

УДК 547.1'13 : 547.024

НЕСПАРЕННЫЙ ЭЛЕКТРОН В КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

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

Изложено современное состояние исследований по комплексным и металлогорганическим соединениям, имеющим неспаренный электрон. Рассмотрены парамагнитные комплексы переходных металлов, различающиеся расположением 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. Комpleксы переходных металлов, содержащие парамагнитный центральный атом	1640
III. Заряженные и нейтральные парамагнитные комплексы	1641
IV. Стабильные азотокислые радикалы в комплексах переходных металлов	1653
V. Комплексы переходных металлов с орто-семихионовыми 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 металлогорганических 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;

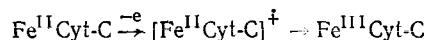
2) заряженные парамагнитные системы — анион-радикалы и катион-радикалы, генерированные путем одноэлектронного восстановления или окисления, и нейтральные радикалы, образующиеся при фотолизе, радиолизе и при химическом расщеплении связей;

3) комплексы с парамагнитными лигандами.

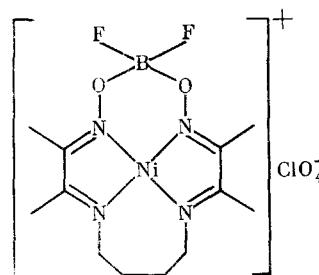
Как и всякая классификация, такое разделение в некоторой степени условное. Строго говоря, существуют два четко различающихся граничных случая — комплексы переходных металлов с нечетным числом элек-

tronov 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.

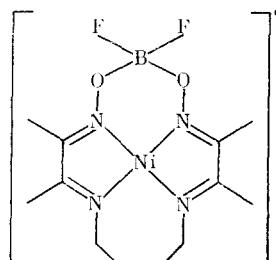
Примером внутримолекулярного переноса электрона является процесс, протекающий в кофакторе НАД (никотинамидадениндинуклеотид). Восстановление катиона НАД $^{+}$ приводит к НАД $^{\cdot}$. Кинетические данные показывают [1], что электрон на начальных стадиях присоединяется к аденину, а затем быстро переносится 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 ферроцитохрома С (неспаренный электрон локализован в порфириновом лиганде). Затем внутри молекулы происходит быстрый перенос электрона с участием атома железа, и образуется ферригемопротеин [2]:



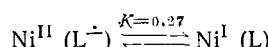
Недавно отмечен интересный случай внутримолекулярного переноса электрона *in vitro* [3]; был получен комплекс Ni(II)



восстановление которого одноэлектронным восстановителем — кобальтотиценом 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 лигандром приводит к образованию двух экстремальных форм восстановленного продукта, находящихся в равновесии:



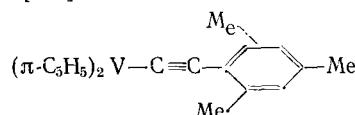
Этот пример является своеобразным случаем электронной тautомерии в растворе и показывает возможность искусственного генерирования металлокомплексов, способных осуществлять внутримолекулярный перенос электрона. Поиск и исследование таких систем могут дать ключ к пониманию важнейших катализитических и 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 координирующих атомов ^{14}N или ^{31}P [15—17].

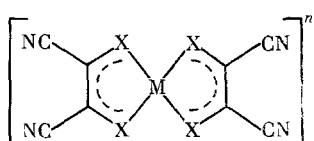
Показано [16], что степень делокализации спиновой плотности по лиганду зависит от геометрии комплекса и возрастает при переходе от октаэдрической структуры к тетраэдрической. Делокализация спиновой плотности может осуществляться как по π -, так и по σ -связям металла—лиганд [18—21]. Для π -комплексов 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 $a_{\text{H}}=3,8$ Э [22, 23].

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



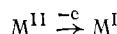
Степень делокализации спиновой плотности в ацетиленовый лиганд существенно выше, чем в π -цикlopентадиенильные лиганды.

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):

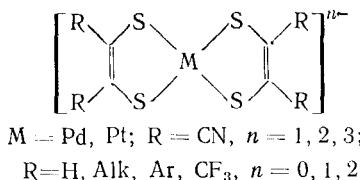


$\text{M} = \text{Ni, Pd, Pt}; \text{X} = \text{S, NH}_2, n = 1, 2$

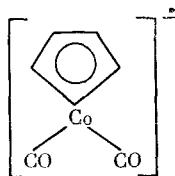
Авторы [25] считают основным процессом одноэлектронного восстановления металла:



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



Анион-радикал дикарбонил (η -цикlopентадиенил)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 $\text{Co}^{(II)}$.

