

УДК 547.1'13 : 547.024

НЕСПАРЕННЫЙ ЭЛЕКТРОН В КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Милаева Е. Р., Рубежов А. З., Прокофьев А. И.,
Охлобыстин О. Ю.*

Изложено современное состояние исследований по комплексным и металлорганическим соединениям, имеющим неспаренный электрон. Рассмотрены парамагнитные комплексы переходных металлов, различающиеся положением свободно-радикального фрагмента в них и характером парамагнитных лигандов. Обсуждена возможность изучения внутримолекулярного переноса электрона в системе металл — лиганд и образования промежуточных свободно-радикальных продуктов в ходе реакций соединений переходных металлов.

Библиография — 201 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1638
II. Комплексы переходных металлов, содержащие парамагнитный центральный атом	1640
III. Заряженные и нейтральные парамагнитные комплексы	1641
IV. Стабильные азотокисные радикалы в комплексах переходных металлов	1653
V. Комплексы переходных металлов с орто-семихиноновыми лигандами	1659
VI. Феноксильные радикалы в комплексах платиновых металлов	1661

I. ВВЕДЕНИЕ

Изучение комплексов переходных металлов, несущих неспаренный электрон, предполагает два взаимосвязанных аспекта. Во-первых, исследование возможности внутримолекулярного переноса электрона в системе металл — лиганд. Во-вторых, выяснение вопроса о том, какие изменения претерпевает свободный радикал, если он координирован в сфере металла. Первый аспект представляет интерес в связи с тем, что должна существовать аналогия между макромолекулярными биологическими системами, ответственными за транспорт электрона, и искусственными моделями, в которых такой транспорт возможен. Решающую роль в транспорте электрона может играть переходный металл, способный существовать в различных степенях окисления. С другой стороны, координация свободного радикала приводит к изменению его основной характеристики — реакционной способности. Кроме того, свободный радикал, несомненно, оказывает влияние на электронную структуру молекулы комплекса.

Решение указанных проблем становится возможным благодаря развитию спектральных методов исследования парамагнитных металлорганических соединений. Эти соединения можно разделить на три основных типа:

1) Парамагнитные соединения, свойства которых обусловлены парамагнетизмом центрального иона металла, т. е. так называемые спин-неспаренные комплексы;

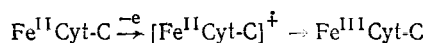
2) заряженные парамагнитные системы — анион-радикалы и катион-радикалы, генерированные путем одноэлектронного восстановления или окисления, и нейтральные радикалы, образующиеся при фотолизе, радиоллизе и при химическом расщеплении связей;

3) комплексы с парамагнитными лигандами.

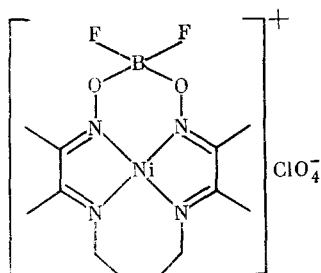
Как и всякая классификация, такое разделение в некоторой степени условное. Строго говоря, существуют два четко различающихся граничных случая — комплексы переходных металлов с нечетным числом элек-

тронов на *d*-уровне и комплексы с неспаренным электроном, расположенным на периферии лиганда и практически неспособным к сверхтонкому взаимодействию с ядром металла. Наиболее интересны соединения, занимающие промежуточное положение. В системах, в которых возможна делокализация электрона по всей молекуле, можно ожидать наличия внутримолекулярного переноса электрона, что и определяет функциональное сходство таких соединений с окислительно-восстановительными коферментами.

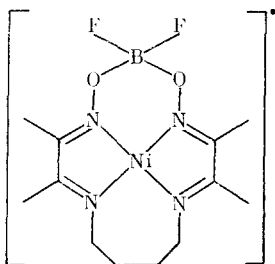
Примером внутримолекулярного переноса электрона является процесс, протекающий в кофакторе НАД (никотинамидадениндинуклеотид). Восстановление катиона НАД⁺ приводит к НАД[•]. Кинетические данные показывают [1], что электрон на начальных стадиях присоединяется к аденину, а затем быстро переносится на никотинамидный участок молекулы, и в спектрах ЭПР появляется сигнал от никотинамидного радикала. Этот механизм по аналогии предложен [2] для биологических систем, содержащих ион переходного металла. Внутримолекулярный перенос электрона был постулирован для цитохрома С, при одноэлектронном окислении которого образуется катион-радикал ферроцитохром С (неспаренный электрон локализован в порфириновом лиганде). Затем внутри молекулы происходит быстрый перенос электрона с участием атома железа, и образуется ферригемопротеин [2]:



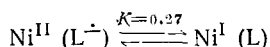
Недавно отмечен интересный случай внутримолекулярного переноса электрона *in vitro* [3]; был получен комплекс Ni(II)



восстановление которого одноэлектронным восстановителем — кобальто-ценом дает продукт одноэлектронного восстановления:



В спектре ЭПР этого продукта в замороженной жидкокристаллической фазе наблюдались два сигнала: первый ($g=2,113$) был отнесен к комплексу, содержащему парамагнитный ион Ni(I), а второй ($g=2,048$) — к анион-радикалу, содержащему Ni(II). Таким образом, имеются два комплекса, в первом из которых неспаренный электрон локализован на центральном ионе никеля, а во втором неспаренный электрон локализован в органическом лиганде. Иными словами, одноэлектронное восстановление комплекса Ni(II) с макроциклическим лигандом приводит к образованию двух экстремальных форм восстановленного продукта, находящихся в равновесии:



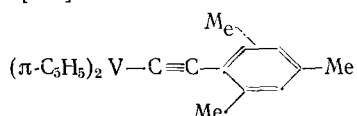
Этот пример является своеобразным случаем электронной туннелирования в растворе и показывает возможность искусственного генерирования металлсодержащих систем, способных осуществлять внутримолекулярный перенос электрона. Поиск и исследование таких систем могут дать ключ к пониманию важнейших каталитических и биохимических процессов, определяющую роль в которых играет переходный металл и его химическое окружение.

II. КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИЕ ПАРАМАГНИТНЫЙ ЦЕНТРАЛЬНЫЙ АТОМ

Первые данные по изучению парамагнитных комплексов переходных металлов методом ЭПР были получены в 1957 г. [4, 5] при исследовании реакций комплексообразования. Метод применим только для соединений, содержащих атом переходного металла с нечетным числом электронов на *d*- или *f*-уровнях. Парамагнетизм комплексов определяется в данном случае свойствами центральных ионов с d^1 -, d^3 -, d^5 -, d^7 -, d^9 -, f^7 -конфигурациями. Исследованию таких комплексов посвящено большое число обзоров и монографий [6—14], поэтому в настоящем обзоре они не рассматриваются. Хотелось бы отметить только, что неспаренный электрон в таких комплексах может взаимодействовать с лигандным окружением. В случае лигандов, содержащих гетероатомы (пиридин, изохинолин, пиразол, имидазол, трифенилфосфин и др.), характерны довольно высокие значения констант сверхтонкого взаимодействия (СТВ) неспаренного электрона с ядрами координирующихся атомов ^{14}N или ^{31}P [15—17].

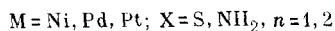
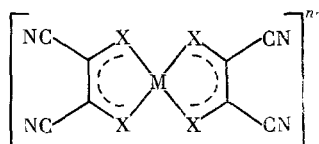
Показано [16], что степень делокализации спиновой плотности по лиганду зависит от геометрии комплекса и возрастает при переходе от октаэдрической структуры к тетраэдрической. Делокализация спиновой плотности может осуществляться как по π -, так и по σ -связям металл — лиганд [18—21]. Для π -комплексов сэндвичевого типа взаимодействие *d*-орбиталей металла с π -системой лиганда приводит к возникновению СТВ с кольцевыми протонами; например, для бис(нафталин)ванадия(0) получено значение $a_{\text{H}} = 3,8 \text{ Э}$ [22, 23].

Возможны и случаи образования σ -органических комплексов, в которых осуществляется передача спиновой плотности по π -типу; например, это имеет место в металлорганическом радикале, содержащем два неспаренных электрона [24]:

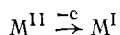


Степень делокализации спиновой плотности в ацетиленовый лиганд существенно выше, чем в π -циклопентадиенильные лиганды.

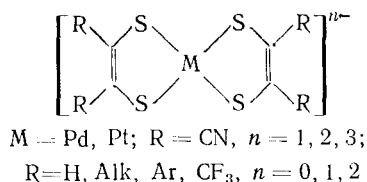
Однако в ряде случаев довольно сложно установить, чем именно обусловлен парамагнетизм молекул комплекса. Изменение степени окисления металла в комплексах, связанное с появлением нечетного числа электронов на *d*-уровне, может быть достигнуто одноэлектронным восстановлением (окислением) соответствующих исходных соединений. Но при этом восстанавливается (окисляется) молекула в целом, и изменение эффективного заряда металла на единицу не является обязательным следствием процесса [25—33]. Так, электрохимическим восстановлением дитиолатных комплексов металлов подгруппы никеля получены соответствующие комплексы (d^9):



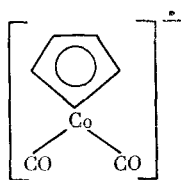
Авторы [25] считают основным процесс одноэлектронного восстановления металла:



Необычная для платины и палладия степень окисления, равная пяти, приписывается им в образующейся при реакции с бромом окисленной форме дитиолоновых комплексов $M(IV)$ [26]:



Анион-радикал дикарбонил (η -циклопентадиенил)кобальта (I), образующийся в результате γ -облучения, авторы [30] называют кобальт-центрированным радикалом:



Работы [31—33] посвящены изучению окисленных форм комплексов кобальта с макроциклическими лигандами, представляющими структурные модели витамина B_{12} . Данные спектроскопии ЭПР позволяют считать парамагнитным центральный ион $Co(II)$.

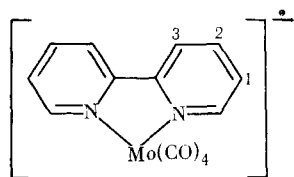
В общем случае на возможность делокализации спиновой плотности по всей молекуле оказывает влияние характер связи металл—лиганд [34—42].

Способность субстратов к электронной «проводимости» зависит не только от природы металла, но и от его лигандного окружения, и является характерным свойством ферментоподобных молекул. В этой связи представляется особенно перспективным исследование комплексов металлов с лигандами, которые способны к легким и обратимым одноэлектронным переходам, лишь частично затрагивающим валентную оболочку металла.

III. ЗАРЯЖЕННЫЕ И НЕЙТРАЛЬНЫЕ ПАРАМАГНИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

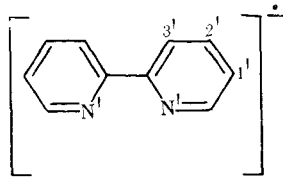
Первые попытки получения и изучения металлорганических анион- и катион-радикалов относятся к 60-м годам. В это время появился цикл работ Десси и сотр. [43—58], в которых описано генерирование заряженных парамагнитных частиц электрохимическим окислением (восстановлением) металлорганических соединений. Изучение АР серии комплексов хрома, молибдена, вольфрама, железа, рутения различными физико-химическими методами позволило авторам этих работ сделать заключения, во-первых, о степени делокализации спиновой плотности методом ЭПР; во-вторых, о распределении заряда (методом ЯМР); в-третьих, о природе градиента электрического поля на ядре атома металла (методом ЯГР) и, в-четвертых, о передаче плотности заряда через атом металла (методом ИК-спектроскопии).

Сравнение измеренных методом ЭПР констант сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядрами 1H , ^{14}N для координированного бипиридила в анион-радикале бипиридилмолибдентетракарбонилла и в анион-радикале свободного лиганда проведено в работе [44]. Величины констант СТВ (a , Э) ароматических протонов меньше в анион-радикале комплекса, в то время как константа СТВ с координирующими гетероатомами ^{14}N возрастает при переходе от свободного лиганда к комплексу. Это позволило сделать вывод о том, что металлоргани-



$$a_{\text{H}}^1 = 3,96; \quad a_{\text{H}}^2 = 0,67$$

$$a_{\text{H}}^3 = 1,2; \quad a_{\text{N}} = 3,96$$

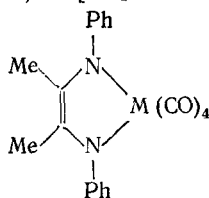


$$a_{\text{H}}^{1'} = 4,96; \quad a_{\text{H}}^{2'} = 0,7$$

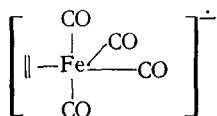
$$a_{\text{H}}^{3'} = 1,4; \quad a_{\text{N}'} = 2,48$$

ческая группировка проявляет акцепторное действие в перераспределении спиновой плотности.

Оценка изменения плотности заряда на атомах органического лиганда по сравнению со свободным лигандом проводилась методом ЯМР по уменьшению величины химического сдвига $\Delta\delta$ ароматических атомов углерода в комплексах Cr, Mo, W [57]:



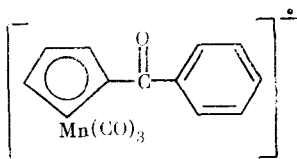
Оказалось, что заряд почти целиком локализован на атоме металла. Данные спектров ЯГР подтверждают факт увеличения электронной плотности на атоме металла при образовании комплекса. На примере олефиновых комплексов железа показано, что спиновая плотность в основном сконцентрирована в лиганде:



Спектры ЯГР дают более низкое значение плотности σ -электронов на ядре атома железа. Это происходит вследствие увеличения s -электронного экранирования, обусловленного π -донированием лиганд \rightarrow металл. Данные электронных спектров поглощения свидетельствуют о том, что электрон занимает π^* -орбиталь, которая является орбиталью лиганда, но большая часть заряда «оттягивается» через металл на карбонильные группы [45].

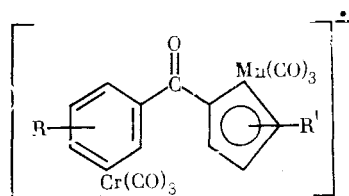
Таким образом в системе L—M—CO координированный лиганд является хорошим спиновым резервуаром, но слабым зарядовым, т. е. в заряженных радикальных системах происходит разделение спина и заряда.

В работах [59—61] исследованы карбонильные комплексы хрома и марганца с лигандами циклопентадиенильного и аренового типа. Восстановлением металлическим калием получен анион-радикал (бензоил-циклопентадиенил) марганецтрикарбонила:



Его спектр ЭПР состоит из шести линий равной интенсивности с $a_{\text{Mn}}^{55} = 7,68$ Э. Каждая компонента этого секстета расщепляется на дублет (2,91 Э) триплетов (1,03 Э), что свидетельствует об участии лиганда в делокализации спиновой плотности.

