\text{CH}_2-\text{CH}_2, (\text{CH}_2)_3, \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$. В *бис*-комплексах тех же металлов с аминами ацетилацетона и салицилового альдегида на р. к. э. при восстановлении стабилизируется низковалентное состояние центрального атома в процессе $M^{2+} \rightleftharpoons M^+$; стабилизация объясняется квадратно-плоскостной структурой исходных лигандов³⁴.

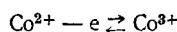
С помощью полярографии на р. к. э. в ДМФА, пиридине и диметилсульфоксида изучено электровосстановление хелатов кобальта общей формулы $R\text{CoLX}$ ³⁵, где $R=\text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}=\text{CH}_2$, L — monoанион диацетилмонооксиматоимино-3-диацетилмонооксимонопропана или тетрагидрататный дианион, или N,N' -этилен-*бис*-(салицилиденаминат), или N,N' -этилен-*бис*-(ацетиламетонаминат), а X — растворитель. Природа радикала R и растворителя X влияет на устойчивость продукта одноэлектронного переноса. Комплекс первого лиганда дает на полярограммах две одноэлектронные ступени, вторая из которых соответствует образованию частицы со степенью окисления центрального атома $1+$. Спектрофотометрически идентифицирован комплекс $[\text{C}_6\text{H}_5-\text{Co}]^-$, полученный в результате электролиза при контролируемом E . Для хелатов с $R=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$, частица $[R\text{CoL}]^-$ в ходе электролиза реагирует с исходным деполяризатором, образуя *бис*-комpleксы. Значения $E_{\frac{1}{2}}$ первых ступеней удовлетворительно коррелируют с pK_a кислот типа $R\text{H}$.

В другой работе³⁶ те же авторы описали полярографическое поведение кобальтовых комплексов состава $[\text{Co}^{3+}\text{YL}_2]^+$ и $[\text{Co}^{2+}\text{Y}_2]^-$, где Y — экваториальный лиганд — дианион имина того же типа, что и в³⁵, а L — аксиальный лиганд: метиламин, η -пропиламин, бензиламин, анилин, пиридин и подобные амины. В 95%-ном этаноле комплексы восстанавливаются в две обратимые одноэлектронные стадии, соответствующие формальному изменению степени окисления кобальта:



лишь в присутствии избытка амина L . В отсутствие амина первая ступень разряда необратима, что объяснено последующей химической ста-

дией отщепления L. На платиновом микроэлектроде в тех же условиях³⁶ происходит окисление с обратимым переносом одного электрона по формальной схеме:

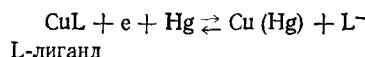


Значения $E_{\frac{1}{2}}$ первой ступени восстановления этих хелатов с различными Y отражают влияние электронной структуры тетрадентатного лиганда. Увеличение степени сопряжения в структуре Y «анодно» смешает $E_{\frac{1}{2}}$. Наблюдающаяся корреляция $E_{\frac{1}{2}}$ первой ступени с pK_a аминов свидетельствует о передаче электронной плотности от L к Y. Эта корреляция имеет место лишь для лигандов с одинаковой электронной и стерической конфигурацией донорного атома азота. Небольшое изменение $E_{\frac{1}{2}}$ второй ступени в зависимости от природы L указывает на то, что взаимодействие амина с кобальтом незначительно. Авторы³⁶ полагают, что значение $E_{\frac{1}{2}}$ первой стадии характеризует энергию вакантной молекулярной орбитали.

С помощью электрохимических методов и УФ-спектроскопии изучено электровосстановление в ДМФА на фоне перхлората тетра-*n*-пропиламмония 37 моно- и биядерных комплексов меди (II) с иминосодержащими лигандами L; L — замещенные β -кетоамины, β -иминоамины, пиррол-2-альдимины³⁷. Моноядерные комплексы восстанавливаются с потреблением одного электрона. Биядерные хелаты подвергаются восстановлению с переносом двух электронов на одной или двух последовательных ступенях в зависимости от природы L с образованием соответствующих хелатов меди (I). Комплексы этого типа, имеющие неплоскую структуру, восстанавливаются легче плоских хелатов. Легкость их разряда возрастает в ряду: жесткие тетрадентатные (с узлом N₄) < бидентатные (с узлом N₂O₂) < бидентатные (с узлом N₂S₂).

6. Тио- и сelenосемикарбазонные комплексы металлов на р.к.э. в ДМФА

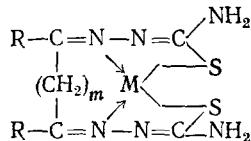
В комплексах тио- и сelenосемикарбазонов в ряде случаев лиганд является депротонированной формой исходного органического реагента. Поэтому между ними проявляется различие на электроде³⁸⁻⁴². Комpleксы металлов с тиосемикарбазонами ацетона (Hthac), бензальдегида (Hthbz), антрапилового альдегида (Hthan), салицилового альдегида (Hthsa) и их селеновыми аналогами дают различное число волн на полярограммах в ДМФА на фоне $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$. Полярограммы хелатов Cu(I) с Hthac и Hthbz содержат две волны. Их первые одноэлектронные волны близки к обратимым:



Вторые волны при отрицательных потенциалах принадлежат лиганду, освобождающемуся на первой стадии. Они имеют кинетический характер и отличаются от волн исходных Hthac и Hthbz по своим параметрам вследствие депротонизации реагентов при комплексообразовании. Хелат Cu²⁺ с H₂thsa на полярограммах дает одну двухэлектронную волну. Тио- и сelenосемикарбазон антрапилового альдегида с Cu²⁺ образуют комплексы состава Cu(HL)Cl₂, т. е. без вытеснения ионов водорода. Они дают на полярограммах растянутую необратимую волну восстановления центрального иона и волну разряда лиганда со значением $E_{\frac{1}{2}}$, близким к $E_{\frac{1}{2}}$ исходного Hthan или Hsesan.

Механизм восстановления комплексов меди (II) с бис-тиосемикарбазонами на первой волне вероятно аналогичен механизму восстановления

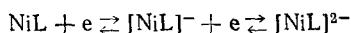
хелатов меди (I) с Hthac и Hthbz. Значение k_s этой стадии составляет $(0,50 \pm 0,16) \cdot 10^{-2}$ см/сек. С увеличением числа метиленовых групп в лигандном фрагменте хелата значение E_{h} уменьшается. В структуре комплексов Cu^{2+} с бис-тиосемикарбазонами в общем случае имеется три хелатных цикла³⁹:



Для $m=0$ или 1 средний цикл является пяти- или шестичленным, т. е. наиболее устойчивым, и это обуславливает наибольший хелатный эффект. С увеличением m до трех средний цикл расширяется и не вносит вклада в упрочнение структуры хелата. Возможность образования комплексов этого типа способствует стабилизации центрального атома в степени окисления 2+. При $m=4$ эта возможность, как оказалось, не реализуется: бис-тиосемикарбазон ведет себя аналогично Hthac или Hthbz, т. е. происходит восстановление меди (II) до меди (I) с образованием соответствующего комплекса. Тиосемикарбазоны салицилового и антралинового альдегидов H_2thsa и Hthan и их селеновые аналоги образуют комплексы с кобальтом состава $[\text{Co}(\text{HL})_2]\text{X}$, в которых металл имеет степень окисления 3+. Их полярограммы содержат две волны. Первая расщепленная необратимая волна ($E_{\text{h}} \sim -1,1$ в) формально соответствует восстановлению иона металла в комплексе, а вторая — при $E \sim -1,5 \div -2,0$ в — электрохимической реакции анионов лиганда.