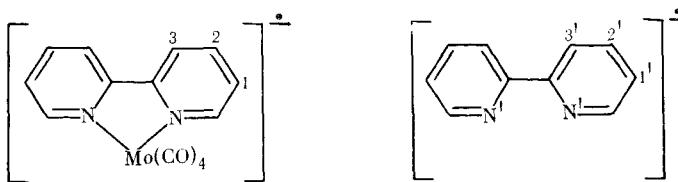
В общем случае на возможность делокализации спиновой плотности по всей молекуле оказывает влияние характер связи металл — лиганд [34—42].

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 бипиридиимолибдентетракарбонила и в анион-радикале свободного лиганда проведено в работе [44]. Величины констант СТВ (a , \mathcal{E}) 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-



$$\alpha_H^1 = 3,96; \alpha_H^2 = 0,67$$

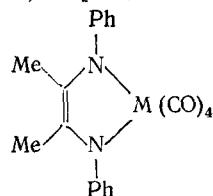
$$\alpha_H^3 = 1,2; \alpha_N = 3,96$$

$$\alpha_H^1 = 4,96; \alpha_H^2 = 0,7$$

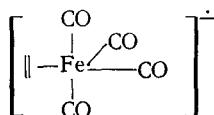
$$\alpha_H^3 = 1,4; \alpha_N = 2,48$$

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]:



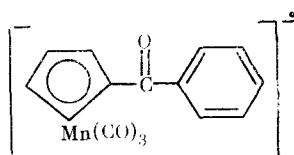
Оказалось, что заряд почти целиком локализован на атоме металла. Данные спектров ЯГР подтверждают факт увеличения электронной плотности на атоме металла при образовании комплекса. На примере олефиновых комплексов железа показано, что спиновая плотность в основном сконцентрирована в лиганде:



Спектры ЯГР дают более низкое значение плотности σ -электронов на ядре атома железа. Это происходит вследствие увеличения s -электронного экранирования, обусловленного π -донированием лиганда \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].

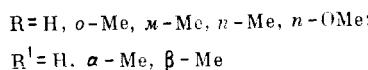
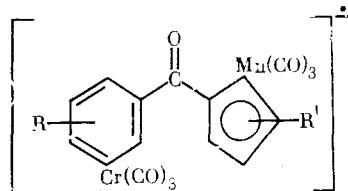
Таким образом в системе $L-M-CO$ координированный лиганд является хорошим спиновым резервуаром, но слабым зарядовым, т. е. в заряженных радикальных системах происходит разделение спина и заряда.

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



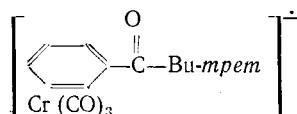
Его спектр ЭПР состоит из шести линий равной интенсивности с $a_{55}^{55}Mn = -7,68$ Э. Каждая компонента этого секстета расщепляется на дублет (2,91 Э) триплетов (1,03 Э), что свидетельствует об участии лиганда в делокализации спиновой плотности.

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



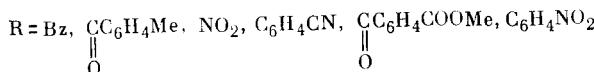
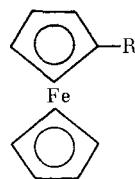
В спектрах ЭПР таких анион-радикалов наблюдаются сигналы, обусловленные СТВ с ядрами ^{55}Mn , ^{53}Cr и с протонами лиганда, причем $\alpha_{^{55}Mn}$ зависит от положения заместителей R и R' ; g -фактор меняется в интервале $1,9989 \div 2,0002$; значение $\alpha_{^{55}Mn}$ составляет от 1,62 до 5,11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

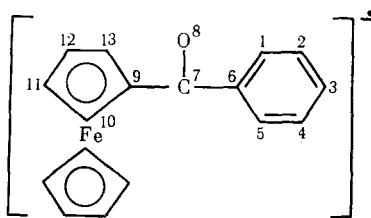


не удалось наблюдать сверхтонкого взаимодействия с ядром ^{53}Cr , как и в случае карбонильных комплексов $(CO)_5MC(R)Ph$, где $M=Cr, Mo, W$; $R=OMe, Ph$, [65].