Электронные эффекты изучены для серии замещенных анион-радикалов, полученных восстановлением нейтральных комплексов металлическим калием в диметоксиэтаноле:

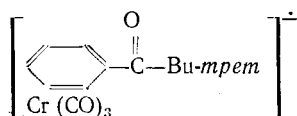


R = H, o-Me, m-Me, n-Me, n-OMe;

R' = H, α-Me, β-Me

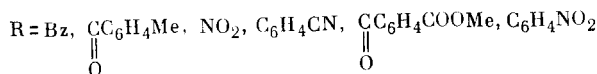
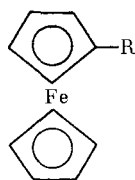
В спектрах ЭПР таких анион-радикалов наблюдаются сигналы, обусловленные СТВ с ядрами ^{55}Mn , ^{53}Cr и с протонами лиганда, причем $a_{^{55}\text{Mn}}$ зависит от положения заместителей R и R'; g-фактор меняется в интервале $1,9989 \div 2,0002$; значение $a_{^{55}\text{Mn}}$ составляет от 1,62 до 5,11 Э; для протонов лиганда значение $a_{n-\text{H}}$ лежит в пределах $1,53 \div 1,65$ Э, а $a_{o-\text{H}}$ — в пределах $0,78 \div 2,70$ Э. Исследование спектров ЭПР свидетельствует о значительной делокализации электронной плотности по всей системе хром — бензоилциклопентадиенил — марганец, которая может быть объяснена лишь с учетом значительного π-перекрывания между орбиталями металла и лигандов, а также π-сопряжения с ароматической системой.

Сравнение с описанным выше анион-радикалом бензоилцимантрена позволяет выяснить основной эффект группы Cr(CO)_3 — делокализация спиновой плотности по всей системе, включая и группировку Mn(CO)_3 . Сделанные выводы согласуются с результатами исследования комплексов методами ПМР- и ИК-спектроскопии [62—69]. На примере аренового комплекса хрома с трет-бутильным заместителем у карбонильной группы [64]

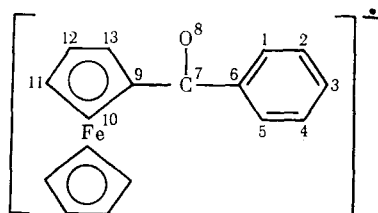


не удалось наблюдать сверхтонкого взаимодействия с ядром ^{53}Cr , как и в случае карбонильных комплексов $(\text{CO})_5\text{MC(R)Ph}$, где M = Cr, Mo, W; R = OMe, Ph, [65].

Большая серия работ посвящена изучению металлоценов, начиная с простейших представителей этого класса соединений — ферроцена [66] и его производных [67—72]:

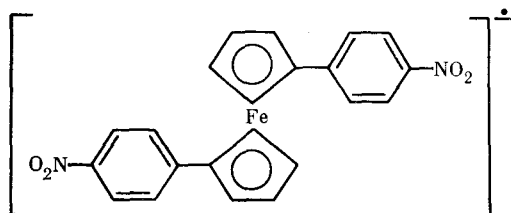


Сопоставление результатов расчета по методу МО Хюккеля с наблюдаемой сверхтонкой структурой спектров ЭПР [68] дает количественную картину распределения спиновой плотности в анион-радикале. В целом ферроценильная группа оказывается дестабилизирующей по сравнению с фенильной группой. В случае наличия в одной молекуле обеих групп степень делокализации спиновой плотности выше в направлении фенильного кольца [69]:



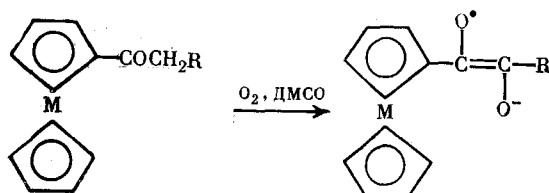
Для фенильной группы получены значения: $a_{\text{H}}^1 = 3,3$; $a_{\text{H}}^5 = 2,91$, $a_{\text{H}}^2 = a_{\text{H}}^4 = 0,89$, $a_{\text{H}}^3 = 4,3$ Э. В ферроценильной группировке делокализация затрагивает только одно цикlopентадиенильное кольцо ($a_{\text{H}}^{10} = a_{\text{H}}^{13} = 0,89$ Э).

В комплексах с *para*-нитрофенильными заместителями вида



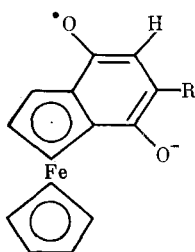
неспаренный электрон почти целиком находится в нитрофенильном фрагменте в силу высокой электроотрицательности нитрогруппы ($a_{\text{N}} = 10$ Э, что близко к значению для анион-радикала нитробензола), а константы СТВ с протонами цикlopентадиенильных колец невелики ($a_{\text{H}} \leq 0,3$ Э) [67].

Стабильные парамагнитные семихиноны ценового ряда образуются при окислении кетонов, содержащих α -метиленовую группу [70, 71]:



$M = \text{Fe, Ru}$; $R = \text{Me, Et, } i\text{-iso-Pr, } i\text{-iso-Bu, Ph}$;

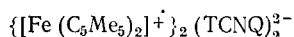
$a_{\text{H}}(\text{кольца}) = 0,57\text{Э}$, $a_{\text{H}}(\text{Me}) = 3,4 \div 4,4\text{Э}$



$R = \text{H, Me, Et, } i\text{-iso-Pr}$; $a_{\text{H}}(\text{кольца}) \sim 0,4\text{Э}$, $a_{\text{H}} = 4,05\text{Э}$,

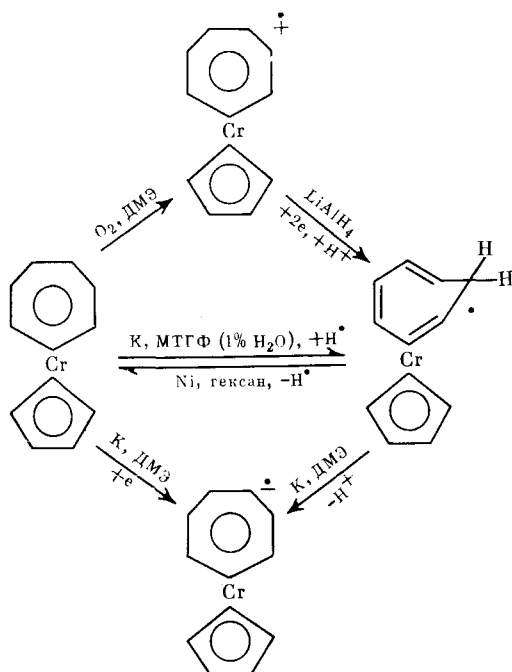
$a_{\text{H}}(\text{Me}) = 3,47\text{Э}$, $a_{\text{H}}(\text{Et}) = 3,54\text{Э}$, $a_{\text{H}}(i\text{-iso-Pr}) = 3,35\text{Э}$

Легкость одноэлектронного окисления ценовых соединений подтверждается образованием парамагнитных солей, где в качестве аниона может выступать анион-радикал органического одноэлектронного акцептора — тетрацианохинодимерта (TCNQ) [73]:



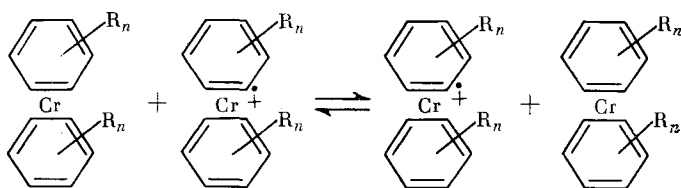
Такие соли в сущности являются металлоорганическими аналогами комплексов с переносом заряда.

Интересный цикл одноэлектронных переходов описан для π -циклогептатриенил- π -циклопентадиенилхрома [74—76]:



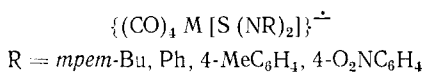
В спектрах ЭПР парамагнитных комплексов хрома наблюдались линии, обусловленные СТВ неспаренного электрона с ядром ^{53}Cr (для анион-радикала $a^{53}\text{Cr}=17,35$ Э, для катион-радикала $a^{53}\text{Cr}=19,0$ Э, для радикала $a^{53}\text{Cr}=19,7$ Э). Изменение $a^{53}\text{Cr}$ наблюдается и для ареновых комплексов хрома [75].

Методами ЭПР и ЯМР ^1H исследован электронный обмен в ареновых π -комплексах хрома и их дейтерированных аналогах; измерены значения констант скорости обмена и изучено влияние на них различных заместителей [77, 78]:

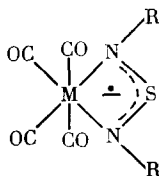


$R_n = \text{Me}, 1,3\text{-Me}_2, 1,3,5\text{-Me}_3, 1,2,4,5\text{-Me}_4$

Парамагнитные комплексы хрома, молибдена и вольфрама образуются и при одноэлектронном восстановлении карбонильных комплексов, содержащих динимиды серы в качестве бидентатных лигандов [79]:



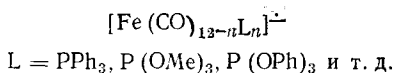
На основании анализа спектров ЭПР и расчетов по методу ЭНДО, а также из сравнения со спектрами анион-радикалов исходных лигандов $[\text{S}(\text{NR}_2)]^{\pm}$ сделан вывод о локализации неспаренного электрона в лиганде:



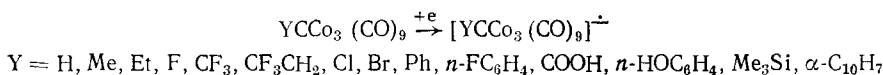
Полученные анион-радикалы достаточно устойчивы; например, период полураспада комплекса хрома составляет 6 мин [79].

Одноэлектронным окислением могут быть получены катионные парамагнитные комплексы хрома, содержащие в качестве лигандов карбены. Эти парамагнитные соединения выделены в виде тетрафторборатов [80].

Появились сообщения об образовании анион-радикалов при электрохимическом восстановлении кластеров. Генерированы анион-радикалы из карбониллов железа, а также из их рутениевых и осмиевых аналогов [81]:

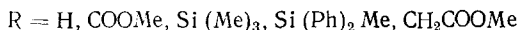
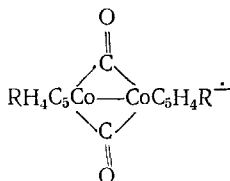


Электрохимическим восстановлением получены анион-радикалы трикобальтуглеродного кластера [82]:

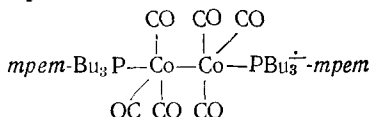


Полученные анион-радикалы относительно стабильны, g -факторы составляют $1,9800 \div 2,0210$. Неспаренный электрон взаимодействует с заместителем Y ($a_{\text{H}} = 10 \text{ Э}$, $a_{\text{F}} = 10,8 \text{ Э}$), а также с тремя эквивалентными ядрами ^{59}Co ($I = 7/2$), что приводит к появлению в спектре ЭПР 22 линий с константой $a^{59}\text{Co} = 34,2 \div 37,1 \text{ Э}$.

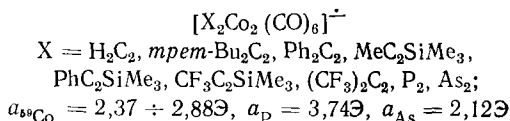
Описано получение биядерных анион-радикалов кобальта [83]:

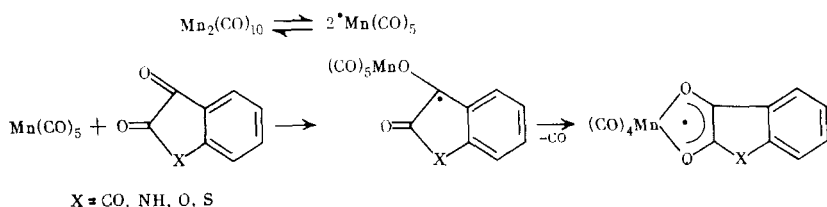


Другой тип комплексов с три(*трет*-бутил)фосфиновыми лигандами имеет следующее строение [84]:

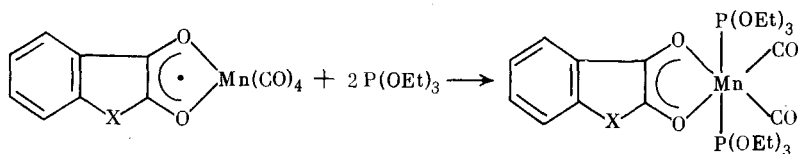


Предполагается [84], что неспаренный электрон занимает σ^* -орбиталь $\text{Co}-\text{Co}$, затрагивая при этом цепочку атома $\text{P}-\text{Co}-\text{Co}-\text{P}$. Равномерное распределение плотности неспаренного электрона на двух атомах Co позволяет рассматривать такой биядерный парамагнитный комплекс либо как соединение с металлами «смешанной» валентности Co^0-Co^+ , либо как соединение формально $+0,5$ -валентного кобальта [83]. По всей вероятности, оба эти предположения носят условный характер и связаны скорее всего с терминологией. Очевидно, в распределении спиновой плотности принимает участие и ближайшее лигандное окружение [85]:

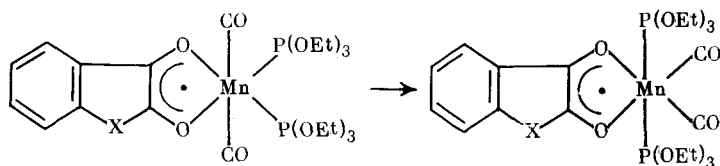




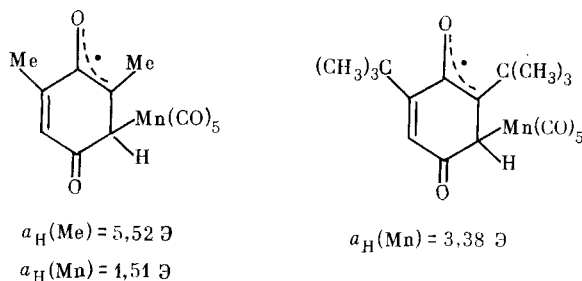
Взаимодействие полученного парамагнитного хелата с фосфинами дает продукты дальнейших превращений, но парамагнетизм молекулы сохраняется, при этом наблюдается дополнительное СТВ с ядрами ^{31}P триэтилфосфиновых лигандов:



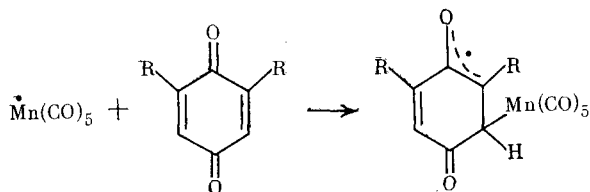
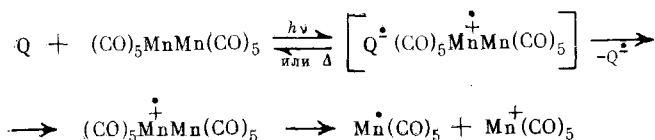
По предположению авторов [89], в парамагнитных комплексах такого типа имеет место *цис-транс*-изомеризация:



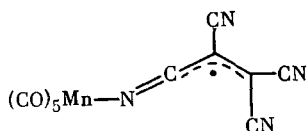
Хелаты подобного типа будут описаны ниже. Взаимодействие с хинонами и α -дикетонами свободных металлцентрированных радикалов, образующихся в результате термического или фотолитического расщепления связи металл — металл в $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, $(\text{Me})_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$, $\text{Me}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$, обстоятельно исследовано методом ЭПР [90]. В качестве ловушки использовались диметилбензохинон, фенантренхинон и др. Различие в структуре используемых хинонов существенно сказывается на характере образующихся парамагнитных продуктов. При использовании *пара*-хинонов образующиеся соединения можно считать σ -металлорганическими радикалами с парамагнитным фрагментом аллильного типа в лиганде:



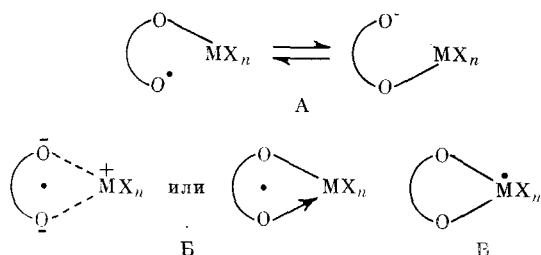
Авторы [90] предлагают следующую схему образования этих парамагнитных частиц:



Аналогичный механизм описывает реакцию $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ с тетрациан-этиленом, в результате которой образуется иминотрицианоаллильный радикал [91]:

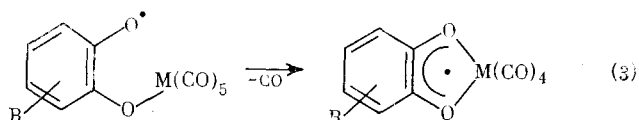
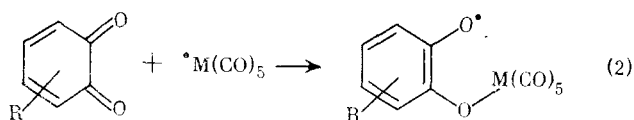
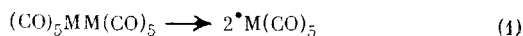


В том случае, когда димеры карбонилы металлов взаимодействуют с *орто*-хинонами, следует рассматривать несколько вероятных структур образующихся продуктов [92]: структуры фенокисьного типа с локализацией металлорганического фрагмента, у одного из атомов кислорода (А), структура семихинонного или хелатного типа (Б) и металлцентрированный радикал (В):



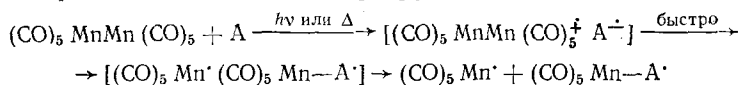
Присоединение фрагмента $\text{M}(\text{CO})_5$, образующегося при диссоциации исходного димера, приводит к структуре (А), устойчивой только при низкой температуре. При незначительном нагревании происходит элиминирование одной СО-группы, и спектры ЭПР указывают на образование структуры (Б), характеризующейся симметричным распределением спиновой плотности и шестикоординированным атомом марганца. Свободные радикалы, отвечающие структуре (Б), для ряда хинонов постулированы в [93].

В целом реакцию биядерных карбонилы металлов с *орто*-хинонами можно представить следующей цепью превращений:

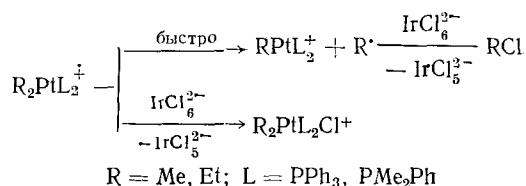


Энергия активации мономолекулярной реакции (3) (17,3 ккал/моль) и константа скорости ($k_{-20^\circ} = 0,07 \text{ с}^{-1}$), а также все спектральные характеристики первичных (2) и вторичных (3) радикалов приведены в работе [92].

Если гомолиз не предшествует образованию продуктов реакции, то можно представить такой путь реакции [94], когда взаимодействие $M_2(CO)_{10}$ с акцептором А происходит на первой стадии за счет одноэлектронного переноса, а затем идет перегруппировка в клетке:

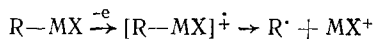


При изучении окислительно-восстановительных процессов в металл-органической химии возникает вопрос о возникновении промежуточно образующихся парамагнитных продуктов и дальнейшем пути их превращений. В работе [95] предложена схема процесса переноса электрона в реакции платиноорганических соединений с σ -связью Pt—C с одноэлектронными акцепторами (гексахлориридеат, тетрацианохинодиметан TCNQ):

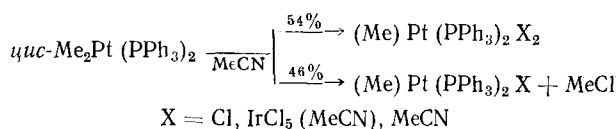


Легкость одноэлектронного окисления падает в ряду: $Et_2Pt(PMe_2Ph)_2 > Me_2Pt(PMe_2Ph)_2 > Et_2Pt(PPh_3)_2 > Me_2Pt(PPh_3)_2$.

При окислении R_2PtL_2 действием TCNQ образуется радикальная пара; анион-радикал TCNQ проявляется в спектрах ЭПР. Дальнейшие превращения следуют после выхода радикалов из клетки. В целом картина идентична распаду металлоорганических соединений непереходных металлов (Mg, Hg, Sn, Pb) [96]:



Особенностью комплексов переходных металлов является их способность к изменению координационного числа при изменении степени окисления. Поэтому возможен и второй путь — переход в соединения четырехвалентной платины; для *цис*-диметил-*бис*(трифенилфосфин) платины эти возможности приблизительно равноценны:

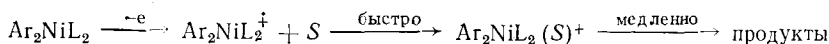


В отличие от предыдущего примера диалкил(бипиридил)железо дает при окислении бромом смесь углеводородов — продуктов диспропорционирования или димеризации радикалов R^{\cdot} [97]:

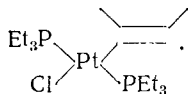


В данном случае координационное число атома железа уменьшается.

Распад арильных соединений никеля протекает с участием координированной молекулы растворителя:



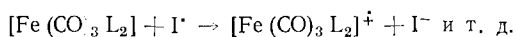
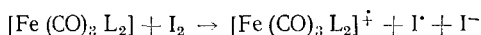
В работе [98] отмечено образование радикала *бис*(триэтилфосфин)(алкен)платинахлорида:



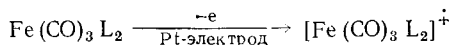
Парамагнитные комплексы палладия π -аллильного типа описаны как промежуточные продукты в реакциях гидрирования нитросоединений, обладающие высокой каталитической активностью [99].

В настоящее время метод ЭПР широко применяется для изучения образующихся парамагнитных комплексов в каталитических процессах [100]. Производные переходных металлов могут выступать как инициаторы радикальных процессов галогенорганических соединений [101]. Во всяком случае очевидно, что большое число превращений в металл-органической химии может протекать через образование свободных радикалов. Рассмотрим еще несколько примеров.

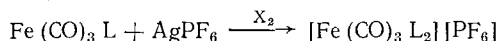
На основании изучения кинетических закономерностей формальной реакции окислительного элиминирования образование катион-радикалов из комплексов железа было постулировано как ее элементарная стадия [102].



Образующиеся катион-радикалы были изучены методом ЭПР-спектроскопии [102]. Прослежено изменение характеристик спектров ЭПР в зависимости от донорных свойств лиганда L, где $\text{L} = \text{PPh}_3$, AsPh_3 , PMePh_2 , $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, $\text{P}(\text{OPh})_3$, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$. Во всех случаях спектр ЭПР свидетельствует о наличии СТВ с двумя эквивалентными ядрами донорного гетероатома (P, As). Для полной идентификации промежуточного продукта катион-радикал был получен встречным синтезом электрохимически:

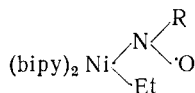


и взаимодействием с солью серебра; в присутствии галогена X реакция идет с образованием диамагнитной соли:



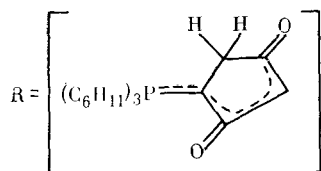
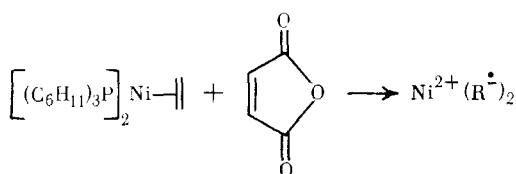
Образующийся парамагнитный катион $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2]^{\dot{+}}$ представляет собой тригональную бипирамиду *транс*-конфигурации.

При изучении механизма альдольной конденсации и окислительно-восстановительных процессов на σ -органических комплексах никеля с помощью метода спиновых ловушек [103] было обнаружено участие свободно-радикальных интермедиатов типа:

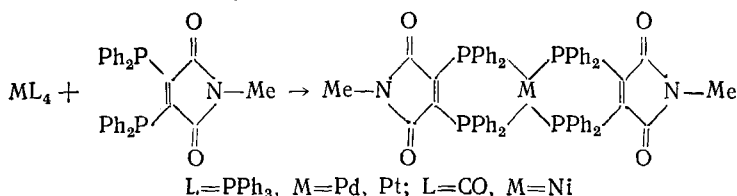


Неожиданным образом протекает взаимодействие *бис*(трициклогексилфосфина)этиленникеля с ангидридом малеиновой кислоты [104]. Предполагается, что в результате межмолекулярного лигандного обмена (замена этилена на ангидрид в сфере металла) происходят дальнейшие превращения с образованием ион-радикальной соли. (См. стр. 1652). Описание полученного соединения как комплекса с анион-радикальным лигандом основано на спектральных данных (ЭПР, УФ). В спектре ЭПР характерный для данного анион-радикала дублет триплетов обусловлен СТВ с ядром ^{31}P ($a_p = 13,1$ Э) и двумя протонами ($a_H = 2,04$ Э). В видимой области в спектре присутствует полоса, характерная для катиона Ni(II) [104].

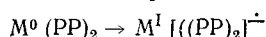
Радикальные комплексы с производными малеиновой кислоты получены и для Pd и Pt [105]. Взаимодействие нульвалентных комплексов Pd, Pt и Ni с дифосфиновыми производными малеинового ангидрида приводит к устойчивому на воздухе диамагнитному комплексу нульвалент-



ного металла только в случае Ni:

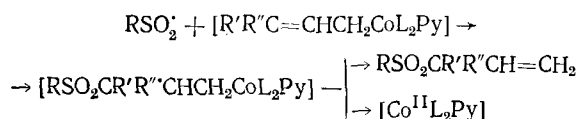


Комплексы Pd и Pt являются парамагнитными продуктами, неустойчивыми на воздухе. Можно считать, что в результате переноса электрона от металла лиганд становится анион-радикалом:

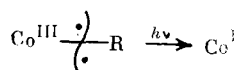


В спектрах ЭПР регистрируются сигналы, обусловленные СТВ с двумя ядрами ^{31}P , N и атомами водорода метильной группы ($a_{\text{P}} = 9,6$ Э, $a_{\text{N}} = 3,0$ Э, $a_{\text{H}}(\text{Me}) = 0,68$ Э). Полученные константы СТВ близки к таковым в парамагнитной соли $\text{PP}^\bullet \text{K}^+$.

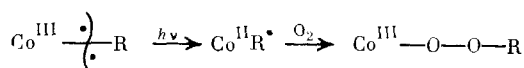
Фотолитическое взаимодействие комплексов кобальта с сульфохлоридом протекает как присоединение активного свободного радикала по двойной связи, вызывая парамагнетизм в лигандной сфере кобальта [106]:



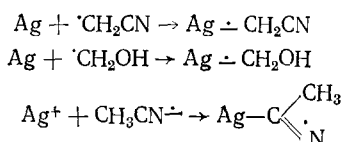
Интересным примером гомолитического расщепления связи металл—лиганд является анаэробный фотолиз производных кобальтоксима, протекающий по схеме [107]:



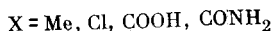
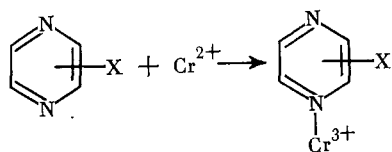
В присутствии кислорода [108] в этой реакции образуются перекиси:



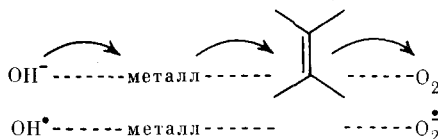
Образование парамагнитных металлоорганических соединений может происходить и в результате взаимодействия со свободным органическим радикалом [109]:



Возможно также восстановление лиганда до парамагнитного с одновременной координацией на металле-восстановителе [110]:



Чрезвычайно интересная работа [111] по изучению органических фотореакций олефинов, катализируемых металлами, затрагивает одновременно несколько важных проблем. Постулируется цепной механизм внутримолекулярного переноса электрона. Донором является гидроксил-ион, конечным акцептором — кислород:



Перенос электрона происходит через цепочку с участием атома переходного металла (Fe). По-видимому, развитие такого типа исследований может прояснить механизм ферментативных реакций окисления.

Итак, известно достаточное число парамагнитных комплексов, магнитные свойства которых определяются либо электронной конфигурацией центрального иона, либо появлением неспаренного электрона в результате окислительно-восстановительного процесса. Нечетное число электронов на d -, f -уровнях центрального иона в первой группе соединений не вносит качественных изменений в характер связи металл — лиганд и структуру комплекса, и, по сути дела, такие соединения мало отличаются от диамагнитных аналогов. Что касается заряженных парамагнитных соединений, то редко удастся получить стабильные радикалы; все измерения ведутся при низких температурах, выделить образующиеся продукты редко представляется возможным.

Однако необходимы, во-первых, относительная простота синтеза; во-вторых, возможность препаративного выделения устойчивых парамагнитных соединений. Развитие химии свободных радикалов дало возможность удовлетворить этим требованиям, что позволило использовать стабильные органические радикалы в качестве лигандов. К настоящему времени в химии комплексных соединений переходных металлов использовались в основном стабильные азотокисные и орто-семихиноновые парамагнитные лиганды. Кроме того, в литературе описано большое число примеров комплексов металлов переменной валентности с окисью азота [112] или ее производными, координированными по связи $\text{N}-\text{O}$ [113—124].