Катодное смещение E_{h} при переходе от катионных комплексов типа $[\text{Co}(\text{Hthsa})_2]\text{Cl}$ к анионным $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{thsa})_2]$ объясняется, видимо, не только образованием в последнем случае более прочного комплекса, но изнаком заряда разряжающейся частицы. Результаты исследования показали, что E_{h} не зависит или мало зависит от природы внешнесферного иона X^{n} . Ионы никеля с этими типами реагентов образуют два вида комплексов: с замещением и без замещения атомов водорода в лиганде. Комpleксы $[\text{Ni}(\text{HL})_2]\text{Cl}_2$ на полярограммах образуют две необратимые волны. Первая диффузионная ступень формально соответствует процессу $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$, вторая волна обусловлена лигандром.

Для хелатов никеля с бис-тиосемикарбазонами наблюдается ступенчатый перенос двух электронов. Ступенчатый характер восстановления свидетельствует об образовании промежуточных комплексных частиц с формально низковалентным состоянием центрального атома⁴²:



Описано электрохимическое поведение комплексов кадмия, свинца и цинка с реагентами этого типа⁴⁰.

Сравнение полярографического поведения однотипно построенных хелатов металлов с различными тиосемикарбазонами позволяет усмотреть следующую закономерность. Если металл не дает амальгамы со ртутью или его растворимость в ртути невелика, то продукт двухэлектронного переноса некоторое время существует на электроде, что обуславливает обратимость процесса (хелаты никеля, построенные по типу ВКС). Дальнейший перенос электронов на образовавшийся дианион хелата должен видимо происходить при весьма больших отрицательных E , поэтому волны лигандов отсутствуют. Если же металл хорошо растворим в ртути (например свинец и кадмий), то образование амальгамы способствует дезактивации продукта двухэлектронного переноса с образованием

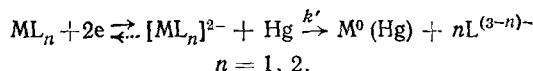
ем частиц, отличающихся от исходного тиосемикарбазона и разряжающихся при более «катодных» значениях E . Различие между ними объясняется тем, что лиганд в структуре ВКС является депротонированной тиольной формой тиосемикарбазона. В тех случаях, когда комплексообразование протекает без отщепления протонов, лиганд и исходный тиосемикарбазон на полярограммах дают практически одинаковые волны.

7. Хелаты металлов с некоторыми оксиазосоединениями в ДМФА

По электрохимическому поведению эти комплексы можно разделить на две группы так же, как и в случае соединений металлов с дитиокарбаминатами и тиосемикарбазонами, в зависимости от электронной конфигурации центрального атома⁴³⁻⁴⁵. Комплексы Cd^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , а также Cu^{2+} восстанавливаются в ДМФА на р. к. э. в две ступени. Первая ступень отвечает переносу двух электронов и формально соответствует электровосстановлению центрального иона в хелате. Вторая волна принадлежит лиганду L , освобождающемуся при разряде комплекса на первой ступени. Они отличаются от волн исходных азосоединений по своим параметрам.

Природа лиганда отражается на полярографических свойствах хелатов. Большая прочность комплексов с лигандами, образующими дополнительную координационную связь за счет неподеленной пары электронов атома азота гетероцикла, является причиной сдвига E_{η} к более «катодным» значениям. Введение атома серы в гетероцикл снижает донорные свойства азота в этом цикле и уменьшает прочность связи $M-L$, что и отражается на величине E_{η} .

Необратимость второй стадии восстановления хелатов этой группы и ее кинетический характер обусловлены очевидно распадом отрицательно заряженных комплексных частиц, образующихся на первой стадии, как и в случае разряда хелатов с тио- и селеносемикарбазонами:



Комплексы Mn^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} , составляющие вторую группу соединений, в отличие от предыдущих восстанавливаются в две обратимые одноэлектронные стадии, за которыми следует третья необратимая волна. Сравнение спектров ЭПР продуктов одноэлектронного восстановления комплексов Ni^{2+} и Zn^{2+} со спектрами ЭПР продуктов восстановления исходных азосоединений показывает, что спиновая плотность перенесенного электрона локализована на лиганде⁴⁶. С учетом того, что величины E_{η} хелатов этого типа с различными металлами незначительно отличаются между собой, можно предположить, что в данном случае связь $M-L$ имеет лигандный характер. По сравнению с комплексами σ -оксиазосоединений хелаты σ,σ' -диоксиазосоединений восстанавливаются при более отрицательных значениях потенциала, так как последние образуют с ионами металлов более прочную структуру, в которой реализуются два псевдоароматических кольца.

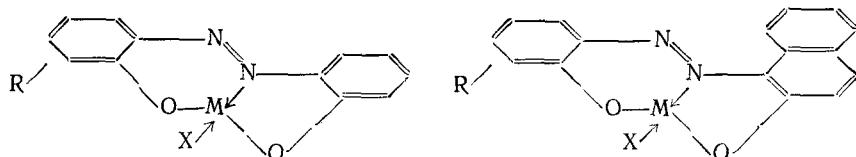
Предельный ток первой волны восстановления комплексов Ni^{2+} и Zn^{2+} с σ,σ' -диоксиазосоединениями превышает ток второй волны и одноэлектронный уровень. Причиной этого является диспропорционирование образующихся на первой стадии продуктов. Константы диспропорционирования лежат в пределах $(1 \div 20) \cdot 10^4 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$. При некоторых значениях скорости поляризации электрода можно практически исключить

влияние последующих реакций и рассматривать электродный процесс как обратимый. Для этого интервала скоростей уравнение линейной зависимости свободной энергии от констант заместителей Гамметта можно представить в виде:

$$\Delta E_p' = \rho_\pi \sigma_R,$$

где $\Delta E_p'$ — сдвиг E -пика на осциллополярограммах под влиянием заместителей. Оно позволяет оценить влияние заместителей на легкость электровосстановления тех комплексов, разряд которых в условиях классической полярографии осложнен последующими химическими реакциями первичных продуктов обратимого переноса заряда⁴⁷.

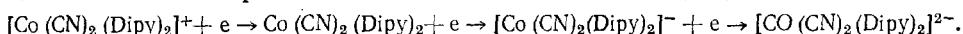
Введение *m*- и *n*-заместителей в бензольное кольцо лиганда в хелатах типа



(где $M = Ni, Zn, Mn$ в степени окисления $2+$, X — растворитель, а $R = n-NH_2, n-OH, m-Cl, m-Br, m-I$) изменяет E_p , но практически не влияет на другие параметры процесса. Чувствительность реакционного центра к влиянию заместителей для комплексов Zn^{2+} несколько меньше, чем для аналогичных хелатов Ni^{2+} и Mn^{2+} . Увеличение ρ_π (ρ_π') для последнего типа хелатов можно объяснить повышением электронной плотности на реакционном центре за счет участия *d*-электронов металлов в системе сопряжения. Для Zn^{2+} вследствие особенностей электронной структуры возможность ρ_π — d_π -связывания выражена слабее, чем у переходных *d*-элементов, что и отражается на чувствительности реакционного центра к влиянию заместителей⁴⁷.

8. Комплексы металлов с 2,2'-дипиридилом и 2,2',2''-трипиридилом в электрохимических реакциях

Обширные исследования полярографического поведения хелатов типичных переходных металлов осуществили японские исследователи. Ранние публикации их и других авторов обсуждены в обзоре²³. Среди последних работ по полярографии бис-комплексов следует указать на работы по изучению хелатов кобальта (II) и марганца (II) с 2'-хинолил-2,6-пиридином⁴⁸, дициано-бис-пиридильных комплексов кобальта (III)⁴⁹, дихлор-бис-пиридильных комплексов хрома (III)⁵⁰, гексахлоридных комплексоввольфрама (V) и (IV) с Dipy в ацетонитриле⁵¹. При восстановлении на р. к. э. разнолигандного комплекса $[Co(CN)_2(Dipy)_2]^+$ в диметилсульфоксиде⁴⁸ наблюдаются три диффузионные волны. Каждая из них соответствует переносу одного электрона, как и в случае цианидных и дипиридильных комплексов кобальта (III):



На заключительной стадии процесса частично выделяется металлический кобальт, так как последний комплекс в условиях опыта неустойчив. Осциллополярографически подтверждено образование частицы с центральным атомом в нулевой степени окисления.