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

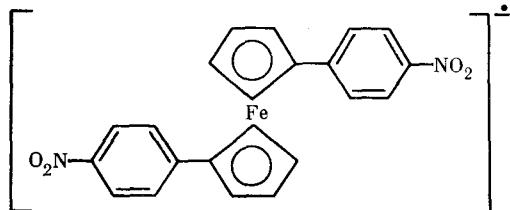


Сопоставление результатов расчета по методу МО Хюккеля с наблюдаемой сверхтонкой структурой спектров ЭПР [68] дает количественную картину распределения спиновой плотности в анион-радикале. В целом ферроцильная группа оказывается дестабилизирующей по сравнению с фенильной группой. В случае наличия в одной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



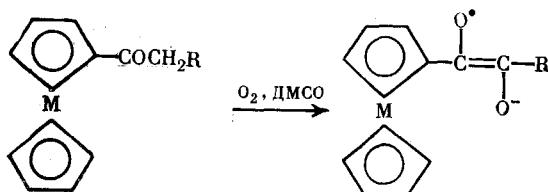
Для фенильной группы получены значения: $a_{\text{H}}^1 = 3,3$; $a_{\text{H}}^5 = 2,91$, $a_{\text{H}}^2 = a_{\text{H}}^4 = 0,89$, $a_{\text{H}}^3 = 4,3$ Э. В ферроценильной группировке делокализация затрагивает только одно циклопентадиенильное кольцо ($a_{\text{H}}^{10} = a_{\text{H}}^{13} = 0,89$ Э).

В комплексах с *пара*-нитрофенильными заместителями вида

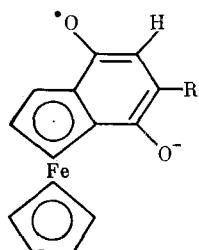


неспаренный электрон почти целиком находится в нитрофенильном фрагменте в силу высокой электроотрицательности нитрогруппы ($a_{\text{N}} = 10$ Э, что близко к значению для анион-радикала нитробензола), а константы СТВ с протонами циклопентадиенильных колец невелики ($a_{\text{H}} \leq 0,3$ Э) [67].

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

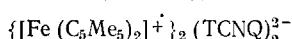


$M = \text{Fe, Ru}$; $R = \text{Me, Et, iso-Pr, iso-Bu, Ph}$;
 a_{H} (кольца) = 0,57 Э, a_{H} (Me) = 3,4 \div 4,4 Э



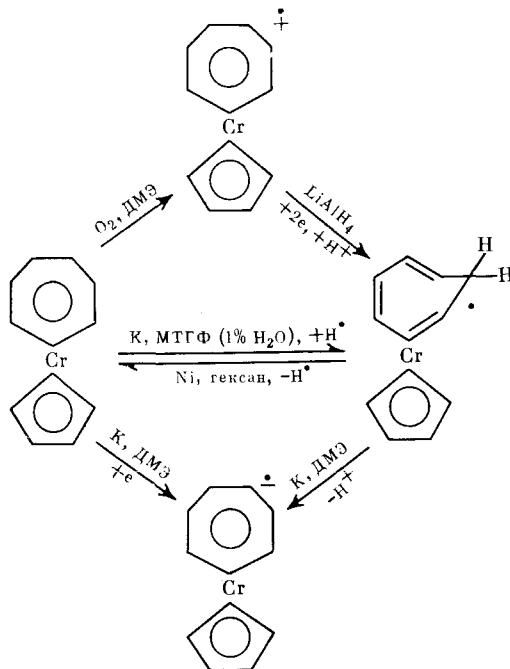
$R = \text{H, Me, Et, iso-Pr}$; a_{H} (кольца) $\sim 0,4$ Э, $a_{\text{H}} = 4,05$ Э,
 a_{H} (Me) = 3,47 Э, a_{H} (Et) = 3,54 Э, a_{H} (iso-Pr) = 3,35 Э

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



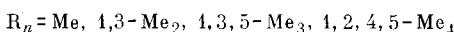
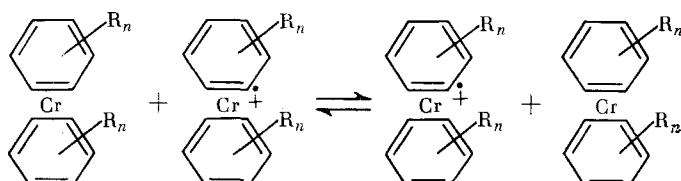
Такие соли в сущности являются металлогорганическими аналогами комплексов с переносом заряда.