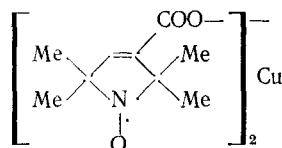
IV. СТАБИЛЬНЫЕ АЗОТОКИСНЫЕ РАДИКАЛЫ В КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Значительный интерес представляет класс азотокисных (нитроксильных) радикалов ввиду их высокой стабильности [125]. Эти радикалы нашли широкое применение в качестве спиновых меток и парамагнитных зондов для исследования молекулярной динамики и структуры жидкости полимерных образований, биологических систем и т. д. [126].

Азотокисные радикалы являются π -электронными радикалами. В алифатических азотокисных радикалах неспаренный электрон локализован практически полностью на фрагменте $\text{N}-\text{O}$; при введении ароматических заместителей ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Ar}$) спиновая плотность на атомах N

и O уменьшается из-за возникновения системы сопряжения, и значительная доля плотности неспаренного электрона приходится на ароматические кольца [127, 128].

В 1966 г. впервые описан синтез медной соли радикала 2,2,5,5-тетраметил-3-карбоксипирролин-1-оксила [129]:



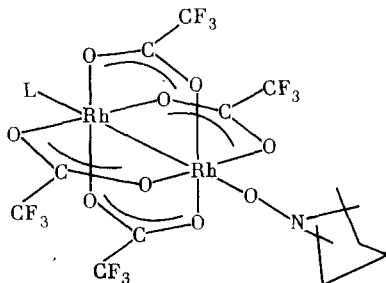
Это соединение выделено в виде устойчивого кристаллического вещества. В твердом виде соль не дает сигнала в спектре ЭПР, в растворе (вода, этанол) регистрируется слабый сигнал.

Таким образом, появилась возможность синтезировать комплексы с заведомо парамагнитными лигандами на основе производных азотокисных радикалов. Нитроксильные радикалы в принципе являются лигандами амбифункциональными, и комплексы на их основе можно разделить на два класса по типу координации лиганд — металл:

1) координация за счет $N-O$ -группы, несущей неспаренный электрон; это приводит к спин-спиновому взаимодействию между нитроксильным фрагментом и ионом металла, если его изотоп парамагнитен;

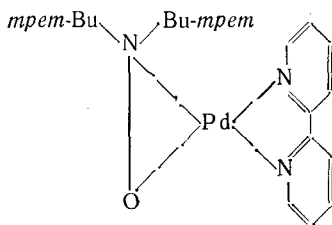
2) координация с другими функциональными группами лиганда, которые имеют более сильную тенденцию к комплексообразованию, чем $N-O$ -группа; при этом возможны обменные взаимодействия радикальных центров между собой и с ионом металла.

Первый случай не представляет собой особого интереса, поскольку в соединениях такого рода возможно исчезновение парамагнетизма; но, например, в спектре ЭПР продукта присоединения азотокисного радикала к димеру трифторацетата родия [130] наблюдается расщепление сигнала за счет взаимодействия с ядром ^{103}Rh ($I=1/2$), $a_{\text{Rh}}=1,7$ Э



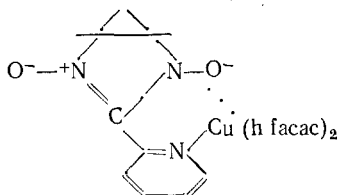
Здесь существует σ -донирование неспаренного электрона нитроксильной группы на d_z^2 -орбиталь родия и обратное взаимодействие d_{xy} -орбитали атома родия с π^* -орбиталью группы NO , несущей неспаренный электрон.

Необычный трехчленный цикл образуется в комплексе палладия с ди-трет-бутилнитроксильным радикалом [131]:



Описаны комплексы и других металлов переменной валентности [131—135]. Проводить резкую границу между первым и вторым типом соединений сложно. Возможны случаи координации по функциональной группе с одновременным взаимодействием иона металла с нитроксильным

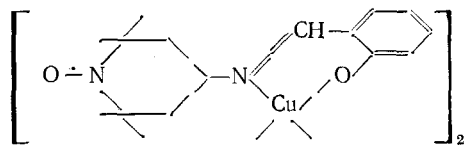
фрагментом, что во многом определяется структурой комплекса. В работах [136—139] показано, как геометрия комплекса влияет на характер связи. Из серии соединений Cu, Mn и V с α -, β - и γ -пиридилнитронилнитроксидом диамагнитным является α -пиридилнитронилнитроксид-бис-гексафторацетилацетонат меди или ванадила:



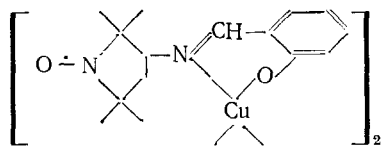
Образование дополнительной координации такого типа объясняется внутримолекулярным процессом переноса электрона с $d_{x^2-y^2}$ -орбитали меди или d_{xy} -орбитали ванадия на $2p\pi$ -орбиталь нитроксидной группы и основано на значениях энергий синглет-триплетного расщепления.

В близких по способу координации соединениях цинка нет прямого взаимодействия с радикальным центром [140]. Более многочисленны примеры комплексов переходных металлов с координацией по функциональным группам заместителей в радикальных лигандах. В основном это производные 2,2,5,5-тетраметилпиперидин-1-оксила, 2,2,5,5-тетраметил- Δ^3 -имидазолин-1-оксила и 2,2,5,5-тетраметилпирролин-1-оксила. Типы комплексов на основе пиперидиноксила приведены в табл. 1.

Магнитные свойства комплексов с парамагнитными лигандами исследовали путем определения магнитной восприимчивости и с помощью метода ЭПР [149, 150]. Магнитная восприимчивость комплекса меди с основанием Шиффа [152]

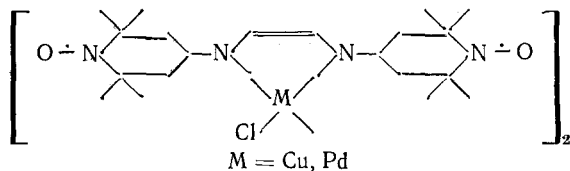


свидетельствует о наличии в молекуле трех неспаренных электронов и равна сумме восприимчивостей трех невзаимодействующих или слабо взаимодействующих спинов. Однако аналогичный комплекс, отличающийся всего лишь на одно метиленовое звено в цикле радикала, оказался диамагнитным в кристаллическом состоянии, что авторы объясняют образованием координационной связи $\text{NO}^\bullet \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ в полимерах кристаллической решетки.

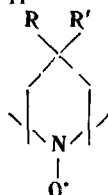


Спектры ЭПР растворов указывают на слабые обменные взаимодействия между радикальными центрами и ионами Cu^{2+} .

Комплексы Ni(II), Pd(II), Zn(II) с 2,2,6,6-тетраметил-4-карбокси-4-аминопиперидин-1-оксидом дают типичные для нитроксильных радикалов триплетные спектры [141], которые существенно не отличаются от спектров свободных радикалов. Изменение температуры тоже не сказывается на характере спектров. В случае комплексов Pd(II) и Cu(II) с бирадикальным лигандом



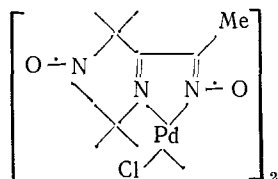
получен спектр ЭПР, характерный для свободных радикалов со слабым обменным взаимодействием радикальных центров: $I < a$, где a — констан-

Комплексы переходных металлов вида ML_nX_m , содержащие иминоксильные фрагменты

R, R'	ML_nHal_m	Ссылки
R=R'=H	CoL_2I_2	[141]
»	$(PdLCl)_2$	[141]
»	$CuLCl_2$	[141]
»	$[Rh(hfacac)_2]L$	[130]
R=H, R'=NH ₂	CoL_2I_2	[141]
»	PdL_2Cl_2	[141]
»	CuL_2Cl_2	[141]
»	NiL_2Hal_2	[142]
»	PtL_2Hal_2	[142]
»	ZnL_2Hal_2	[142]
R=NH ₂ , R'=COOH	CoL_2	[141]
»	$NiL_2 \cdot 2H_2O$	[141]
»	PdL_2	[141]
»	$PtL_2 \cdot 2H_2O$	[141]
»	CuL_2	[141]
»	ZnL_2	[141]
R=H, R'=COOH	ML_2 , где M=Cu, Co, Pd, Pt, Zn,	[142]
R=H, R'= $\begin{array}{c} -N \\ \parallel \\ CH \\ \\ CH \\ \parallel \\ -N \end{array}$	Ni $PdLCl_2$	[141]
»	$(CuLCl)_2$	[141]
R=H, R'= $\begin{array}{c} -N=CH \\ \\ -O-C_6H_4 \end{array}$	CuL_2	[143, 145]
»	FeL_3	[143, 145]
»	CoL_2	[143, 145]
»	NiL_2	[143, 145]
»	ZnL_2	[143, 145]
R=H, R'=O-C $\begin{array}{c} \parallel \\ S \\ \parallel \\ S- \end{array}$	ZnL_2	[146]
»	HgL_2	[146]
»	CoL_2	[146]
»	NiL_2	[146]
R, R'=N-N=C-NH ₂ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad -S$	CoL_2	[144]
»	NiL_2	[144]
»	CuL_2	[144]
»	ZnL_2	[144]
R=H, R'= $\begin{array}{c} -N=C- \end{array}$	$CuL(hfaa)_2$	[147], [148]
R=H, R'= $\begin{array}{c} -NH-C-R^* \\ \parallel \\ O \end{array}$	CuL	[151]
R=Ph, R'=H	$[PdLX]_2$	[151]

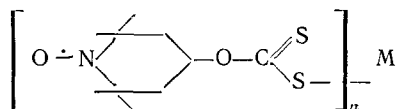
* R_п — остаток порфирина.

та СТВ неспаренного электрона с ядром ^{14}N , равная 15 Э, I — энергия обменного взаимодействия. Обменные взаимодействия в димерных комплексах проявляются спектрально в виде дополнительных линий в спектре ЭПР по сравнению с исходным лигандом. Эти данные позволяют подтвердить структуру димерного комплекса с помощью спиновой метки [153].



Для комплексов Co(II) , Pd(II) с 2,2,6,6-тетраметил-4-аминопиперидин-1-оксидом в спектре ЭПР можно обнаружить квинтиплет, отвечающий условию сильного обмена между радикальными центрами, т. е. $I \gg a$. В аналогичном комплексе Cu(II) неспаренный электрон радикального лиганда взаимодействует с ионом меди, чему соответствует наблюдаемый в спектре ЭПР широкий сигнал [154].

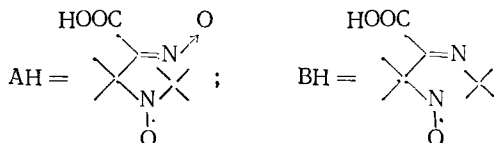
Для комплексов с парамагнитными ксантогенатными лигандами [146]



$\text{M} = \text{Zn(II)}, \text{Hg(II)}, \text{Co(III)}, \text{Ni(II)}$

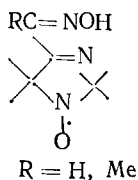
величины g -факторов лежат в пределах 2,0075–2,0089, что мало отличается от g -факторов нитроксильных радикалов. Это объясняется тем, что в данных комплексах ионы металлов слабо взаимодействуют с радикальными центрами. При комнатной температуре в растворах спектры ЭПР характеризуются триплетом ($a_N = 15 \div 16$ Э). Слабый внутримолекулярный спиновый обмен между двумя радикальными центрами проявляется для Zn и Hg (интенсивность бирадикальных компонент составляет $\sim 5\%$ от основного сигнала).

Получены ацетаты переходных металлов [155], содержащие парамагнитные фрагменты типа $\text{CoA}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiA}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuA}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnA}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{PrA}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{EuA}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoB}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuB}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnB}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, PdB_2 .



В спектрах ЭПР комплексов Cu(II) наблюдается широкая одиночная линия с g -фактором, равным усредненному значению g -факторов иона металла и лигандов. В соединениях Cu(II) и Ni(II) существует обменное взаимодействие между парамагнитными центрами; комплексы Zn(II) и Pd(II) дают типичные для бирадикалов квинтиплеты; у ацетатов Pr(III) и Eu(III) отсутствует обменное взаимодействие между парамагнитными центрами, т. е. в спектре ЭПР наблюдается обычный триплет ($a_N = 15,1$ Э) [156, 157].

Хелатные циклы с ионами Cu(II) , Ni(II) , Pd(II) , Co(III) , Zn(II) образует 4-оксиминометил-2,2,5,5-тетраметил- Δ^3 -имидазолин-1-оксид за счет оксимной группировки и донорного атома азота кольца



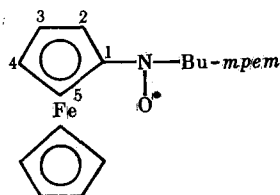
В спектрах ЭПР таких комплексов регистрируется типичный для бирадикалов квинтиплет [158, 159].

Спектры ЭПР для растворов аналогичных комплексов Cu(II), Ni(II), Co(III), Pd(II), (R=Me) [160] в хлороформе не наблюдаются. Это является следствием сильного обменного взаимодействия между ионами металлов и парамагнитными лигандами, которое приводит к сильному уменьшению времени электронной релаксации. Спектры ЭПР хелатов Co(III), Pd(II) представляют собой квинтиплеты.

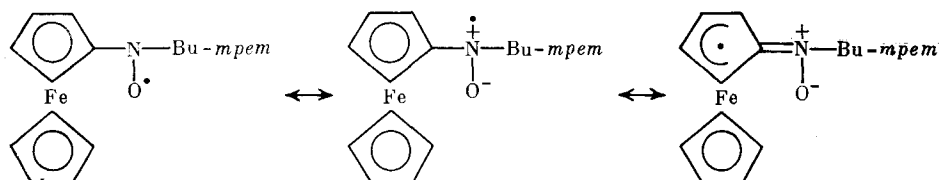
Все перечисленные выше примеры позволяют сделать вывод о том, что в комплексах подобного типа либо присутствует слабое взаимодействие между радикальным центром и ионом металла, либо оно отсутствует вовсе. Это означает, что парамагнитный лиганд практически не вносит изменений в обычные комплексы, будь то ацетаты, ксантогенаты или основания Шиффа, и выступает лишь в качестве парамагнитной метки. Это обусловлено отсутствием цепи сопряжения между радикальным центром и металлом.

Совсем иная картина наблюдается в комплексах, в которых атом металла находится в цепи сопряжения с парамагнитным фрагментом. К сожалению, такие примеры чрезвычайно малочисленны. Однако ясно, что в этих случаях существует взаимодействие неспаренного электрона с орбиталями атома металла.