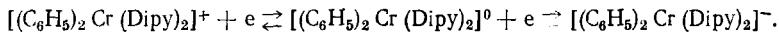
В присутствии воды одноэлектронное восстановление сопровождается быстрым диспропорционированием лиганда и реакцией замещения молекулами воды, что приводит к образованию эквимолярной смеси

$[\text{Co}(\text{CN})_4(\text{Dipy})_2]^{2-}$ и $[\text{Co}(\text{Dipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Полярографические характеристики дипиридильных комплексов в ДМФА можно найти для рутения (III) в⁵⁷ и для осмия (IV) и железа — в⁵². Хелаты с этим типом лигандов явились объектом исследования электрогенерированной люминесценции⁵³. Ее интенсивность зависит от устойчивости промежуточных частиц, определяемой в свою очередь природой лиганда.

В рассмотренных выше электрохимических работах металл в исходном деполяризаторе имел обычную степень окисления, равную двум или трем. Частицы с низкой степенью окисления центрального атома возникали на электроде в процессе электровосстановления; в некоторых случаях их удалось идентифицировать по спектрам. Например, в случае восстановления дипиридильных комплексов кобальта (II) на серебряном электроде в пропиленкарбонате получены абсорбционные спектры электрохимически генерированных неустойчивых частиц⁵⁴.

В последнее время вновь наблюдается повышенный интерес к изучению электродных реакций комплексов металлов в низкой степени окисления и к выявлению факторов, стабилизирующих эти комплексы. Методами циклической осциллополярографии на платиновом электроде в ацетонитриле изучено обратимое одноэлектронное восстановление разнолигандных нитрозильно-дипиридильных комплексов рутения общей формулы $[\text{Ru}(\text{Dipy})_2(\text{NO})\text{X}]^{3+}$, где $\text{X}=\text{Cl}^-$, N_3^- , NO_2^- , NH_3 , Ру и ацетонитрил⁵⁵. С помощью ЭПР- и ИК-спектроскопии доказано, что перенесенный электрон локализован на нитрозильной группе.

Используя те же методы, что и в⁵⁵, и кроме того кулонометрию, авторы⁵⁶ показали, что две последовательные одноэлектронные стадии разряда бис-фенил-бис-дипиридилихрома (III) в ацетонитриле и диметилсульфоксиде протекают при $E_{1/2}=-1,21$ и $-1,64$ в (относительно насыщенного каломельного электрода) независимо от природы растворителя и материала электрода по схеме:



Большая степень сольватации деполяризатора в диметилсульфоксиде по сравнению с наблюдавшейся в ацетонитриле отражается на коэффициенте диффузии: $2,0 \cdot 10^{-6}$ и $1,5 \cdot 10^{-5}$ см²/сек соответственно.

Недавно опубликована серия работ⁵⁷⁻⁶², посвященных изучению полярографических свойств комплексов переходных металлов с различной (от 2+ до 1—) степенью окисления центрального атома в исходном деполяризаторе, а также изучению кинетики переноса электрона в соответствующих окислительно-восстановительных парах типа $[\text{M}(\text{Dipy})_n]^{n+}/[\text{M}(\text{Dipy})_{n-1}]^{(n-1)+}$, возникающих на электроде. Сравнивали $E_{1/2}$ первых обратимых одноэлектронных стадий восстановления Dipy, 4- и 5-метил-2,2'-дипиридила и соответствующих их комплексов с железом (II), рутением (II) и осмием (II)⁵⁷ в ДМФА. Если полагать, что при восстановлении хелата затрагивается лишь координированный лиганд, то должна существовать линейная зависимость между сродством комплекса к электрону и сродством к электрону свободного лиганда в серии хелатов одного и того же металла. Такая зависимость экспериментально найдена для комплексов железа, рутения и осмия с этим типом лигандов:

$$E_{1/2,\text{c}}^{\text{red}} = E_{1/2,\text{L}}^{\text{red}} + C,$$

где индексы с и L относятся к $E_{1/2}$ комплекса и свободного лиганда, а C — постоянная. Поскольку $E_{1/2}$ комплексов M в одном и том же состоянии окисления с каким-либо одним L изменяется не более чем на 80 мв при изменении M в ряду железо — рутений — осмий, то переход элек-

трана осуществляется на молекулярную орбиталь (MO), имеющую π^* -лигандный характер.

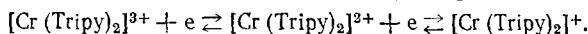
Методами полярографии и циклической вольтамперометрии авторы⁵⁸ изучили *трис*-комплексы хрома (I), хрома (0), ванадия (0), титана (0) и молибдена (0) в ДМФА и тетрагидрофуране. На полярограммах указанных комплексов наблюдаются многоступенчатые волны как в катодной, так и в анодной областях потенциалов, соответствующие постадийному переносу электронов. Определены потенциалы полуволны обратимых окислительно-восстановительных систем, возникающих на электроде. Выведено эмпирическое правило для оценки характера орбитали, которую занимает электрон, перенесенный в электрохимической реакции, по сдвигу $E_{\frac{1}{2}}$ комплекса при введении метила в молекулу Dipy. Так, в восстановленной форме редокс-пар $\text{VL}_3^-/\text{VL}_3^{2-}$, $\text{CrL}_3/\text{CrL}_3^-$, $\text{CrL}_3^-/\text{CrL}_3^{2-}$ и $\text{CrL}_3^{2-}/\text{CrL}_3^{3-}$, где $\text{L}=\text{Dipy}$, перенесенный электрон занимает разрыхляющую орбиталь лиганда. В соответствующих комплексах $\text{VL}_3^{2+}/\text{VL}_3^+$ и VL_3^+/VL_3 он занимает t_{2g} -орбиталь, имеющую металлический характер. Различие в энергетических уровнях орбиталей комплексов качественно обсуждено на основе сдвига их $E_{\frac{1}{2}}$ по отношению к $E_{\frac{1}{2}}$ свободных лигандов. В ряду *трис*-комплексов $\text{V}(\text{Dipy})_3^-$, $\text{Cr}(\text{Dipy})_3$ и $\text{Fe}(\text{Dipy})_3^{2+}$ энергия низшей вакантной молекулярной π^* -орбитали повышается⁵⁸.