Интересный цикл одноэлектронных переходов описан для π -цикло-пептатриенил- π -цикlopентадиенилхрома [74—76]:

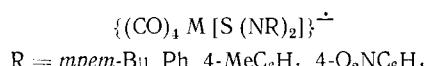


В спектрах ЭПР парамагнитных комплексов хрома наблюдались линии, обусловленные СТВ неспаренного электрона с ядром ^{53}Cr (для анион-радикала $a_{^{53}\text{Cr}}=17,35$ Э, для катион-радикала $a_{^{53}\text{Cr}}=19,0$ Э, для радикала $a_{^{53}\text{Cr}}=19,7$ Э). Изменение $a_{^{53}\text{Cr}}$ наблюдается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

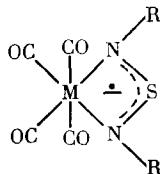
Методами ЭПР и ЯМР ^1H исследован электронный обмен в ареновых π -комплексах хрома и их дейтерированных аналогах; измерены значения констант скорости обмена и изучено влияние на них различных заместителей [77, 78]:



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



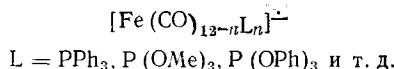
На основании анализа спектров ЭПР и расчетов по методу ЭНДО, а также из сравнения со спектрами анион-радикалов исходных лигандов $[\text{S}(\text{NR}_2)]^{\pm}$ сделан вывод о локализации неспаренного электрона в лиганде:



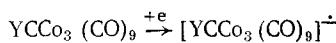
Полученные анион-радикалы достаточно устойчивы; например, период полураспада комплекса хрома составляет 6 мин [79].

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 карбонилов железа, а также из их рутениевых и осмииевых аналогов [81]:



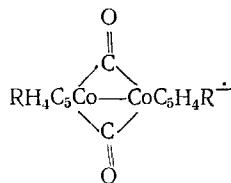
Электрохимическим восстановлением получены анион-радикалы трикобальтулеродного кластера [82]:



$\text{Y} = \text{H, Me, Et, F, CF}_3, \text{CF}_3\text{CH}_2, \text{Cl, Br, Ph, n-FC}_6\text{H}_4, \text{COOH, n-HOC}_6\text{H}_4, \text{Me}_3\text{Si, } \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$

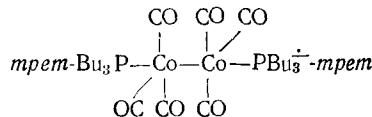
Полученные анион-радикалы относительно стабильны, g -факторы составляют $1,9800 \div 2,0210$. Неспаренный электрон взаимодействует с заместителем Y ($a_{\text{H}} = 10 \text{ \AA}$, $a_{\text{F}} = 10,8 \text{ \AA}$), а также с тремя эквивалентными ядрами ^{59}Co ($I = 7/2$), что приводит к появлению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

Описано получение биядерных анион-радикалов кобальта [83]:

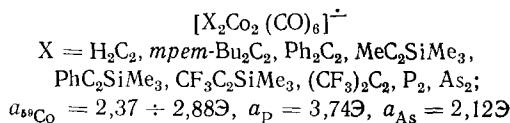


$\text{R} = \text{H, COOMe, Si(Me)}_3, \text{Si(Ph)}_2\text{Me, CH}_2\text{COOMe}$

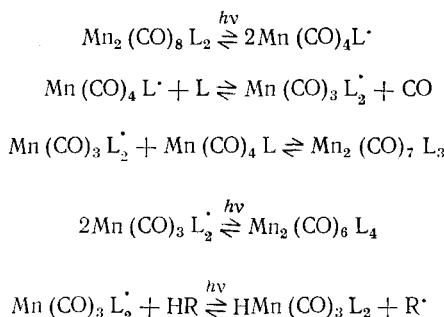
Другой тип комплексов с три(трет-бутил)fosфиновыми лигандами имеет следующее строение [84]:



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]:

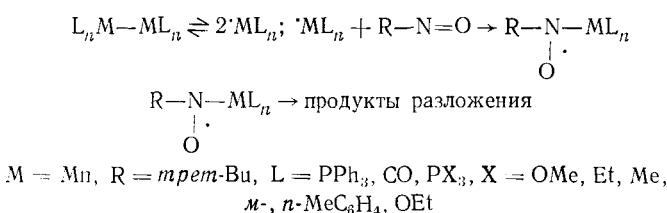


Одним из распространенных способов генерирования свободных радикалов является гомолитическое расщепление связей. Этот метод оказался пригодным для получения парамагнитных продуктов при УФ-облучении биядерных комплексов переходных металлов [86]. Фотолиз бис(трибутилфосфин)димарганецоктакарбонила $Mn_2(CO)_8(PBu_3)_2$ (реакцию проводят в присутствии избытка трибутилфосфина или *трис*(триэтилфосфит)димарганецпентакарбонила $Mn_2(CO)_7[P(OEt)_3]_3$, в гептане, с периодическим удалением выделяющегося CO) приводит к образованию парамагнитных интермедиатов. Спектр ЭПР замороженного облученного раствора свидетельствует о наличии в системе радикала $Mn(CO)_3(PBu_3)_3$ (его структура — тетрагональная пирамида с *транс*-аксиальными фосфиновыми лигандами). Образующийся радикал медленно реагирует с растворителем с отрывом атома водорода — реакция, типичная для активных свободных радикалов. Образование всех возможных продуктов в результате реакций свободных радикалов можно представить схемой:

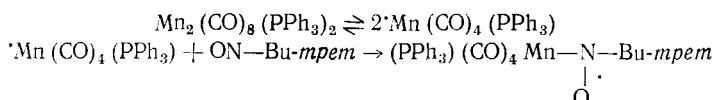


В спектре ЭПР проявляется СТВ с двумя эквивалентными ядрами ^{31}P ($I=1/2$), $a_{II}=20$ Э, $a_\perp=19$ Э) и с одним ядром ^{55}Mn ($I=5/2$, $a_{II}=54,1$ Э, $a_\perp=35,7$ Э); g -фактор составляет 2,040. Аналогичная картина наблюдается и для триэтилфосфитных производных марганца [86].

Кроме фотолитического способа расщепления связей с образованием свободно-радикальных частиц, используется и термолиз [87]. Термический распад комплексов марганца приводит, как и в случае фотолиза, к парамагнитным продуктам, образование которых может быть доказано с помощью метода спиновой ловушки с применением в качестве улавливающего агента *трет*-бутилнитроксида:

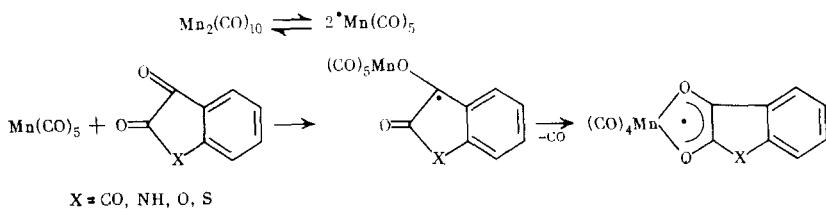


Иногда удается зафиксировать промежуточно образовавшийся свободный радикал, как, например, в случае трифенилфосфинмарганецтетракарбонила:

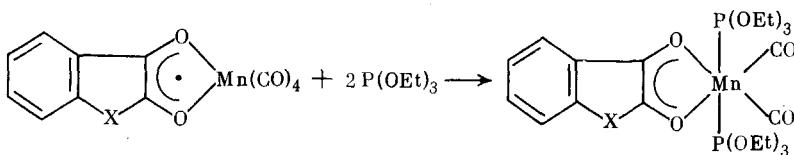


В спектрах ЭПР регистрируются линии, обусловленные СТВ с ядрами ^{55}Mn , ^{31}P , ^{14}N . В некоторых случаях [88] рассматривались карбонилы металлов типа $M_2(CO)_{10}$, где $M=Mn$, Re .