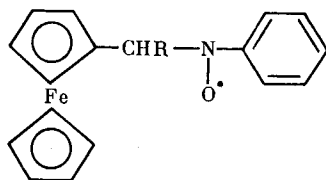
В стабильном нитроксидферроценильном радикале [161] спиновая



плотность на атоме ^{14}N меньше, чем в ди-*трет*-бутилнитроксили ($a_{\text{N}} = 13,3$ Э), а g -фактор ($2,0149 \pm 0,0004$) превышает значение g -факторов для арильных азотокисных радикалов (2,006). Константа СТВ (0,8 Э), соответствующая второму и пятому протонам кольца, в 2,5 раза меньше, чем константа СТВ для соответствующих протонов ($a_{\text{O-H}} \sim 2,0$ Э) в арильном фрагменте фенил-*трет*-бутилнитроксила (ФТН). Авторы работы [161] предлагают следующие мезомерные структуры с учетом сопряжения:



для нитроксидного радикала, отделенного от ферроценового заместителя атомом углерода, получены значения $a_{\text{N}} = 10,9$ Э, $a_{\text{H}} = 2,95$ Э [162]

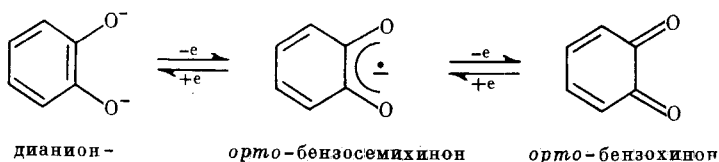


R = MeC₆H₄, Ph, Me

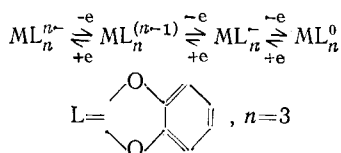
V. КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С *орто*-СЕМИХИНОНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Интерес к дикарбонильным ароматическим соединениям всегда был чрезвычайно высок, начиная с первых работ Михаэлиса [163, 164], постулировавшего образование из хинонов в биохимических реакциях активных форм некоторых ферментов в виде радикальных частиц. В настоящее время накоплен достаточный материал о роли хиноновых производных в окислительно-восстановительных ферментативных процессах [165].

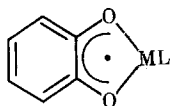
Соединения типа *орто*-хинонов [166] характеризуются образованием редокс-триады:



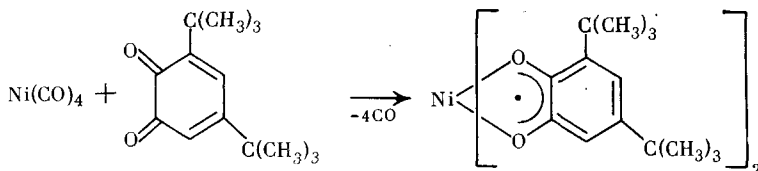
Следовало ожидать, что такую же систему, связанную одноэлектронными переходами, будут образовывать и хелаты переходных металлов



В этой серии возникает комплекс, несущий неспаренный электрон в лиганде.



В 1966 г. появилось сообщение о синтезе никелевого комплекса реакцией тетракарбонила никеля с 3,5-ди-*трет*-бутил-1,2-бензохиноном [167]:

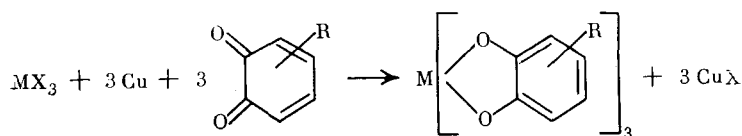


В 1974 г. были получены комплексы Cr, Mo, W на основе *орто*-хлоранила [168—171].

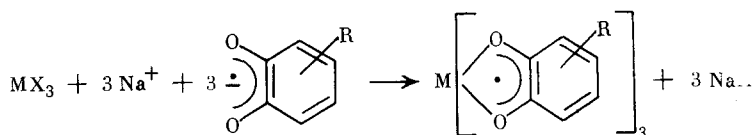
Наибольшее развитие химия комплексов переходных металлов с парамагнитными *орто*-семихиноновыми лигандами получила в работах Разуваева, Абакумова с сотр. [172—177]. Получены комплексы Cu, Ag, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ga, Gd, Pd, Ni с *орто*-хиноновыми фрагментами [173—177].

Методы синтеза комплексов трехвалентных металлов можно объединить в следующие группы.

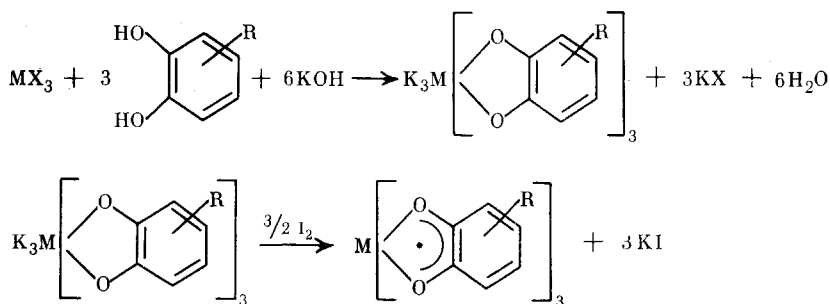
1. Взаимодействие галогенидов металлов и *орто*-хинонов в присутствии металлической меди:



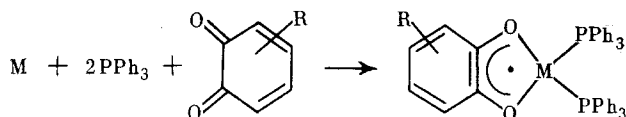
2. Реакция галогенидов переходных металлов с *орто*-семихинолятом натрия или таллия:



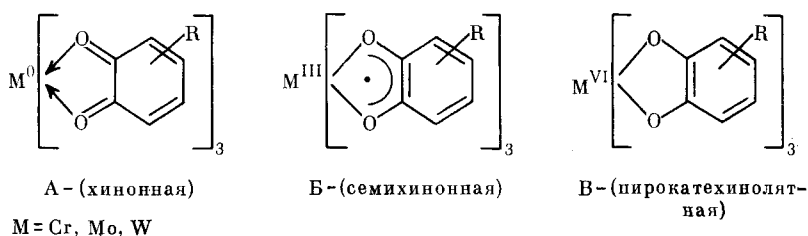
3. Реакция обмена соли переходного металла с дианионом пирокатехина:



4. Монолигандные комплексы Cu, Ag можно получить прямым взаимодействием хинона с металлом в присутствии стабилизирующего лиганда, например, трифенилфосфина [176]:



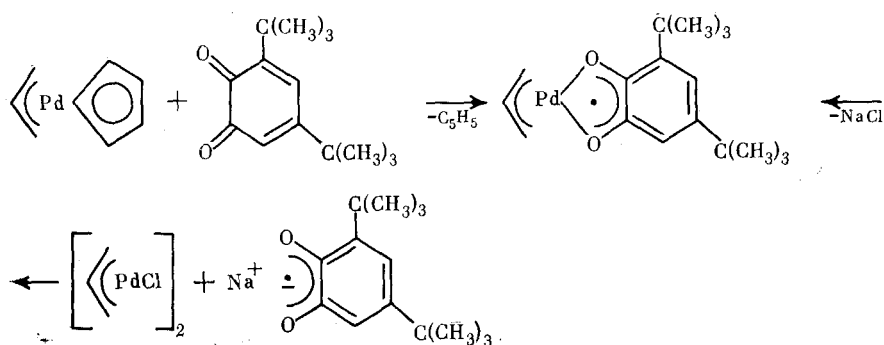
Таким образом, были синтезированы комплексы различных переходных металлов. Из трех возможных типов структур указанных комплексов авторы [176] считают наиболее близкой к реальности структуру Б:



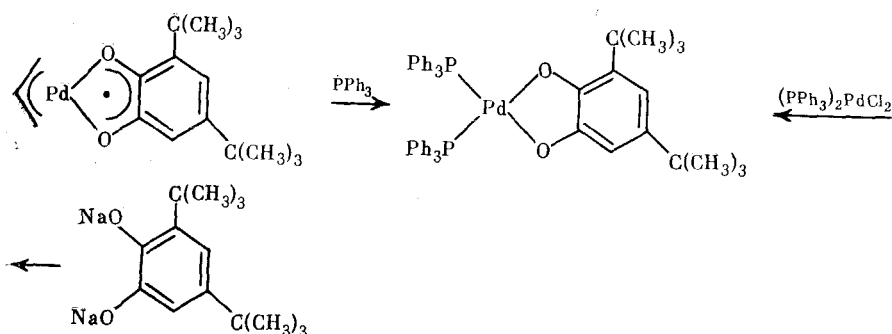
и предлагают для лигандов подобного типа название «квазирадикальные лиганды», подразумевая возможные обменные взаимодействия между парамагнитным фрагментом и ионом металла [176].

В общем случае картина распределения спиновой плотности в парамагнитном комплексе существенно не отличается от таковой в анион-радикале *орто*-семихинона. При наличии в молекуле комплекса стабилизирующих лигандов ΣR_3 , где $\Sigma = P, As$, а $R = Ph, Et, OEt$, наблюдается взаимодействие неспаренного электрона не только с магнитными изотопами иона металла, но и с ядрами $^{31}P, ^{75}As$ стороннего лиганда ($a_p = 12 \div 20 \text{ Э}$) [169].

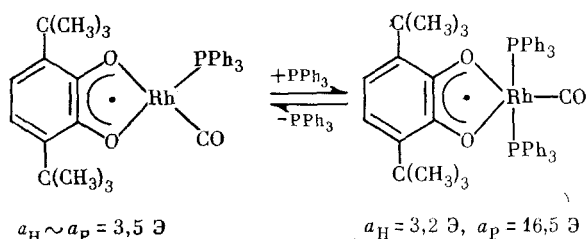
В качестве стороннего лиганда может выступать, например, аллильная группировка:



Однако в этом случае не удалось наблюдать сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с аллильным фрагментом [175, 176] из-за большой ширины линий СТС в спектрах ЭПР. Аллильный комплекс может быть переведен в соответствующее трифенилфосфиновое производное:



На примере плоскоквадратного комплекса родия в работе [177] показана возможность обратимого перехода в комплекс с пятикоординированным атомом родия (тригональная бипирамида)

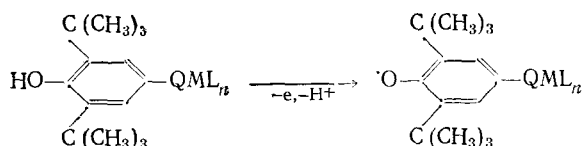


Все полученные парамагнитные комплексы относительно стабильны, устойчивы в присутствии кислорода [178, 179].

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о возможности введения в молекулу комплекса переходного металла орто-семихинолят-ных свободно-радикальных частиц.

VI. ФЕНОКСИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ В КОМПЛЕКСАХ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

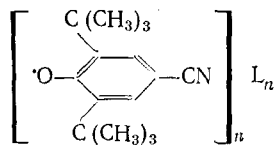
Иной подход к синтезу парамагнитных комплексов был применен при использовании ряда стабильных феноксильных радикалов. Была получена серия комплексов на основе пространственно-затрудненных фенолов, при одноэлектронном окислении которых образуются свободные металлосодержащие феноксильные радикалы [180—186]



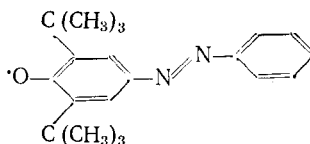
Здесь Q — координирующая группировка, $M = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Ph}$.

По типу связи металл — парамагнитный лиганд полученные соединения можно разделить на несколько групп ($L = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{PPh}_3$, асас, ТГФ, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$).

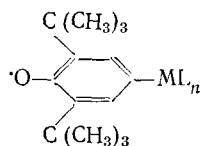
I. n -донорная координация:



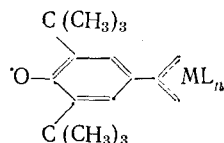
II. σ -связь + n -донорная координация:



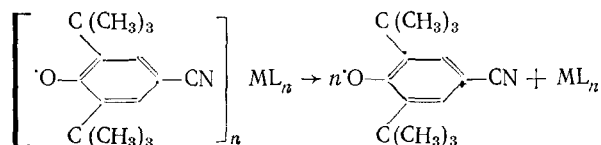
III. σ -связь:



IV. π -связь:



Свободные радикалы группы I оказываются неустойчивыми и диссоциируют с выходом в раствор стабильного нитрилфеноксильного радикала:



Спектры ЭПР комплексов группы II однотипны [180]; наблюдается СТВ, которое можно объяснить взаимодействием неспаренного электрона с *мета*-протонами феноксильного кольца ($a_H = 1$ Э) и с двумя ядрами ^{14}N ($I = 1$, $a = 2$ Э). В то же время радикал, соответствующий исходному лиганду, крайне неустойчив и быстро распадается уже при 20°C с выделением молекулярного азота, дифенохинона, дифенила и продуктов их превращений [187, 188]. Его спектр ЭПР плохо разрешен и практически не дает никакой информации.

Достаточно высокая стабильность азофеноксильных металлорганических радикалов в интервале $-40 \div +40^\circ\text{C}$ означает, что σ -связь металл — углерод, стабилизированная координацией с атомом азота, оказывается достаточно прочной, несмотря на наличие парамагнитного фрагмента в лиганде; т. е. *орто*-металлирование и n -донорная координация (образование металлорганического цикла) существенным образом повышают стабильность свободного органического радикала. Кроме того, при образовании комплексов повышается спиновая проводимость

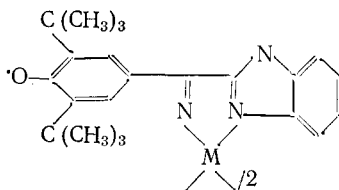
Параметры спектров ЭПР σ -связанных производных феноксильных радикалов (толуол, 25° С) [183]

М	α^* , %	I	a_H , Э	$a_{\text{ар}}$, Э	a_M , Э	g-фактор
Pt	33,7	1/2	1,2	16,0	94,0	2,0079
Pd	22,2	5/2	1,5	18,7	5,15	2,0051

* Естественное содержание магнитного изотопа.

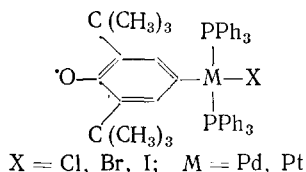
азогруппы, так как в свободном радикале лиганда звено —N=N— является «непроводящим».

Относительно устойчивыми являются и феноксильные радикалы, содержащие гетероциклический фрагмент [186]:

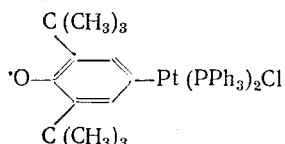


В спектре ЭПР комплекса Pd(II) наблюдается триплет триплетов ($a_H = 1,7$ Э, $a_N = 4,8$ Э, $a_{\text{Pd}} = 24$ Э); для комплекса Pt(II) характерен септиплет ($a_H = 1,7$ Э, $a_N = 3,4$ Э, $a_{\text{Pt}} = 21,5$ Э).

Полученные σ -связанные металлоорганические феноксильные радикалы оказались чрезвычайно стабильными [183]:



Их концентрация не уменьшается при повышении температуры до 100° С, в растворах они устойчивы длительное время, в вакуумированных ампулах хранятся неограниченно долго. Феноксильный радикал, содержащий атом платины, выделен в твердом виде.