Методом двойного гальваностатического импульса определены значения k_s для *трис*-дипиридильных комплексов хрома⁵⁹ на р. к. э. и аналогичных хелатов железа, рутения, осмия, хрома, титана, ванадия и молибдена⁵⁸ на платиновом электроде в ДМФА. В ряду этих комплексов значение k_s не зависит (или мало зависит) ни от окислительно-восстановительного потенциала соответствующей редокс-пары, меняющегося в пределах от +1,03 до —1,54 в, ни от степени окисления центрального атома в окисленной форме комплекса, ни от природы растворителя, ни от типа электрода. Это указывает на то, что скорость переноса заряда при восстановлении комплексов в основном определяется электронной конфигурацией реагирующих частиц. Для частиц, у которых перенесенный электрон локализован на MO , имеющей лигандный π^* -характер, значения k_s лежат в пределах от 0,1 до 0,3 см/сек. Для комплексов, при восстановлении которых электрон переносится на MO , имеющую металлический t_{2g} характер, величины k_s находятся в пределах 0,8—1,3 см/сек. Значение k_s для системы Dipy/Dipy практически совпадает с k_s для первой группы изученных комплексов ($\sim 0,15$ см/сек). Исходя из этого факта, авторы⁵⁸ полагают, что вклад энергии реорганизации растворителя* в изменение k_s не так велик, как это можно было бы предполагать. Следует отметить, что значения k_s для систем $[\text{Fe}(\text{Dipy})_3]^{2+}/[\text{Fe}(\text{Dipy})_3^+]$, $[\text{Fe}(\text{Dipy})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{Dipy})_3]^{2+}$ и $[\text{Cr}(\text{Dipy})_3]^+/[Cr(\text{Dipy})_3]^\circ$ близки к величине k_s для редокс-системы Dipy/Dipy⁵⁸. Это различие объясняется тем, что при окислении частицы $[\text{Fe}(\text{Dipy})_3]^+$ электрон покидает лигандную π^* -орбиталь, а при восстановлении соответствующей частицы $[\text{Fe}(\text{Dipy})_3]^{2+}$ электрон переходит на металлическую t_{2g} -орбиталь.

Сведения об образовании дипиридильных комплексов с металлом в низком состоянии окисления можно найти для V^0 в⁶¹ для Co^{1+} — в⁶³, для рутения в разнолигандных нитрозоареновых комплексах с Dipy в⁶⁴, а также для марганца и хрома в комплексах с некоторыми ароматическими тридентатными лигандами⁶⁵.

* В реакциях комплексов различают процессы с реорганизацией внутренней и внешней координационной сфер. К последней относится и реорганизация растворителя, в котором растворен комплекс.

Общая схема восстановления *bis*-комплексов металлов с трипиридилом (Tripy) подобна приведенным выше схемам разряда со ступенчатым обратимым переносом электронов, например для хелатов Cr^{3+} ⁶⁵:



Хелаты Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Eu^{3+} с Tripy в ацетонитриле изучали с помощью различных вариантов полярографического метода⁶⁶. Обратимый перенос электронов наблюдается для первых двух стадий восстановления комплексов марганца и кобальта, но анионов типа $[\text{Co}(\text{Tripy})_2]^-$ не обнаружено. При восстановлении комплекса $[\text{Eu}(\text{Tripy})_2]^{3+}$ сначала образуется $[\text{Eu}(\text{Tripy})_2]^{2+}$. Эта частица далее реагирует на электроде с потреблением двух электронов и образованием $\text{Eu}(0)$. Стандартная константа скорости этой стадии составляет $6,7 \cdot 10^{-4} \text{ см/сек}$, что указывает на ее явно необратимый характер. Последующие волны при крайне отрицательных потенциалах обусловлены восстановлением частиц Tripy. В работе⁶⁶ сделан вывод о том, что *d*-элементы в степени окисления (0) проявляют большую тенденцию к комплексообразованию, чем *f*-элементы.

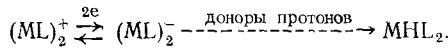
Другой гетероциклический лиганд — 1,10-фенантролин, так же как и Dipy, способен стабилизировать низкие степени окисления металлов переходной группы⁶⁷. Электрохимические реакции этих комплексов напоминают процессы с участием дипиридильных аналогов^{67, 68}. Высказано предположение⁶⁹, что существенное участие π -связывания металла в низшей степени окисления с лигандом, а также способность фенантролина и его алкилизированных к делокализации заряда на центральном атоме даже при тетраэдрическом окружении (в *bis*-комплексах) являются факторами, стабилизирующими промежуточные электродные продукты. Поляграмммы *трис*-комплекса Fe^{2+} с 4,7-дифенил-1,10-фенантролином содержат шесть одноэлектронных обратимых ступеней, каждая из которых соответствует последовательному изменению степени окисления металла от $2+$ до $4-$, т. е. конечная частица при разряде *трис*-хелата имеет шесть электронов сверх числа, характерного для обычного состояния окисления⁶⁷. Эта величина Δ (в данном случае Δ_6) является максимальной, достигнутой электрохимически для низкоспиновых комплексов металлов.

9. Металлокомплексы фосфинов в реакциях электровосстановления

Комплексы металлов с замещенными фосфинами в качестве одного из лигандов стали интенсивно изучаться электрохимическими методами в последнее время. Интерес к ним обусловлен тем, что они могут являться весьма активными гомогенными катализаторами превращений ненасыщенных органических соединений. Кроме того, подобные комплексы, содержащие центральный атом в низкой степени окисления, могут быть использованы в процессах связывания окиси углерода, а также азота в активную форму.

Применяя в основном классическую полярографию и циклическую вольтамперометрию, группа итальянских исследователей осуществила серию работ по электрохимии координационных соединений этого типа в неводных средах⁷⁰⁻⁷⁵. В атмосфере аргона, в 50%-ной смеси толуола и ацетонитрила, содержащей некоторое количество трифенилфосфина, был изучен *транс*-хлоркарбонил-*bis*-(трифенилфосфин) родий (I) — $\text{RhCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$. Его восстановление протекает с присоединением двух электронов на одной ступени и образованием комплексного аниона

с металлом в формальной степени окисления 1—. Анион реагирует далее с исходным деполяризатором, приводя к частице, в которой родий имеет нулевую степень окисления⁷⁰. Комплексы Rh^+ и Ir^+ с другим π -акцептором-бис-дифенилfosфиноэтаном $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ имеют состав ML_2Cl и на полярограммах также образуют одну двухэлектронную обратимую диффузионную волну в ацетонитриле⁷¹. Добавление воды приводит к исчезновению анодного пика на циклической кривой. В процессе электролиза при контролируемом потенциале растворов комплексов наблюдается изменение цвета раствора и выпадение осадков. В ИК-спектрах продуктов электролиза, кроме полос, характерных для L, идентифицированы полосы, отвечающие гидридам родия и ирида. Авторы⁷¹ предлагают следующую схему восстановления на р. к. э. в присутствии доноров протонов:



Данные по окислительно-восстановительному поведению этих соединений сопоставлены с реакционной способностью анионных комплексов с металлом в степени окисления 1— и с конфигурацией d^{10} (см.⁷¹).

В отличие от комплексов родия и ирида⁷¹ соединения кобальта с бис-дифенилфосфиноэтаном с общей формулой CoL_2ClO_4 восстанавливаются с постадийным обратимым переносом двух электронов⁷². Продукт электролиза при контролируемом E на предельном токе первой волны, выделенный в виде красных кристаллов, идентифицирован как CoL_2 с нулевой степенью окисления центрального атома. При потенциале второй волны на электроде образуется неустойчивая частица $[\text{CoL}_2]^-$, которая реагирует с растворителем и приводит к образованию CoHL_2 . Таким образом, стабилизация низковалентных состояний металлов в реакциях электрохимического восстановления может быть связана с высокой π^* -акцепторной способностью рассматриваемого типа лигандов.

В⁷⁴ обнаружен параллелизм результатов кинетических измерений и полярографических данных при исследовании следующих комплексов Pt^{2+} : транс- $\{\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{Cl}_2\}$, транс- $\{\text{PtL}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{Cl}_2\}$ и транс- $[\text{PtL}_2\text{Cl}_2]$ в 1,2-диметоксиэтане на р. к. э. (L — пиперидин). Легкость восстановления в ряду этих соединений уменьшается, т. е. фосфиновый комплекс разряжается легче, нежели, например, разнолигандный с пиперидином. Авторы полагают, что скорость реакции нуклеофильного замещения S_N^2 фосфинодержащего комплекса чувствительна к изменениям природы входящей группы.