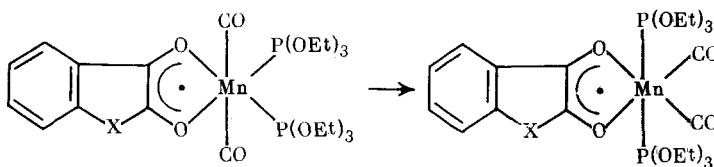
При облучении декакарбонилов металлов в присутствии 1,2-дикарбонильных соединений [89] образуются продукты присоединения свободных радикалов к дикетонам:



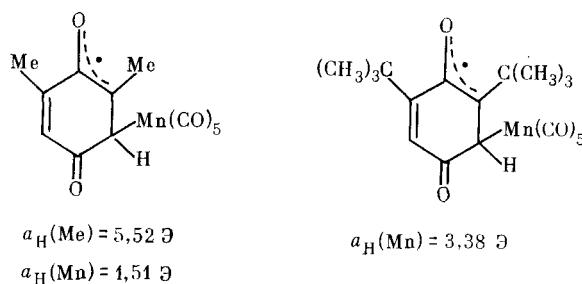
Взаимодействие полученного парамагнитного хелата с фосфинами дает продукты дальнейших превращений, но парамагнетизм молекулы сохраняется, при этом наблюдается дополнительное СТВ с ядрами ^{31}P триэтилфосфиновых лигандов:



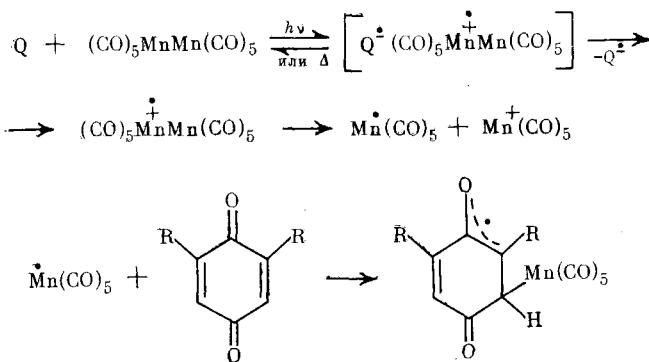
По предположению авторов [89], в парамагнитных комплексах такого типа имеет место *цикло-транс*-изомеризация:



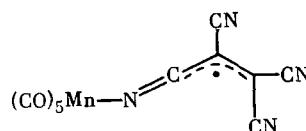
Хелаты подобного типа будут описаны ниже. Взаимодействие с хинонами и α -дикетонами свободных металлцентрированных радикалов, образующихся в результате термического или фотолитического расщепления связи металл — металл в $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, $(\text{Me})_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$, $\text{Me}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$, 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:



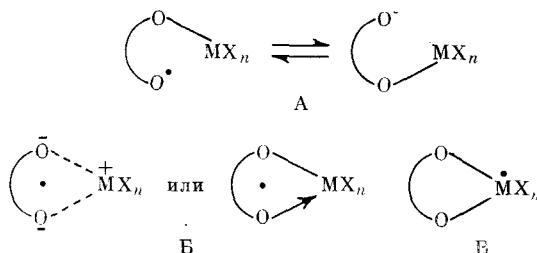
Авторы [90] предлагают следующую схему образования этих парамагнитных частиц:



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

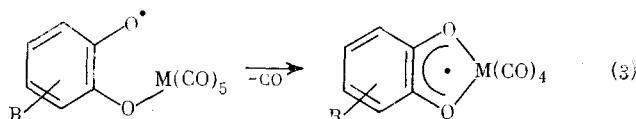
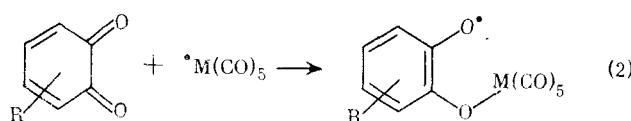
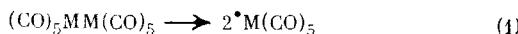


В том случае, когда димеры карбонилов металлов взаимодействуют с *ортого*-хинонами, следует рассматривать несколько вероятных структур образующихся продуктов [92]: структуры феноксильного типа с локализацией металлогорганического фрагмента, у одного из атомов кислорода (А), структура семихинонного или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



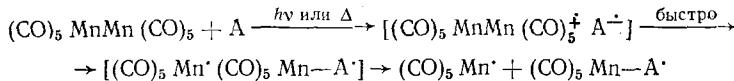
Присоединение фрагмента ${}^\cdot\text{M}(\text{CO})_5$, образующегося при диссоциации исходного димера, приводит к структуре (А), устойчивой только при низкой температуре. При незначительном нагревании происходит элиминирование одной CO -группы, и спектры ЭПР указывают на образование структуры (Б),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