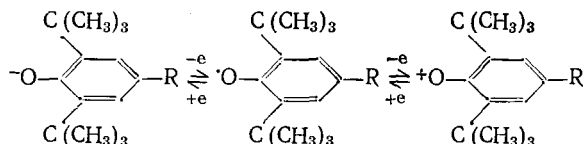
В его ИК-спектре отсутствует полоса, соответствующая колебаниям OH- связи, и появляется полоса валентных колебаний группы $>\text{C=O}$ в области 1640 см^{-1} . Платиносодержащие радикалы более стабильны, чем палладиевые аналоги. В зависимости от природы галогена стабильность радикалов падает в ряду $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. Неспаренный электрон взаимодействует с *мета*-протонами феноксильного кольца, с магнитными изотопами переходного металла, а также с двумя эквивалентными ядрами ^{31}P (табл. 2), что свидетельствует о *транс*-геометрии комплекса. Величины констант СТВ с *мета*-протонами для Pd- и Pt-производных говорят об электроположительном характере металлоорганической группировки. Большие значения констант СТВ с ядрами Pd и Pt и ядрами фосфора трифенилфосфиновых лигандов указывает на существенное участие в распределении спиновой плотности *d*-орбиталей переходного металла и *p*-орбиталей атомов фосфора трифенилфосфина.

Свободные радикалы проявляют двойственную реакционную способность: в реакциях с восстановителями они принимают, а при взаимодей-

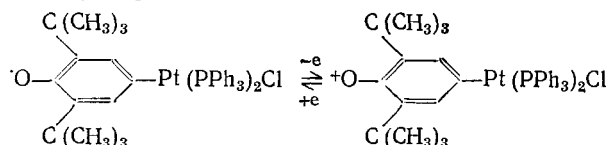
Параметры спектров ЭПР π -аллилпалладийсодержащих
феноксильных радикалов (толуол, 25° С) [184]

X	$a_{\text{H}}^{\text{meta}}$, Э	$a_{\text{H}}^{\text{all}}$, Э	a_{Pd} , Э	g-фактор
Cl	1,8	0,9	12,2	2,0051
Br	1,8	0,9	11,5	2,0057
I	1,8	0,9	10,3	2,0076
PPh_3Cl	1,8	0,9	9,2	2,0052
асас	1,8	0,9	—	2,0043
C_6H_5	1,6	0,8	5,4	2,0038

ствии с окислителями отдают один электрон:

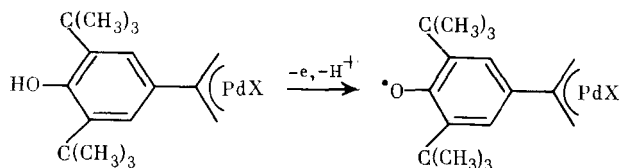


Восстановление феноксильных радикалов до фенолят-ионов — факт достаточно тривиальный, окисление с образованием катиона феноксилья описано только для ограниченного числа органических производных [189, 190]. На примере стабильных σ -связанных производных удалось обнаружить восстановительные свойства металлоорганических радикалов. Платинасодержащий феноксил окисляется хлористым ванадием или тетрацианхинодиметаном до феноксильевого катиона с сохранением связи металл — углерод:



Первоначально в спектрах ЭПР наблюдается наложение двух спектров — исходного феноксильного радикала и анион-радикала $\text{TCNQ}^{\cdot -}$. Со временем сигнал исходного феноксила исчезает, и в спектрах присутствует только сигнал от $\text{TCNQ}^{\cdot -}$. По мере добавления восстановителя сигнал анион-радикала $\text{TCNQ}^{\cdot -}$ постепенно исчезает, и появляется сигнал исходного платинасодержащего феноксильного радикала, что свидетельствует об обратимости реакции.

Фенольные π -аллильные производные использованы для генерирования π -аллилпалладийсодержащих феноксильных радикалов [184]:



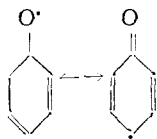
X = Cl, Br, I, PPh_3 , асас, Cp

Спектральные параметры полученных радикалов приведены в табл. 3. Неспаренный электрон взаимодействует с *мета*-протонами феноксильного кольца, с протонами терминальных метиленовых групп аллильного лиганда и с магнитным изотопом палладия ^{105}Pd . В результате последнего взаимодействия по краям основного сигнала появляются спутные линии в ~ 20 раз меньшей интенсивности, чем основной сигнал. Из табл. 3 видно, что при переходе от хлорида к цикlopentadiенильному производному происходит уменьшение ^{105}Pd , причем наибольший эффект

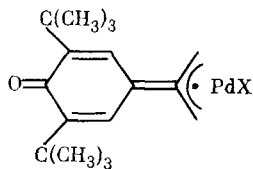
наблюдается для π -циклопентадиенильного лиганда. В плоских квадратных комплексах эта величина монотонно убывает с увеличением объема заместителя у атома палладия (Cl, Br, I, PPh_3). В формально октаэдрическом π -циклопентадиенильном производном наблюдается более резкое уменьшение a_{Pd}^{105} . Если за меру делокализации спиновой плотности принять величину ^{105}Pd , то ее изменение в зависимости от группы X будет отражать влияние π -аллилпалладийсодержащей группировки как заместителя в *para*-положении феноксильного радикала. Электронные характеристики этой группировки как заместителя в ароматическом ядре известны [191].

Для плоских квадратных комплексов наблюдается хорошая линейная зависимость δ_{Pd}^{19} и a_{Pd}^{105} от электроотрицательности лиганда X ($r=0,996$); тангенс угла наклона прямой $\rho=-7,162$ ($\Delta\rho=\pm 1,883$) свидетельствует о большем влиянии лигандов X на распределение спиновой плотности по сравнению с влиянием на распределение электронной плотности. При переходе к формально октаэдрическому π -аллил- π -циклопентадиенилпалладию [186] линейная зависимость несколько ухудшается ($r=0,966$); прямая в еще большей степени наклонена к оси, на которой отложены значения a_{Pd} . Таким образом, в π -циклопентадиенильном производном, в котором вследствие сильного донорного влияния лиганда $\pi\text{-C}_6\text{H}_5$ электронная плотность в положении 2 существенно понижена, спиновая плотность каким-то образом перераспределяется на атом металла.

В обоих случаях обращает на себя внимание симбатность в распределении электронной и спиновой плотностей в изученных соединениях. Как было показано ранее [191], между фенильным ядром и π -аллильным лигандом передача электронных эффектов может происходить только по индуктивному механизму. Возникает вопрос, можно ли считать, что и передача спиновой плотности также происходит по аналогичному механизму. Однако роль индуктивного эффекта в перераспределении электронного заряда, по меньшей мере в феноксильной части молекулы, должна быть существенно меньше роли эффекта сопряжения [187—191]. Необходимо выяснить, каким образом зарядовая плотность неспаренного электрона, которая в феноксильном радикале делокализуется по цепи сопряжения в *para*-положение, перераспределяется затем в π -аллильный фрагмент



и далее на атом палладия (при условии, что дальнейшее сопряжение с центральным атомом углерода π -аллильного лиганда невозможно). Иными словами, не существует резонансной структуры следующего типа:



Ответить на поставленный вопрос позволяет следующее наблюдение: в диамагнитных комплексах сигналы *син*- и *анти*-протонов π -аллильного лиганда наблюдаются в ЯМР-спектре при разных значениях поля вследствие различного экранирования. В спектрах ЭПР соответствующих им свободных радикалов наблюдается картина, свидетельствующая об эквивалентности всех четырех аллильных протонов (квинтуплет, $a_{\text{H}}=1$ Э). Таким образом, *син-анти*-обмен, приводящий к эквивалентности всех протонов в обычных аллильных комплексах и наблюдаемый в шкале времени ЯМР либо при повышении температуры, либо при

ТАБЛИЦА 4

Зависимость $a_{105\text{Pd}}$ от растворителя (20° С) [184]

Растворитель	$a_{105\text{Pd}}, \text{Э}$	Растворитель	$a_{105\text{Pd}}, \text{Э}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	14,6	Диоксан	13,2
$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	13,6	Толуол	13,1

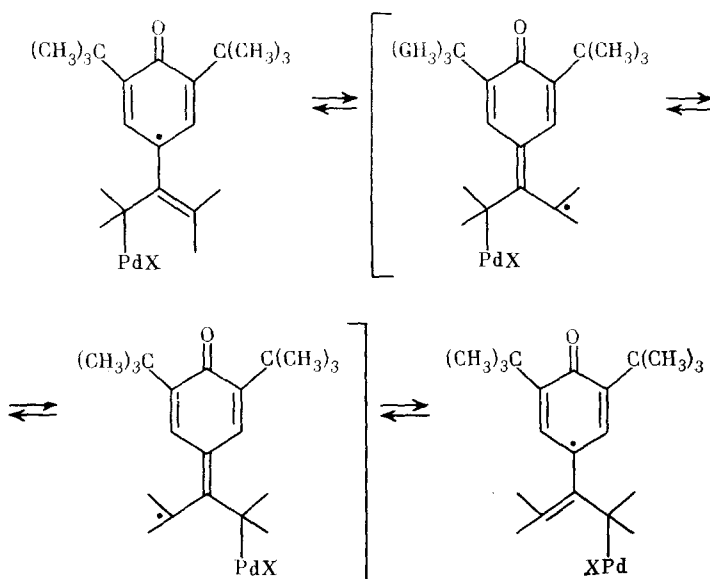
ТАБЛИЦА 5

Температурная зависимость $a_{105\text{Pd}}$ (толуол) [184]

$t, ^\circ\text{C}$	20	0	-20	-40	-60
$a_{105\text{Pd}}, \text{Э}$	13,1	13,2	13,4	13,6	13,7

наличии в системе сильного электронодонорного лиганда, имеет место в парамагнитных аналогах при обычных условиях.

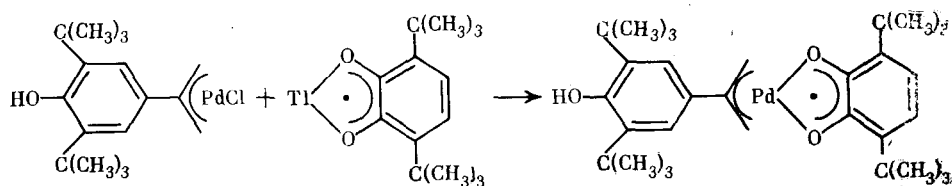
Эквивалентность четырех аллильных протонов, наблюдаемая в шкале времени ЭПР при переводе системы из диамагнитной в парамагнитную, свидетельствует о том, что для внутримолекулярных перегруппировок в свободных радикалах энергетический барьер ниже, чем в соответствующих им диамагнитных соединениях. Иными словами, в парамагнитных комплексах обратимая металлотропная перегруппировка может осуществляться значительно легче:



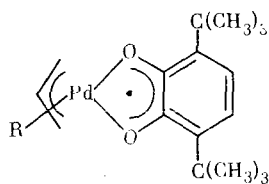
Вследствие этого система напоминает аллильные соединения переходных металлов, для которых показана определяющая роль металлотропии в динамических процессах, приводящих к эквивалентности терминальных атомов водорода [198].

Для парамагнитного комплекса палладия ($\text{X}=\text{Cl}$) изучены спектры ЭПР в различных растворителях (табл. 4) и при разных температурах (табл. 5). Эквивалентность четырех протонов аллильного лиганда во всех случаях сохраняется. Следовательно, движущей силой быстрых динамических процессов, протекающих в парамагнитных аллильных комплексах, является делокализация спиновой плотности по всей молекуле. Возникает вопрос, сохраняется ли динамическое состояние аллильной системы в том случае, если парамагнитный фрагмент не связан

непосредственно с аллильным лигандом. В связи с этим авторами [184] методом ЭПР изучено взаимодействие π -аллильных комплексов Pd с 3,6-ди-*трет*-бутил-орто-семихинолятом таллия:

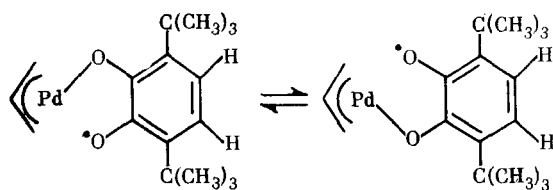


Неспаренный электрон взаимодействует с двумя эквивалентными протонами орто-семихинолятного кольца ($a_H = 3,37$ Э), с магнитным изотопом ^{105}Pd ($a_{\text{Pd}} = 2,35$ Э) и с двумя протонами аллильного фрагмента ($a_H^{\text{ал}} = 0,97$ Э). Аналогичная картина наблюдается и для других замещенных π -аллильных комплексов.

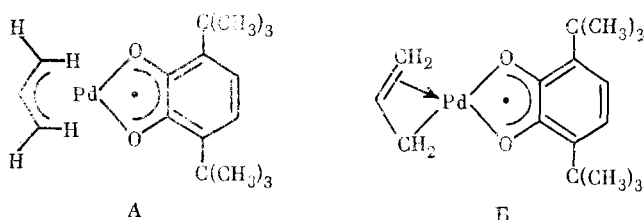


$R = 2\text{-H}, 2\text{-Ph}, 2\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 1\text{-FC}_6\text{H}_4$

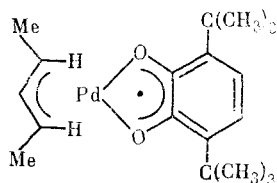
Во всех случаях появляется триплет от двух протонов парамагнитного лиганда и двух протонов π -аллильного лиганда; каждая компонента этого триплета расщепляется еще на триплет. Эквивалентность двух протонов в орто-семихинолятном лиганде является следствием быстрой обратимой миграции атома палладия [199]:



Появление в спектре ЭПР триплета от двух эквивалентных протонов π -аллильного лиганда может быть вызвано двумя причинами: во-первых, взаимодействием неспаренного электрона только с *анти*-протонами с сохранением π -аллильной структуры (А) и, во-вторых, возможностью замораживания σ -структуры (Б):

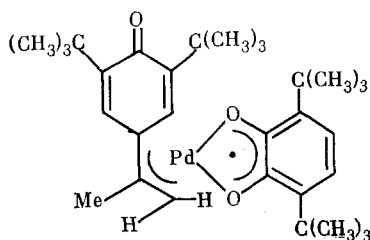


Для решения этого вопроса был использован 1,3-замещенный аллильный комплекс вида:



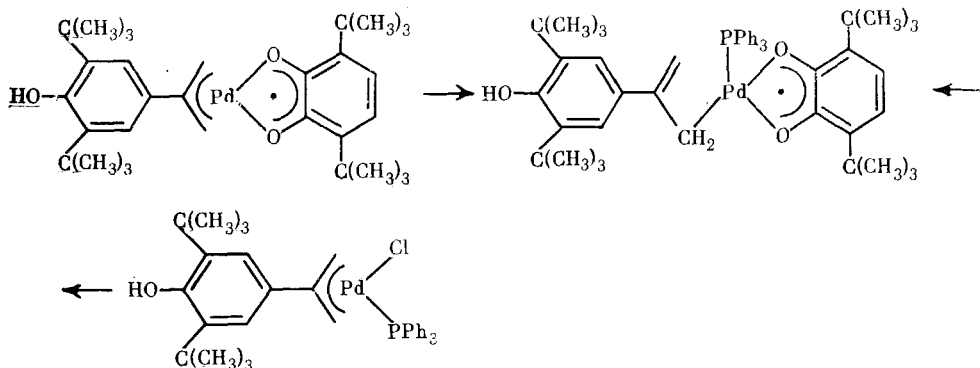
В спектре ЭПР этого радикала присутствует триплет, который обусловлен взаимодействием неспаренного электрона только с двумя *анти*-протонами π -аллильного лиганда.