Необратимая двухэлектронная диффузионная волна наблюдается при восстановлении тетракис-(трифенилфосфитного) комплекса Rh^+ на р. к. э. Полагают, что он сильно сольватирован в ацетонитриле⁷⁵. Продукт присоединения двух электронов $[\text{RhL}_4]^-$, где L — трифенилфосфит, идентифицирован после электролиза при контролируемом потенциале. Платиновые комплексы с трифенилфосфином в ДМФА на р. к. э. восстанавливаются с потреблением двух электронов и образованием соответствующих комплексов платины (0)⁷⁶. В присутствии воды продукт двухэлектронного восстановления превращается в гидридный комплекс состава $\text{Pt}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{H}(\text{Cl})$. Сравнение значений E_{η_2} указанного соединения и исходного деполяризатора показывает, что введение во внутреннюю координационную сферу комплекса гидрид-иона резко затрудняет процесс переноса зарядов.

III. АНОДНЫЕ РЕАКЦИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Анодным процессам в электрохимии металлокомплексов с органическими лигандами уделено значительно меньше внимания, чем процессам восстановления. Основная причина этого состоит в том, что в случае р. к. э. доступной является сравнительно ограниченная область потенциалов поляризации. Использование же твердых электродов для этих целей началось практически недавно. В последнее время наблюдается усиление интереса к изучению анодных процессов разнообразных комплексов в органических и смешанных растворителях, в том числе и электроокисления на твердых электродах, особенно для соединений с низким состоянием окисления центрального атома.

При анодном окислении металлокомплексов отрыв электрона может происходить как с орбиталей центрального атома, так и с $M\ddot{O}$, имеющих лигандный характер. Образующиеся продукты обладают различной устойчивостью. Полезную информацию о строении этих частиц получают с помощью ЭПР-спектроскопии. Зависимость потенциалов окисления от потенциалов ионизации часто является линейной. Этот факт подтверждает представление о том, что первичная стадия окисления комплекса состоит в отрыве электрона от высшей заполненной молекулярной орбитали.

Сравнительно недавно проведено первое подробное исследование окислительно-восстановительных свойств дитиокарбаминатов типичных переходных металлов на платиновом электроде в ацетоне в зависимости от природы иона-комплексообразователя и заместителей R, R' в лигандном фрагменте хелата⁷⁷. Судя по полученным данным, большинство реакций электронного переноса протекает быстро. Продукты одноэлектронного окисления многих дитиокарбаминатов в ацетоне имеют сравнительно небольшие времена жизни (определенны по результатам циклической вольтамперометрии). Природа заместителей R и R' влияет на легкость окисления ДТК металлов. Однако простой корреляции $E_{1/2}^{\text{ox}}$ с суммой констант заместителей по Тафту не найдено. По мнению авторов⁷⁷, это связано со стерическими эффектами алкильных групп в реакциях одноэлектронного переноса. В изученном ряду для всех металлов их комплексы с N,N-дициклогексилдитиокарбаминатом окисляются легче, а хелаты с N,N-дibenзилдитиокарбаминатом —最难的. Производные диэтилдитиокарбамиата занимают промежуточное положение. Для процессов восстановления тех же соединений наблюдается обратная закономерность. В ряду изученных ДТК металлов величины $E_{1/2} = E_{1/2}^{\text{ox}} - E_{1/2}^{\text{red}}$ существенно зависят от природы металла:

M	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
$E_{1/2,\text{o}}$	2,58	0,48	0,92	2,02	2,34	1,07

Это указывает на преимущественно металлический характер $M\ddot{O}$, на которой локализован электрон, переносимый в электрохимическом акте.

Не менее подробно изучено окисление диэтилдитиокарбамиата Ni^{2+} на платиновом электроде в ацетонитрил⁷⁸. Как и соответствующие хелаты меди и железа^{79, 80}, соединения Ni^{2+} сравнительно легко окисляются электрохимически, и это может быть положено в основу синтеза дитиокарбаминатов металлов с высокой степенью окисления центрального атома. Первой стадией окисления ДТК Ni^{2+} является обратимый отрыв одного электрона. Кулонометрические измерения на предельном токе одноэлектронного окисления дают значения $n=1, 3$. В присутствии $(C_2H_5)_4NBF_4$ электролиз при контролируемом потенциале приводит к

двум продуктам: $\text{Ni}^{4+}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2]_3\text{BF}_4$ с формальной степенью окисления металла 4+ и $\text{Ni}^{2+}(\text{BF}_4)_2$ со степенью окисления 2+. Хелаты Ni^{4+} выделены и идентифицированы.

В анодных реакциях комплексов хрома, молибдена и вольфрама состава $\text{L}_2\text{M}(\text{CO})_2$, где L — *бис*- (дифенилfosфино) метан, ступенчатый отрыв двух электронов сопровождается изомеризацией *цикло*-катиона комплекса в *транс*-катион; *транс*-изомеры комплексов с этим L легче окисляются, чем подобные комплексы с *бис*- (дифенилfosфино) этаном⁸¹. Авторы работ^{82, 83}, используя циклическую вольтамперометрию, электролиз при контролируемом потенциале и метод ЭПР, изучили окисление на платиновом электроде хелатов Co^{3+} и Rh^{3+} с производными диметилглиоксима и салицилиденанилина в ацетонитриле, хлористом метилене и смеси последнего с толуолом. Фоном служил 0,1 M раствор $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBF}_4$.

При одноэлектронном обратимом окислении хелатов типа $\text{RCO}_2\text{L}_2\text{Py}$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$; L — дианион *бис*-диметилглиоксимата), RCO_2^+ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7, \text{н-}\text{C}_4\text{H}_9$, L — дианион *бис*- (салицилиденато) этилендиамина), а также RRhLPy ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{н-}\text{C}_3\text{H}_7, \text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7$, L — дианион *бис*- (салицилиденато) этилендиамина) были обнаружены неизвестные ранее комплексы с формально четырехвалентными кобальтом и родием, в которых сохраняется σ -связь металла — углерод. Время жизни этих частиц оценивается нескользкими минутами. Стабильность комплексных частиц с металлом в степени окисления 4+ и легкость окисления исходных хелатов возрастают с изменением R в ряду соединений $\text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{н-}\text{C}_3\text{H}_7 < \text{н-}\text{C}_4\text{H}_9 < \text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7$. На основании этих данных полагают, что отрыв электрона при окислении на электроде осуществляется от центрального атома или от радикала R, а не от хелатирующего лиганда. Продукт окисления комплексов является аналогом карбокатиона R^{+} ⁸².

Довольно интересно сопоставить потенциалы окисления комплексов и частоты полос переноса заряда в УФ-спектрах. Такая корреляция была проведена для *трис*-дипиридильных комплексов железа, осмия, рутения, кобальта и хрома со степенью окисления металла, равной 2+⁸³. Известно, что минимальная энергия, соответствующая частоте полосы переноса заряда, может быть представлена как разность $v = I_c - A_L^c$, где I_c — вертикальный потенциал ионизации t_{2g} -орбитали в металлокомплексе, A_L^c — сродство к электрону самой низкой антисвязывающей π^* -орбитали в координированном лиганде. Предполагают, что при окислении комплекса электрон покидает t_{2g} -орбиталь. Кроме того, считают, что существует линейная зависимость между сродством к электрону координированного лиганда и незакомплексованного органического соединения в ряду хелатов одного и того же металла с различными лигандами, которая выражается следующим соотношением:

$$E_{1/2,c}^{\text{ox}} - E_{1/2,L}^{\text{red}} = v + C,$$

где C — постоянная. Для комплексов $[\text{FeL}_3]^{2+}$, $[\text{RuL}_3]^{2+}$, $[\text{OsL}_3]^{2+}$, $[\text{CrL}_3]^{2+}$ и $[\text{CoL}_3]^+$ простой корреляции между $E_{1/2,c}$ и v не наблюдается⁸⁴. Однако если использовать не $E_{1/2,c}^{\text{ox}}$, а разность $E_{1/2,c}^{\text{ox}} - E_{1/2,L}^{\text{red}}$ то она линейно коррелирует со значением энергии, соответствующей частоте полосы переноса заряда.