В целом реакцию биядерных карбонилов металлов с *ортого*-хинонами можно представить следующей цепью превращений:

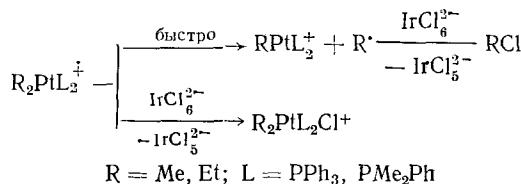


Энергия активации мономолекулярной реакции (3) (17,3 ккал/моль) и константа скорости ($k_{20^\circ} = 0,07 \text{ с}^{-1}$), а также все спектральные характеристики первичных (2) и вторичных (3) радикалов приведены в работе [92].

Если гомолиз не предшествует образованию продуктов реакции, то можно представить такой путь реакции [94], когда взаимодействие $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ с акцептором А происходит на первой стадии за счет одноэлектронного переноса, а затем идет перегруппировка в клетке:

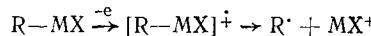


При изучении окислительно-восстановительных процессов в металлоорганической химии возникает вопрос о возникновении промежуточно образующихся парамагнитных продуктов и дальнейшем пути их превращений. В работе [95] предложена схема процесса переноса электрона в реакции платинаорганических соединений с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

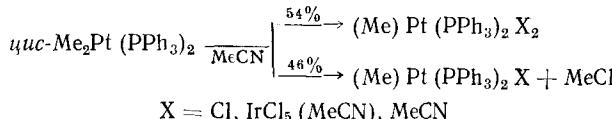


Легкость одноэлектронного окисления падает в ряду: $\text{Et}_2\text{Pt}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2 > \text{Me}_2\text{Pt}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2 > \text{Et}_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2 > \text{Me}_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$.

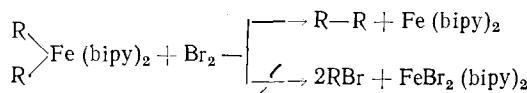
При окислении R_2PtL_2 действием TCNQ образуется радикальная пара; анион-радикал TCNQ проявляется в спектрах ЭПР. Дальнейшие превращения следуют после выхода радикалов из клетки. В целом картина идентична распаду металлоорганических соединений непереходных металлов (Mg, Hg, Sn, Pb) [96]:



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 *цикло*-диметил-бис(трифенилфосфин)платины эти возможности приблизительно равнозначны:

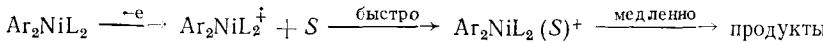


В отличие от предыдущего примера диалкил(бипиридилил)железо дает при окислении бромом смесь углеводородов — продуктов диспропорционирования или димеризации радикалов R^{\cdot} [97]:

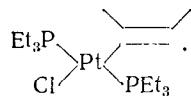


В данном случае координационное число атома железа уменьшается.

Распад арильных соединений никеля протекает с участием координированной молекулы растворителя:



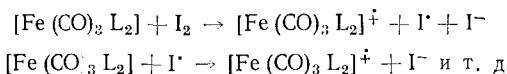
В работе [98] отмечено образование радикала *бис*(триэтилфосфин)(алкен)платинахлорида:



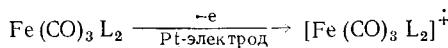
Парамагнитные комплексы палладия π -аллильного типа описаны как промежуточные продукты в реакциях гидрирования нитросоединений, обладающие высокой катализитической активностью [99].

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

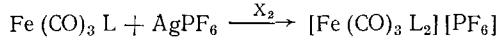
На основании изучения кинетических закономерностей формальной реакции окислительного элиминирования образование катион-радикалов из комплексов железа было постулировано как ее элементарная стадия [102].