К такому же выводу приводит анализ спектров ЭПР аллильного комплекса с хиноидной системой связей [185]:

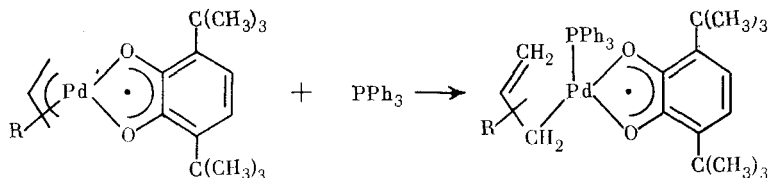


В этом случае неспаренный электрон взаимодействует только с одним *анти*-протоном аллила, причем константа СТВ составляет $\sim 0,5$ Э, что приблизительно вдвое меньше, чем во всех описанных выше случаях [181, 184].

Наблюдать образование σ -структуры в изученных системах удалось только в присутствии трифенилфосфина; σ -комплекс был выделен препаративно и получен встречным синтезом:

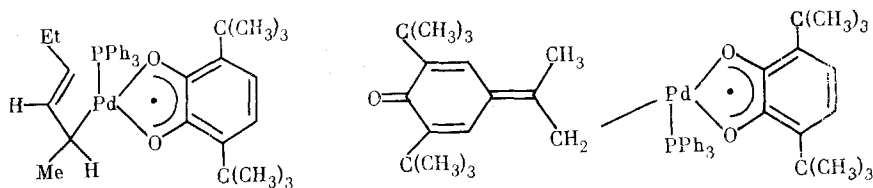


Аналогичный переход, который приводит в целом к перестройке системы связей, изучен спектрально для комплексов с различными заместителями в π -аллильном лиганде.



В случае $R=2\text{-H}$, $2\text{-C}_6\text{H}_5$, $2\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, $1\text{-FC}_6\text{H}_4$ наблюдается триплет за счет двух протонов концевых атомов углерода ($a_H=0,4\div 0,6$ Э), кроме того неспаренный электрон взаимодействует с ядром ^{31}P ($a_P=2,55$ Э).

Для 1-метил-3-этил-аллилпалладий-орто-семихинолята в спектрах ЭПР регистрируется дублет от одного протона ($a_H=0,5$ Э), а для хиноидного комплекса — триплет от двух протонов ($a_H=0,6$ Э) [184]:



Таким образом, характер процессов, происходящих в парамагнитных π -аллильных комплексах, в существенной степени определяется положением свободно-радикального лиганда по отношению к аллильной группировке. В случае появления неспаренного электрона непосредственно в аллильном лиганде система становится динамической; в то же время для систем со сторонним лигандом, несущим неспаренный электрон, сохраняется π -характер связи лиганд — металл, но существенным образом облегчается π — σ -переход по сравнению с диамагнитным лигандом, соответствующим аллильным соединениям.

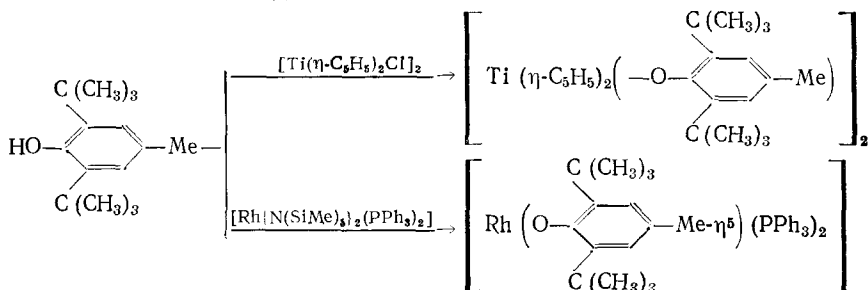
При изучении свободных радикалов, генерированных окислением π -аллилпалладийзамещенных фенолов, обратил на себя внимание еще один факт. Радикал, соответствующий исходному лиганду, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-изопропилфенолу, крайне нестабилен [200], и его невозможно зарегистрировать методом ЭПР. В то же время π -аллилпалладийсодержащие феноксильные радикалы оказались довольно стабильными в широком интервале температур ($-50 \div +50^\circ$). Таким образом, координация с атомом переходного металла привела к существенной стабилизации неустойчивого свободного радикала. Природа и способ связывания металл — лиганд в существенной степени определяют устойчивость металлорганических свободных радикалов.

Обнаруженный порядок влияния

$$\sigma > \pi \gg n, \sigma \gg n$$

характеризует способность атома металла в комплексах указанного типа влиять на степень делокализации неспаренного электрона в молекуле. В σ -фенильных соединениях неспаренный электрон по-существу делокализован по всей молекуле (феноксил, атом металла, фосфиновые лиганды), что и обуславливает исключительно высокую стабильность образующихся радикалов.

Производные пространственно-затрудненных фенолов могут выступать в качестве π -лиганда:



Однако в этом случае комплексы построены иначе и являются диамагнитными производными фенолят-аниона [201].

* * *

Из рассмотренного в настоящем обзоре материала можно сделать вывод, что наличие неспаренного электрона в комплексах переходных металлов, благодаря использованию метода ЭПР в сочетании с другими физико-химическими методами, позволяет получать информацию о тонких особенностях строения комплексных и металлорганических соединений. Характер делокализации неспаренного электрона в парамагнитных координационных и органических соединениях переходных метал-

лов дает возможность судить о природе связывания металл — лиганд, о распределении электронной плотности по системе связей металл — лиганд — другие лиганды. Наибольшая информативность достигается в случае комплексов с парамагнитными лигандами при условии максимальной делокализации спиновой плотности неспаренного электрона по всей молекуле. При этом реализуется внутримолекулярный перенос электрона, и образующиеся системы могут явиться удобными моделями для изучения механизма окислительно-восстановительных процессов, происходящих в живом организме.

ЛИТЕРАТУРА

1. Land E. J., Swallow A. J. *Biochem. Biophys. Acta*, 1968, v. 162, p. 327.
2. Dolphin D., Felton R. H. *Acc. Chem. Res.*, 1974, v. 7, p. 26.
3. Gagne R. R., Ingle D. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, v. 102, p. 1444.
4. Cohn M., Townsend J. *Nature*, 1957, v. 173, p. 1232.
5. McGarvey B. R. *J. Chem. Phys.*, 1957, v. 61, p. 1233.
6. Куска К., Роджерс М. ЭПР комплексов переходных металлов. М.: Мир, 1970.
7. Маров И. Н., Костромина Н. А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. М.: Наука, 1979.
8. Goodman B. A., Raynor J. B. *Electron Spin Resonance of Transition Metal Complexes. Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, v. 13. New York — London: Acad. Press, 1970, p. 135.
9. Porte A. L. *Electron Spin Resonance*, 1970, v. 4, p. 40.
10. Lappert M. F., Lednor P. W. *Adv. Organometal. Chem.*, 1976, v. 14, p. 345.
11. Robertson R. E. *Determination of Organic Structure by Physical Methods*, v. 2. New York: Acad. Press, 1962, p. 617.
12. Gibson J. F. *Electron Spin Resonance*, 1976, v. 3, p. 90.
13. Hudson A. *Electron Spin Resonance*, 1976, v. 3, p. 248.
14. Rest A. J. *Organometal. Chem.*, 1978, v. 158, p. 345.
15. Молин Ю. Н., Шантарович В. П., Гольданский В. И., Зусман Р. Т. Докл. АН СССР, 1969, т. 188, с. 1079.
16. Скубневская Г. И., Радич Л., Молин Ю. Н., Заев Е. Е., Гув Н. Д. Теор. эксперим. химия, 1969, т. 5, с. 378.
17. Шантарович В. П., Гольданский В. И., Молин Ю. Н., Перминов В. П., Скубневская Г. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, с. 2188.
18. Sanchez J. P., Friedt J. M., Troutwein A., Reschke R. *Phys. Rev.*, 1979, v. B19, p. 365.
19. Lyatfiov I. R., Solodovnikov S. P., Babin V. N., Materikova R. B. *Z. Naturforsch.*, 1979, B. B34, S. 863.
20. Waysbort D. J. *Phys. Chem.*, 1978, v. 82, p. 907.
21. Воронов В. К., Московская Т. Э., Глухих В. И., Резвухин А. И., Долинина Е. С., Скворцова Г. Г. Коорд. химия, 1979, т. 5, с. 218.
22. Solodovnikov S. P., Nesmeyanov A. N., Vol'kenau N. A., Sinitsyna N. A., Kotova L. S. *J. Organometal. Chem.*, 1979, v. 182, p. 239.
23. Nesmeyanov A. N., Solodovnikov S. P., Vol'kenau N. A., Kotova L. S., Sinitsyna N. A. *Ibid.*, 1978, v. 148, p. C5.
24. Kohler F. H., Prössdorf W., Schubert U., Neugebauer D. *Angew. Chem.*, 1978, B. 90, S. 912.
25. Senffleber F. C., Geiger W. E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, v. 97, p. 5018.
26. Kirmse R., Stach J., Dietzsch W. *Inorg. Chim. Acta*, 1978, v. 29, p. L181.
27. Barbucci R., Bencini A., Gatteschi D. *Inorg. Chem.*, 1977, v. 16, p. 2117.
28. Bencini A., Benelli C., Gatteschi D., Sacconi L. *Inorg. Chim. Acta*, 1979, v. 37, p. 195.
29. Symons M. C. R., Aly M. M., West D. X. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1979, p. 1744.
30. Symons M. C. R., Bratt S. W. *Ibid.*, 1979, p. 1739.
31. Topich J., Halpern J. *Inorg. Chem.*, 1979, v. 18, p. 1338.
32. Никитаева Г. А., Никитаев А. Т., Замараев К. И., Сиган А. Л., Левитин И. Я., Вольпин М. Е. Ж. структ. химии, 1978, т. 19, с. 282.
33. Pezeshk A., Greenaway F. T., Dabrowiak J. C., Vincow G. *Inorg. Chem.*, 1978, v. 17, p. 1717.
34. Henrici-Olive G., Olive S. J. *Am. Chem. Soc.*, 1970, v. 92, p. 4831.
35. Lappert M. F., McQuitty J. J., Pye P. L. *Chem. Commun.*, 1977, p. 411.
36. Fantucci P., Balzarini P., Valenti V. *Inorg. Chim. Acta*, 1977, v. 25, p. 113.
37. Кошкина Г. Н., Овчинников И. В., Троицкая А. Д. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, с. 531.
38. Lacashire R. L., Smith T., Polbrow J. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1979, p. 66.
39. Pezeshk A., Greenaway F. T., Vincow G. *Inorg. Chem.*, 1978, v. 17, p. 3421.
40. Manzer L. E. *Ibid.*, 1978, v. 17, p. 1552.
41. Hayer R. G., Scheidt W. R. *Ibid.*, 1978, v. 17, p. 1082.
42. Fieselmann B. F., Hendrickson D. H., Stucky G. D. *Ibid.*, 1978, v. 17, p. 2078.
43. Dessy R. E., Kitching W., Chiver T. J. *Am. Chem. Soc.*, 1966, v. 88, p. 453.
44. Dessy R. E., Kitching W., Psarras T., Salinger R., Chen A., Chivers T. *Ibid.*, 1966, v. 88, p. 460.
45. Dessy R. E., Chiver T., Kitching W. *Ibid.*, 1966, v. 88, p. 467.