Таким образом, между последней энергетической характеристикой и потенциалом окисления комплексов, исправленным на сродство к электрону π -акцепторного лиганда, существует линейная зависимость. Если в процессе окисления электрон покидает t_{2g} -орбиталь, то значение $E_{1/2}^{\text{ox}}$ для *трис*-комплекса переходного металла с Dipy катодно сдвигается при

введении в лиганд метильной группы в следующем порядке: Dip₂<C₆H₄-Dip₂<C₆H₃-Dip₂. Эмпирическое правило, касающееся влияния замещения на $E_{1/2}$, используют как критерий при установлении конфигурации комплексов переходных металлов с Dip₂ на основе электрохимических данных⁸⁴.

В работе²⁷ приведены сведения об окисляемости хелатов никеля (II) с двухатомными *o*-фенолами и их моно- и дитиоаналогами в ацетоне на платиновом электроде. Эти хелаты по легкости окисления располагаются в следующий ряд: NiS₄>NiO₂S₂>NiO₄. Необратимое одноэлектронное окисление в метиленхлориде комплексов типа Ir(CO)_{XL₂}, где X—анион галогена, L—третичный фосфин, завершается образованием димера со связью металл—металл, в котором иридий имеет степень окисления 2+⁸⁵.

IV. РОЛЬ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА И СТРУКТУРЫ ЛИГАНДА В МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХЕЛАТОВ

Результаты электрохимического изучения координационных соединений *d*-элементов с органическими лигандами в неводных растворителях позволяют высказать общие соображения о влиянии природы центрального атома и лиганда на характер электродных реакций. В зависимости от электронной конфигурации иона-комплексообразователя и типа лиганда хелаты восстанавливаются в одну или в несколько стадий. По характеру первой стадии электрохимические процессы можно условно разделить на две большие группы. Хелаты металлов первой группы типа ВКС разряжаются на р. к. э. обратимо. Для второй группы более характерен замедленный перенос электронов в собственно электрохимической стадии. Условность этого разделения связана с тем обстоятельством, что в ряде случаев, например при повышении концентрации деполяризатора, процесс осложняется адсорбцией последнего на р. к. э. и становится необратимым. Для некоторых ВКС перенос зарядов осложнен последующей химической реакцией дезактивации первичного продукта электронного переноса. Хелаты второй группы восстанавливаются необратимо независимо от времени электролиза в течение регистрации поляризационной кривой.

Из электрохимических реакций первой группы наибольший интерес представляют обратимые одноэлектронные процессы, которые можно рассматривать как реакции чисто электронного переноса. За редким исключением, они характерны для хелатов металлов (в том числе и для ВКС) с незаполненными *d*-оболочками. При постадийном восстановлении с переносом одного электрона на каждой из стадий образуются промежуточные продукты с центральным атомом в формально низком состоянии окисления. Электрохимический процесс в этих случаях можно представить как переход электрона на низшую вакантную MO; $E_{1/2}$ является термодинамической величиной и отражает энергетический уровень этой орбитали комплекса. Реакционный центр, на который осуществляется электронный перенос, делокализован и охватывает группу атомов, имеющих общую вакантную MO, в том числе и атом металла. Активационный барьер при занятии электроном низшей вакантной молекулярной орбитали видимо сравнительно невелик⁸⁶.

В тех случаях, когда наблюдается строгая корреляция потенциала полуволны и $\Sigma\sigma$ -заместителей (по Гаммету или Тафту), то ее нужно рассматривать как следствие различной чувствительности низшей вакантной MO к влиянию заместителей. Отклонения $E_{1/2}$ от полученных из уравнения регрессии могут иметь различные причины: адсорбируемость

компонентов электрохимической реакции на поверхности электрода, влияние последующей химической реакции, например с растворителем или его примесями, и т. д. В этом случае потенциал полуволны утрачивает строгий термодинамический смысл, поскольку он отражает не только энергетический уровень низшей вакантной MO комплекса, но и влияние последующей химической стадии. Вклад адсорбции в электродный процесс, осложняющий корреляционные зависимости, особенно заметен для комплексов с серусодержащими лигандами.

Значения E_{h} , обратимых неосложненных стадий могут быть скоррелированы с данными фотоэлектронной спектроскопии, характеризующими энергию связывания электронов. Такие корреляции позволяют прогнозировать свойства еще не известных комплексов.

Вопрос о состоянии окисления центрального атома в образующихся промежуточных частицах достаточно сложен. Большую пользу могли бы принести квантовохимические расчеты заселенности атомных орбиталей и степени их перекрывания, позволяющие выявить состав орбитали, на которую переходит электрон в собственно электрохимической стадии, и кроме того наиболее вероятное распределение электронной плотности в продукте одноэлектронного переноса. Такие расчеты для некоторых типов координационных соединений проведены. Они показали, например, что молекулярная орбиталь, на которую переходит электрон при восстановлении *трис*- β -дикетонатов рутения (III), имеет лигандный характер. Указанный результат означает, что вклад металлической t_{2g} (или e_g) орбитали намного меньше вклада $\pi(\sigma+\pi)$ -орбиталей лиганда в общую вакантную MO комплекса. Это согласуется со значительным влиянием природы заместителей на степень легкости восстановления²⁴. Однако для большинства координационных соединений металлов с различными донорными атомами квантовохимических данных пока нет.

В продукте одноэлектронного восстановления неспаренный электрон может занимать одну из вакантных d -орбиталей металла, так что состояние окисления металла будет определяться зарядом комплексной частицы. Ее устойчивость в значительной мере будет зависеть от π -акцепторных свойств лиганда. Как известно, π -акцепторные лиганды понижают энергию орбиталей, локализованных преимущественно на центральном атоме, и увеличивают прочность связи метал—лиганд по механизму обратной дативной связи. Этим и объясняется достаточно высокая устойчивость комплексов переходных металлов с низкой степенью окисления центрального атома с Dipy и Tripy, возникающих при электровосстановлении в неводных средах.

Анализ литературных данных показывает, что стабилизация комплексов с металлами в низких степенях окисления зависит от природы лигандов, характера их донорных атомов, количества образующихся циклов, а также от природы металла. Кроме того следует учитывать ароматичность образующихся хелатных циклов. Образование частиц с металлом в степени окисления 1+ при восстановлении *трис*-комплексов Fe^{2+} с алифатическими диниминами типа $\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{R})=\text{N}-\text{CH}_3$, где $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$ ⁸⁶ можно объяснить однотипностью хелатных узлов в этих комплексах и в комплексах с Dipy.