46. Dessy R. E., Stary F. E., King R. B., Waldrop M. Ibid., 1966, v. 88, p. 471.
47. Dessy R. E., King R. B., Waldrop M. Ibid., 1966, v. 88, p. 5112.
48. Dessy R. E., Weissman P. M., Pohl R. L. Ibid., 1966, v. 88, p. 5117.
49. Dessy R. E., Pohl R. L., King R. B. Ibid., 1966, v. 88, p. 5121.
50. Dessy R. E., Weissman P. M. Ibid., 1966, v. 88, p. 5124.
51. Dessy R. E., Weissman P. M. Ibid., 1966, v. 88, p. 5129.
52. Psarras T., Dessy R. E. Ibid., 1966, v. 88, p. 5132.
53. Dessy R. E., Pohl R. L. Ibid., 1968, v. 90, p. 1995.
54. Dessy R. E., Kornmann R., Smith C., Haytor R. Ibid., 1968, v. 90, p. 2001.
55. Dessy R. E., Pohl P. L. Ibid., 1968, v. 90, p. 2005.
56. Dessy R. E., Charkoudian J. C., Abeles T. P., Rhengold A. L. Ibid., 1970, v. 92, p. 3947.
57. Dessy R. E., Bares L. A. Organomet. Electrochem., 1972, v. 5, p. 415.
58. Dessy R. E., Charkoudian J. C., Rheingold A. L. J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 738.
59. Gogan N. J., Chu C.-K., Gray G. W. J. Organometal. Chem., 1973, v. 51, p. 323.
60. Gogan N. J., Chu C.-K., Narayana P. A. Ibid., 1975, v. 92, p. 207.
61. Gogan N. J., Chu C.-L., Narayana P. A. Ibid., 1978, v. 144, p. 125.
62. Gogan N. J., Chu C.-K. Ibid., 1975, v. 93, p. 363.
63. Gogan N. J., Chu C.-K. Ibid., 1977, v. 132, p. 103.
64. Ceccon A., Corvaja C., Giacomelli G., Venzo A. J. Chim. Phys., 1975, v. 72, p. 23.
65. Krusic P. J., Klabunde U., Casey C. P., Block T. F. J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 2015.
66. McDonnel J., Cafen G., Michealson R. Tetrahedron Letters, 1969, p. 4251.
67. Danen W. C., West C. T. Ibid., 1970, p. 219.
68. Elschenbroich C., Cais M. J. Organometal. Chem., 1969, v. 18, p. 135.
69. Bigam G., Hooz J., Linke S. Canad. J. Chem., 1972, v. 50, p. 1825.
70. McDonnel J., Pochopten D. J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 2092.
71. McDonnel J., Pochopten D. Ibid., 1972, v. 37, p. 4064.
72. McDonnel J. Tetrahedron Letters, 1969, p. 2039.
73. Reis A. H., Preston L. D., Williams J. M., Peterson S. W., Landeln G. A., Swartljend-ruber Z. J., Miller J. S. J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 2756.
74. Elschenbroich C., Gerson F. J. Organometal. Chem., 1973, v. 49, p. 445.
75. Elschenbroich C., Cais M. Z. Naturforsch., 1972, B. B27, S. 312.
76. Elschenbroich C., Gerson F., Sfohler F. J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 6956.
77. Elschenbroich C., Zenneck U. J. Organometal. Chem., 1978, v. 160, p. 125.
78. Elschenbroich C., Mockel R., Zenneck U. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1979, B. 83, S. 1008.
79. Hunter J. A., King B., Lindsell W. E., Neish M. A. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1980, p. 880.
80. Lappert M. F., McCabe R. W., McQuitty J. J., Pye P. L., Piley P. I. Ibid., 1980, p. 90.
81. Bond A. M., Dawson P. A., Peake B. M., Robinson B. H., Simpson J. Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 2199.
82. Peake B. M., Robinson B. H., Simpson J., Watson D. J. Ibid., Chem., 1977, v. 16, p. 405.
83. Schore N. E. J. Organometal. Chem., 1979, v. 173, p. 301.
84. Hayashida Sh., Kawamura T., Yonezawa T. Chem. Letters, 1980, p. 517.
85. Peake B. M., Rieger P. H., Robinson B. H., Simpson J. J. Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 156.
86. Kidd D. R., Chang C. P., Brown T. L. Ibid., 1978, v. 100, p. 4103.
87. Benner L. S., Balch A. L. J. Organometal. Chem., 1977, v. 134, p. 121.
88. Bratt S. W., Symons M. C. R. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, v. 13, p. 1314.
89. Alberti A., Camaggi C. M. J. Organometal. Chem., 1978, v. 161, p. C63.
90. Foster T., Chen K. C., Wan J. K. S. Ibid., 1980, v. 184, p. 113.
91. Krusic P. J., Stoklova H., Manzer L. E., Meakin P. J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 667.
92. Туланский Б. Л., Сарбасов К. С., Солодовников С. П., Бубнов Н. Н., Прокофьев А. И., Кабачник М. И. Докл. АН СССР, 1981, т. 259, с. 611.
93. Bowmaker G. A., Campbell G. K. Austral. J. Chem., 1979, v. 32, p. 1897.
94. Pasimeni L., Zanonato P. L., Corvaja C. Inorg. Chim. Acta, 1979, v. 37, p. 241.
95. Chen J. Y., Kochi J. K. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 1450.
96. Билевич К. А., Охлобыстин О. Ю. Успехи химии, 1968, т. 37, с. 2162.
97. Tsou T. T., Kochi J. K. J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 1634.
98. Clark H. C., Wong C. S. Ibid., 1977, v. 99, p. 7071.
99. Рождественская И. Д., Телешов А. Т., Кучеров А. В., Спинкин А. А., Нуфантьев Э. Е. Коорд. химия, 1977, т. 3, с. 1226.
100. Замаев К. И. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, с. 295.
101. Чуковская Е. Ц., Гасанов Р. Г., Кандрор И. И., Фрейдлина Р. Х. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1979, т. 24, с. 161.
102. Baker P. K., Connely N. G., Jones B. M. R., Maker J. P., Somers K. R. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1980, p. 579.
103. Dinjus E., Walther D., Kirmse R., Stach J. J. Organometal. Chem., 1980, v. 198, p. 215.
104. Dinjus E., Reitmann O., Uhlig E., Kirmse R., Stach J. Z. Chem., 1980, B. 20, S. 68.
105. Bensmann W., Fenske D. Angew. Chem., 1979, B. 91, S. 754.
106. Crease A. E., Gupta B. D., Johnson M. D., Bialkowska E., Duong K. N. V., Gaude-mer A. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1979, p. 2611.
107. Giannotti C., Bolton J. R. J. Organometal. Chem., 1974, v. 80, p. 379.

108. *Giannoli C., Merle G., Bolton J. R.* Ibid., 1975, v. 99, p. 145.
109. *Symons M. C. R., Alesbury C. K.* Ibid., 1978, v. 162, p. C27.
110. *Wu M.-Y., Paton S. J., Fanching Y.-T., Gelezinter E., Gould E. S.* Inorg. Chem., 1978, v. 17, p. 326.
111. *Murayama E., Kohda A., Sato T.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1980, p. 947.
112. *Addeson C. C., Levis I.* Quart. Revs. London Chem. Soc., 1955, v. 9, p. 115.
113. *Beck W., Schmidter K., Keller H.* Chem. Ber., 1967, B. 100, S. 503.
114. *Beck W., Schmidter K.* Ibid., 1967, B. 100, S. 3363.
115. *Buckman T., Kennedy F. S., Wood J. M.* Biochemistry, 1969, v. 8, p. 4437.
116. *Lim Y. Y., Drago R. S.* Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 1334.
117. *Rassat A., Rey P.* Bull. soc. chim. France, 1967, p. 815.
118. *Jahr D., Schwarzhans K. E., Nothe D., Burkert P.* Z. Naturforsch., 1971, B. 26B, S. 1210.
119. *Wilbur D. L., Kreilick R. J.* Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 1643.
120. *Eames T. B., Hoffman R. J.* Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 3140.
121. *Zelonka R. A., Baird M. C.* Ibid., 1971, v. 93, p. 6066.
122. *Karayannis M. M., Paleos C. M., Kikowski C. M., Pytlewski L., Blum H., Labes M. M.* Inorg. Chim. Acta, 1973, v. 7, p. 74.
123. *Cohen A. H., Hoffman B. M.* Inorg. Chem., 1974, v. 13, p. 1484.
124. *Okunaka M., Matsubayachy G., Tanaka T.* Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1976, v. 12, p. 813.
125. *Бучаченко А. Л., Вассерман А. М.* Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973.
126. *Розанцев Э. Г.* Свободные иминокислородные радикалы. М.: Химия, 1970.
127. *Kikuchi O.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, v. 42, p. 1472.
128. *Абронин И. А., Сысоева Н. А., Жидомиров Г. М.* Ж. структ. химии, 1971, т. 12, с. 985.
129. *Криницкая Л. А., Добряков С. Н.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, с. 582.
130. *Richman R. M., Kuechler T. C., Tanner S. P., Drago R. S.* J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 1055.
131. *Okunaka M., Matsubayashi G., Tanaka T.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, v. 50, p. 1070.
132. *Schott A., Schott H., Wilke G., Brandt J., Hoberg H., Hofman E. G.* Lieb. Ann. Chem., 1973, S. 508.
133. *Atherton N. M., Waidram D. J.* Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1972, v. 68, p. 413.
134. *Mulvey D., Waters W. A. J.* Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1974, p. 666.
135. *Waters W. A.* Chem. Commun., 1972, p. 1087.
136. *Richardson P. F., Kreilick R. W.* Chem. Phys. Letters, 1977, v. 50, p. 333.
137. *Richardson P. F., Kreilick R. W.* J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 8183.
138. *Richardson P. F., Kreilick R. W.* J. Phys. Chem., 1978, v. 82, p. 1149.
139. *Richardson P. F., Kreilick R. W.* J. Magnet. Res., 1978, v. 29, p. 285.
140. *Cazianis C. T., Eaton D. R.* Canad. J. Chem., 1974, v. 52, p. 2454.
141. *Jahr D., Rebhan K. N., Schwarzhans K. E., Wiedemann J.* Z. Naturforsch., 1973, B. 28B, S. 55.
142. *Weissgerber R., Schwarzhans K. E.* Ibid., 1976, B. 31B, S. 208.
143. *Меджидов А. А., Кириченко Л. Н., Лихтенштейн Г. И.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, с. 698.
144. *Jahr D., Schwarzhans K., Nothe D., Burkert P.* Z. Naturforsch., 1971, B. 26B, S. 1210.
145. *Eaton G. R.* Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1972, v. 8, p. 647.
146. *Кириченко Л. Н., Меджидов А. А.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, с. 2849.
147. *DuBois D. L., Eaton G. R., Eaton S. S.* J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 5500.
148. *DuBois D. L., Eaton G. R., Eaton S. S.* Ibid., 1978, v. 100, p. 2656.
149. *Овчаренко В. И., Ларионов С. В., Миронова Г. Н., Володарский Л. Б.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, с. 645.
150. *Eaton S. S., Law M. L., Eaton G. R., Greenslade D. J.* J. Magnet. Res., 1979, v. 33, p. 135.
151. *Braden G. A., Trevor K. T., Neri J. M., Greenslade D. J., Eaton G. R., Eaton S. S.* J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 4854.
152. *Меджидов А. А., Мамедова Ю. Г., Любовский Р. Б., Кириченко Л. Н.* Теор. эксперим. химия, 1970, т. 6, с. 133.
153. *Овчаренко В. И., Ларионов С. В., Сагдеев Р. З., Володарский Л. Б.* Ж. структ. химии, 1978, т. 19, с. 163.
154. *Eaton S. S., DuBois D. L., Boumel P. M., Eaton G. R.* J. Phys. Chem., 1979, v. 83, p. 3323.
155. *Ларионов С. В., Овчаренко В. И., Кириченко Л. Н., Сагдеев Р. З., Володарский Л. Б.* Коорд. химия, 1978, т. 4, с. 1879.
156. *Меджидов А. А., Тимаков И. А., Мамедова Ю. Г.* Ж. структ. химии, 1977, т. 18, с. 712.
157. *Скрипниченко Л. Н., Шапиро А. Б., Шолле В. Д., Розанцев Э. Г.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, с. 681.
158. *Ларионов С. В., Овчаренко В. И., Садыков Р. А., Володарский Л. Б.* Там же, 1975, с. 1922.
159. *Овчаренко В. И., Ларионов С. В., Садыков Р. А., Сагдеев Р. З., Григорьев И. А., Володарский Л. Б.* Коорд. химия, 1977, т. 3, с. 1558.
160. *Овчаренко В. И., Ларионов С. В., Сагдеев Р. З., Володарский Л. Б.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 79.
161. *Forrester A. R., Hepburn S. P., Dunlop R. S., Mills H. H.* Chem. Commun., 1969, p. 698.

162. Cais M., Ashkenasi P., Dani S., Gottlib J. J. Organometal. Chem., 1977, v. 124, p. 49.
163. Michaelis L. J. Biol. Chem., 1931, v. 94, p. 334.
164. Michaelis L. Ibid., 1932, v. 96, p. 703.
165. Афанасьев И. Б. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 977.
166. Soffen S. R., Ware D. C., Cooper S. R., Raymond K. N. Inorg. Chem., 1979, v. 18, p. 234.
167. Rohrscheid F., Balch A. L., Holm R. H. Ibid., 1966, v. 5, p. 1542.
168. Balch A. L. J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 2723.
169. Cirgis A. Y., Sohn Y. S., Balch A. L. Inorg. Chem., 1975, v. 14, p. 2327.
170. Pierpont C. G., Downs H. H., Rukavina T. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 5573.
171. Abakimov G. A., Teplova I. A., Cherkasov V. K., Shalnova K. G. Inorg. Chim. Acta, 1979, v. 32, p. L57.
172. Абакумов Г. А. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1979, т. 24.
173. Лобанов А. В., Абакумов Г. А., Разуваев Г. А. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, с. 824.
174. Разуваев Г. А., Шальнова К. Г., Абакумова Л. Г., Абакумов Г. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 1642.
175. Теплова И. А., Шальнова К. Г., Абакумов Г. А., Разуваев Г. А. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, с. 1323.
176. Мураев В. А., Черкасов В. К., Абакумов Г. А., Разуваев Г. А. Там же, 1977, т. 236, с. 620.
177. Шальнова К. Г., Рачкова О. Ф., Теплова И. А., Разуваев Г. А., Абакумов Г. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 2422.
178. Разуваев Г. А., Теплова И. А., Шальнова К. Г., Абакумов Г. А. J. Organometal. Chem., 1978, v. 157, p. 353.
179. Разуваев Г. А., Cherkasov V. K., Abakimov G. A. Ibid., 1978, v. 160, p. 361.
180. Милаева Е. Р., Ухин Л. Ю., Панов В. Б., Рубежов А. З., Прокофьев А. И., Охлобыстин О. Ю. Докл. АН СССР, 1978, т. 242, с. 125.
181. Милаева Е. Р., Рубежов А. З., Прокофьев А. И., Охлобыстин О. Ю. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 1231.
182. Milaeva E. R., Rubezhov A. Z., Prokof'ev A. I., Okhlobystin O. Yu. IX Int. Conf. on Organometallic Chemistry, Dijon (France), 1979, p. P42W.
183. Milaeva E. R., Rubezhov A. Z., Prokof'ev A. I., Milaev A. G., Okhlobystin O. Yu. J. Organometal Chem., 1980, v. 188, p. C43.
184. Milaeva E. R., Rubezhov A. Z., Prokof'ev A. I., Okhlobystin O. Yu. Ibid., 1980, v. 193, p. 135.
185. Милаева Е. Р., Рубежов А. З., Ухин Л. Ю., Охлобыстин О. Ю. Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, с. 443.
186. Милаев А. Г., Панов В. Б., Тертов Б. А., Кошценко Ю. В., Охлобыстин О. Ю. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 473.
187. Manda E. Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, p. 1620.
188. Manda E. Ibid., 1973, v. 46, p. 2160.
189. Походенко В. Д., Белодед А. А., Кошечко В. Г. Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов. Киев: Наукова думка, 1977.
190. Dimroth K., Umbach W., Thomas H. Chem. Ber., 1967, B. 100, S. 132.
191. Gubin S. P., Rubezhov A. Z., Voronchikhina L. I. J. Organometal. Chem., 1978, v. 149, p. 123.
192. Минасян М. Х., Губин С. П., Стручков Ю. Т. Ж. структ. химии, 1967, т. 7, с. 900.
193. Походенко В. Д., Бидзия В. А. Теор. эксперим. химия, 1966, т. 2, с. 691.
194. Прокофьев А. И., Солодовников С. П., Богдинов Г. Н., Никифоров Г. А., Еришов В. В. Там же, 1967, т. 3, с. 416.
195. Прокофьев А. И., Солодовников С. П., Никифоров Г. А. Там же, 1968, т. 4, с. 700.
196. Прокофьев А. И., Солодовников С. П., Никифоров Г. А., Еришов В. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, с. 558.
197. Еришов В. В., Никифоров Г. А., Володькин А. А. Пространственно-затрудненные фенолы. М.: Химия, 1972, с. 117.
198. Методы элементоорганической химии. Типы металлоорганических соединений переходных металлов. Ред. Несмеянов А. Н. М.: Наука, 1975, гл. 10.
199. Бубнов Н. Н., Солодовников С. П., Прокофьев А. И., Кабачник М. И. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 1048.
200. Милаева Е. Р. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1980.
201. Cetinkaya B., Hitchcock P., Lappert M., Toroni B., Atwood J., Hunter W., Zaworotko M. J. Organometal. Chem., 1980, v. 188, p. C31.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР
им. А. Н. Несмеянова, Москва