Интересно, что для большой группы хелатов металлов (тио- и бистиосемикарбазоны, дитиокарбаминаты, комплексы с o,o' -диоксиазосоединениями) кажущееся значение стандартной константы скорости переноса электрона лежит в узком интервале значений $1 \cdot 10^{-2} \div 2,5 \cdot 10^{-2}$ см/сек. Вероятной причиной этого может быть подобие переходных состояний в реакции переноса заряда и факторов, определяющих вели-

чину энергетического барьера⁸⁷. В^{61–63} обсуждена зависимость k_s от электронной конфигурации реагирующих частиц. Если в молекулярную орбиталь, на которую переходит электрон, основной вклад дает орбита́ль металла, например t_{2g} , делокализованная по молекуле и участвующая в образовании π -связи $M \rightarrow L$ (в хелатах с Dipy, Tripy^{57, 62}, с упомянутыми дииминами⁸⁶), то при переносе электрона на эту орбиталь изменение геометрии образовавшейся частицы может оказаться незначительным по сравнению с геометрией молекулы исходного деполяризатора. Другими словами, если продукт электролиза отличается от деполяризатора не более, чем на один электрон, то молекулы с металлом в обеих степенях окисления могут иметь приблизительно одинаковую конфигурацию. В этом случае скорость переноса электрона достаточно велика, а энергия активации обратимого процесса наоборот относительно мала. Электрон может переходить на MO, составленную из атомных орбиталей другого типа, например e_g , участвующих в образовании σ -связи $M-L$; при этом перенос электрона приведет к значительным изменениям длин связей $M-L$ и, следовательно, геометрии молекул продукта восстановления. Для такого процесса требуется большая энергия активации, и поэтому скорость переноса заряда будет сравнительно невелика. Вообще величина k_s , определяемая экспериментально с помощью релаксационных электрохимических методов, часто намного меньше значения, рассчитанного теоретически⁶². Кроме упомянутых выше факторов, на величину k_s может влиять область потенциалов, в которой протекает восстановление комплексов, и заряд комплексной частицы. Так, в⁸⁸ сделан вывод о том, что величина формального заряда оказывает существенное влияние на скорость переноса электрона (гетерогенность процесса), причем важную роль может играть реорганизация растворителя. Следует напомнить правило Влчека, согласно которому чем больше локализована орбита́ль, на которую происходит перенос первого электрона, тем отрицательнее будет потенциал восстановления⁸⁹. Это согласуется с данными для дипиридильных комплексов^{62, 90}. Однако пока неизвестно, справедливо ли такое заключение для хелатов металлов с серусодержащими лигандами²⁷.

Замедленный перенос зарядов в собственно электрохимической стадии характерен для координационных соединений кобальта, никеля, меди и некоторых других металлов с тио- и селеносемикарбазонами, образованных без замещения атомов водорода (вторая группа комплексов). Они имеют строение хелатов, но в их структуре отсутствуют типичные для ВКС циклические (pd) π -системы, которые обеспечивают делокализацию электронов через d -орбитальный центр. Хелаты этой группы имеют заряд, поэтому в ДМФА и подобных растворителях они сильно сольватированы. Часть координационной емкости металла может быть затрачена на взаимодействие с растворителем, особенно если лиганды обладают полярными группами. Образование сольватной оболочки затрудняет перенос электронов на деполяризатор, т. е. вызывает перенапряжение. Так, при переходе к растворителям с высокими донорными числами и дизелектрической постоянной обратимость восстановления уменьшается³, а $E_{1/2}$ катодно⁹¹ смещается.

Настоящий обзор отражает результаты лишь части исследований координационных соединений металлов и близких к ним объектов с помощью средств современной электрохимии, проводимых в настоящее время^{92–94}. Можно ожидать, что выводы и обобщения, касающиеся электрохимических свойств хелатов металлов со сравнительно простыми по строению органическими лигандами, в дальнейшем окажутся полезными при изучении комплексов с более сложными лигандами, окисли-

тельно-восстановительные реакции которых моделируют биологические функции природных веществ (витаминов, ферментов и т. д.), относящихся к классу координационных соединений. Для многих органических физиологически активных соединений электрохимические процессы, как известно, протекают при достаточно высоких потенциалах, недостижимых в биосистемах. Логично предположить, что физиологическая активность многих из них может быть обусловлена не исходным соединением, а его комплексами с микроэлементами в живых тканях. Редокс-свойства последних могут существенно отличаться от свойств органического соединения, а их окислительно-восстановительные потенциалы обычно значительно ниже и находятся внутри шкалы потенциалов, характерной для живой клетки⁹⁵. Наконец, изучение свойств хелатов позволяет выбрать условия электросинтеза соединений, обладающих ценными свойствами, в том числе каталитической активностью в гомогенных процессах^{96, 97}. Этому должно способствовать развитие исследований реакций хелатов на электродах из материалов различной природы^{98, 100}, более глубокое проникновение в сущность процессов, протекающих с участием координационных соединений, невозможное без дальнейшего всестороннего изучения их структуры различными методами, в том числе и электрохимическими.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Хидридж, в сб. Электрохимия металлов в неводных растворах, перевод под ред. Я. М. Колотыркина, «Мир», М., стр. 156.
2. Г. К. Будников, В. Ф. Торопова, Н. А. Улахович, Ж. общ. химии, 44, 492 (1974).
3. Г. К. Будников, Н. А. Улахович, И. П. Витер, Л. В. Колесникова, Там же, 44, 730 (1974).
4. В. Ф. Торопова, Г. К. Будников, Н. А. Улахович, Там же, 45, 380 (1975).
5. Г. К. Будников, Н. А. Улахович, И. В. Кошурникова, Там же, 46, 1420 (1976).
6. R. M. Golding, K. Lehtonen, B. J. Ralph, J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 2047 (1974).
7. M. Ahmed, R. J. Magee, Analyt. Chim. Acta, 75, 431 (1975).
8. J. Howie, D. Sawyer, Inorg. Chem., 15, 1892 (1976).
9. Th. Riechel, L. De Hayees, D. Sawyer, Там же, 15, 1900 (1976).
10. D. G. Holah, C. N. Murphy, Canad. J. Chem., 49, 2726 (1971).
11. В. Ф. Торопова, Г. К. Будников, Н. А. Улахович, И. П. Витер, Ж. общ. химии, 45, 1359 (1975).
12. Г. К. Будников, Н. А. Улахович, Там же, 46, 1129 (1976).
13. Г. К. Будников, Н. А. Улахович, А. В. Ильясов, В. И. Морозов, Ж. неорг. химии, 21, 473 (1976).
14. A. Bond, A. Casey, J. Thackeray, Inorg. Chem., 12, 887 (1973).
15. J. A. McCleverty, Progress in Inorganic Chemistry, 10, 48 (1968).
16. J. B. Headridge, Electrochemical Techniques for Inorganic Chemists, Acad. Press, London, 1969, p. 67.
17. A. L. Balch, R. H. Holm, F. Rohrscheid, J. Am. Chem. Soc., 87, 2301 (1965).
18. A. L. Balch, R. H. Holm, Там же, 88, 5201 (1966).
19. A. L. Balch, Там же, 91, 1948 (1969).
20. J. G. Dange, Inorg. Chem., 12, 2381 (1973).
21. Th. Mines, W. Guger, Там же, 12, 1189 (1973).
22. J. Martin, J. Takats, Там же, 14, 73 (1975).
23. В. Ф. Торопова, Я. И. Турьян, Г. К. Будников, в сб. Электросинтез и механизм органических реакций, «Наука», М., 1973, стр. 256.
24. G. S. Patterson, R. H. Holm, Inorg. Chem., 11, 2285 (1972).
25. R. F. Handy, R. L. Lintvedt, Там же, 13, 893 (1974).
26. M. Kitamura, K. Yamashita, H. Imai, Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 97 (1976).
27. A. Bond, R. L. Martin, A. F. Masters, J. Electroanalyt. Chem., 72, 187 (1976).
28. A. Hendrickson, J. Hope, R. L. Martin, Inorg. Chem., 15, 1118 (1976).
29. M. Hirota, Sh. Fujisawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 2825 (1975).
30. С. П. Губин, Л. И. Денисович, А. З. Рубежов, ДАН СССР, 169, 103 (1966).
31. G. Costa, A. Puxeddu, E. Reisenhofer, Тезисы XXI Совещания ЦИТЦЕ, Прага, Изд-во ЧСАН, 1970, стр. 5.
32. G. Costa, A. Puxeddu, E. Reisenhofer, Experientia, Suppl., 1971, 18; (Basel — Stuttgart), 1971, 235.

33. B. Higson, E. McKenzie, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 6, 209 (1970).
34. M. Kodama, Y. Fujii, M. Sakurai, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 1728 (1972).
35. G. Costa, G. Mestroni, E. Reisenhofer, Chem. Commun., 1971, 993.
36. G. Costa, G. Mestroni, A. Puxeddu, E. Reisenhofer, J. Chem. Soc., A, 1970, 2870.
37. G. Patterson, R. Holm, Bioinorg. Chem., 4, 257 (1975).
38. B. Ф. Торопова, Г. К. Будников, Ф. А. Амирханова, Ж. общ. химии, 42, 732 (1972).
39. B. Ф. Торопова, Г. К. Будников, Ф. А. Амирханова, Там же, 43, 711 (1973).
40. B. Ф. Торопова, Г. К. Будников, Ф. А. Амирханова, Там же, 44, 169 (1974).
41. B. Ф. Торопова, Г. К. Будников, Ф. А. Амирханова, М. В. Шопрон, Там же, 44, 368 (1974).
42. Г. К. Будников, А. В. Ильясов, В. И. Морозов, Ф. А. Амирханова, Там же, 44, 2524 (1974).
43. B. Ф. Торопова, Г. К. Будников, В. Н. Майстренко, Там же, 42, 1207 (1972).
44. B. Ф. Торопова, Г. К. Будников, В. Н. Майстренко, Там же, 44, 364 (1974).
45. B. Ф. Торопова, Г. К. Будников, В. Н. Майстренко, Е. Н. Мунин, Там же, 44, 832 (1974).
46. Г. К. Будников, А. В. Ильясов, В. И. Морозов, В. Н. Майстренко, Там же, 45, 889 (1975).
47. Г. К. Будников, В. Н. Майстренко, В. Ф. Торопова, Там же, 46, 1589 (1976).
48. R. P. Bonomo, S. Musumeci, E. Rizzarelli, S. Sammartano, J. Electroanalyst. Chem., 56, 435 (1974).
49. N. Maki, Там же, 51, 353 (1974).
50. D. M. Soignet, L. G. Hargis, Inorg. Chem., 12, 877 (1973).
51. H. Hagedorn, R. Iwamoto, J. Kleinberg, J. Electroanalyst. Chem., 46, 307 (1973).
52. A. Misono, Y. Uchida, M. Hidai, T. Yamagishi, H. Kageyama, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 2769 (1973).
53. N. E. Tokel-Takvoryan, R. E. Hemingway, A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., 95, 6582 (1973).
54. Y. Sato, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 2065 (1974).
55. Th. Meyer, J. Am. Chem. Soc., 97, 894 (1975).
56. P. Janietz, R. Böhme, K. Andreas, Z. Chem., 15, 157 (1975).
57. T. Saji, S. Aoyagui, J. Electroanalyst. Chem., 58, 401 (1975).
58. T. Saji, S. Aoyagui, Там же, 63, 31, 405 (1975).
59. T. Saji, S. Aoyagui, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 389 (1974).
60. T. Saji, T. Yamada, S. Aoyagui, Там же, 48, 1641 (1975).
61. T. Saji, S. Aoyagui, Chem. Letters, 1974, 203.
62. T. Saji, T. Yamada, S. Aoyagui, J. Electroanalyst. Chem., 61, 147 (1975).
63. S. K. Dhar, W. E. Kurz, Там же, 53, 325 (1974).
64. W. L. Bowden, W. F. Little, T. J. Meyer, J. Am. Chem. Soc., 97, 6897 (1975).
65. J. M. Rao, M. C. Hughes, D. J. Macero, Inorg. Chim. Acta, 18, 127 (1976).
66. M. Aihara, H. Kishita, S. Misumi, Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 680 (1975).
67. T. Saji, T. Fukai, S. Aoyagui, J. Electroanalyst. Chem., 66, 81 (1975).
68. S. Musumeci, E. Rizzarelli, I. Fragola, S. Sammartano, R. Bonomo, Inorg. Chim. Acta, 7, 660 (1973).
69. G. Arena, R. Bonomo, S. Musumeci, E. Rizzarelli, Z. anorg. allg. Chem., 412, 161 (1975).
70. G. Piuoni, S. Valcher, M. Martelli, J. Electroanalyst. Chem., 40, 63 (1973).
71. G. Pilloni, E. Vecchi, M. Martelli, Там же, 45, 483 (1973).
72. G. Pilloni, M. Martelli, Там же, 47, 89 (1973).
73. G. Pilloni, G. Zotti, M. Martelli, Там же, 50, 295 (1974).
74. M. Martelli, G. Zotti, G. Pilloni, Там же, 58, 421 (1975).
75. G. Pilloni, G. Zotti, M. Martelli, Там же, 62, 397, 424 (1975).
76. И. В. Гаврилова, М. И. Гейльфман, В. М. Киселева, В. В. Разумовский, Ж. неорг. химии, 19, 3045 (1974).
77. R. Chant, A. R. Hendrickson, R. L. Martin, N. M. Rohde, Austral. J. Chem., 26, 2533 (1973).
78. D. Lachenal, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 11, 101 (1975).
79. G. Cauquis, D. Lachenal, J. Electroanalyst. Chem., 46, 41 (1973).
80. G. Cauquis, D. Lachenal, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 9, 1095 (1973).
81. A. M. Bond, R. Colton, J. J. Jackowski, Inorg. Chem., 14, 274 (1975).
82. I. Levitin, A. Sigan, M. Vol'pin, Chem. Commun., 1975, 469.
83. И. Я. Левитин, А. Л. Сиган, М. Е. Вольпин, Новости полярографии 1975 (Тезисы докладов VI Всесоюзн. совещ. по полярографии), «Зинатне», Рига, 1975, стр. 134.
84. T. Saji, S. Aoyagui, J. Electroanalyst. Chem., 60, 1 (1975).
85. J. Věcerník, J. Masek, A. A. Vlček, Chem. Commun., 1975, 736.
86. H. Li Chum, M. Rock, N. Murakami, J. Jordan, T. Rabockai, J. Electroanalyst. Chem., 76, 277 (1977).
87. Ю. М. Каргин, В. З. Кондранина, Н. И. Семахина, Н. М. Каргина, Тезисы V Все- союзн. совещ. по электрохимии, ч. I, М., 1975, стр. 193.

88. T. Kakutani, C. K. White, R. D. Rieke, J. Am. Chem. Soc., 97, 7226 (1976).
89. A. A. Vlček, Proc. Int. Conf. Coord. Chem., 14, 220 (1972).
90. M. Hughes, D. Macero, Inorg. Chem., 15, 2040 (1976).
91. Т. А. Кононова, Т. Л. Резник, И. М. Юрьевская, С. Я. Скачилова, А. В. Савицкий, Ж. общ. химии, 46, 15 (1976).
92. С. Г. Майрановский, Успехи химии, 45, 604 (1976).
93. В. И. Кравцов, Там же, 45, 579 (1976).
94. Л. И. Денисович, С. П. Губин, Там же, 46, 50 (1977).
95. Я. П. Стадынь, С. А. Гиллер, в сб. Электросинтез и биоэлектрохимия, «Наука», М., 1975, стр. 282.
96. G. Zotti, G. Pilloni, M. Bressan, M. Martelli, J. Electroanalyt. Chem., 75, 607 (1977).
97. G. Schiavon, S. Zecchin, G. Pilloni, M. Martelli, J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 115 (1977).
98. A. Addison, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 12, 899 (1976).
99. S. Roffia, M. Ciano, J. Electroanalyt. Chem., 77, 349 (1977).
100. A. Ceccon, M. Gentilomi, A. Romanin, A. Venzo, J. Organometal. Chem., 127, 315 (1977).

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина
Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова КФАН СССР