Образующиеся катион-радикалы были изучены методом ЭПР-спектроскопии [102]. Прослежено изменение характеристики спектров ЭПР в зависимости от донорных свойств лиганда L, где L = PPh₃, AsPh₃, PMePh₂, P(NMe₂)₃, P(OPh)₃, Ph₂PCN₂PPh₂. 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:

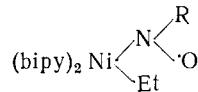


и взаимодействием с солью серебра; в присутствии галогена X реакция идет с образованием диамагнитной соли:



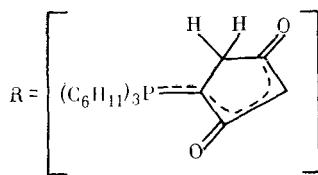
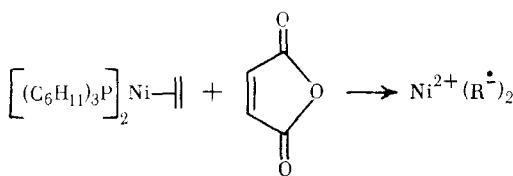
Образующийся парамагнитный катион $[\text{Fe}(\text{CO})_3 \text{L}_2]^+$ представляет собой тригональную бипирамиду *транс*-конфигурации.

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:

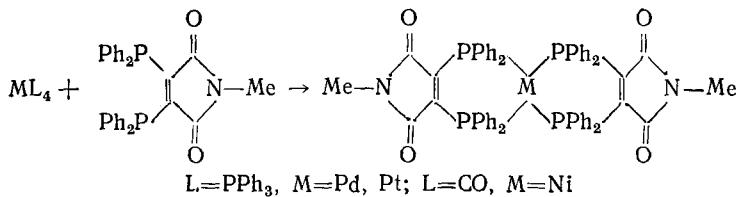


Неожиданным образом протекает взаимодействие *bis*(трициклогексилфосфина)этиленникеля с ангидридом малеиновой кислоты [104]. Предполагается, что в результате межмолекулярного лигандного обмена (замена этилена на ангидрид в сфере металла) происходят дальнейшие превращения с образованием ион-радикальной 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 ³¹P ($a_p = 13,1 \text{ Э}$) и двумя протонами ($a_H = 2,04 \text{ Э}$). В видимой области в спектре присутствует полоса, характерная для катиона Ni(II) [104].

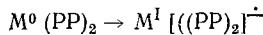
Радикальные комплексы с производными малеиновой кислоты получены и для Pd и Pt [105]. Взаимодействие нульвалентных комплексов Pd, Pt и Ni с дифосфиновыми производными малеинового ангидрида приводит к устойчивому на воздухе диамагнитному комплексу нульвалент-



ногого металла только в случае Ni:

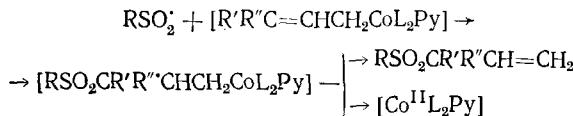


Комплексы Pd и Pt являются парамагнитными продуктами, неустойчивыми на воздухе. Можно считать, что в результате переноса электрона от металла лиганд становится анион-радикалом:

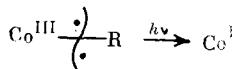


В спектрах ЭПР регистрируются сигналы, обусловленные СТВ с двумя ядрами ^{31}P , N и атомами водорода метильной группы ($a_p = 9,6 \text{ \AA}$, $a_N = -3,0 \text{ \AA}$, $a_H(Me) = 0,68 \text{ \AA}$). Полученные константы СТВ близки к таким в парамагнитной соли $RP^{\cdot-}K^+$.

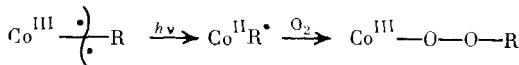
Фотолитическое взаимодействие комплексов кобальта с сульфохлоридом протекает как присоединение активного свободного радикала по двойной связи, вызывая парамагнетизм в лигандной сфере кобальта [106]:



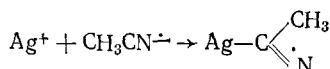
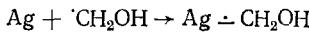
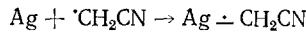
Интересным примером гомолитического расщепления связи металл—лиганд является анаэробный фотолиз производных кобальтоксима, протекающий по схеме [107]:



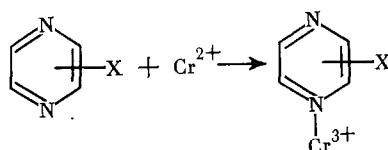
В присутствии кислорода [108] в этой реакции образуются перекиси:



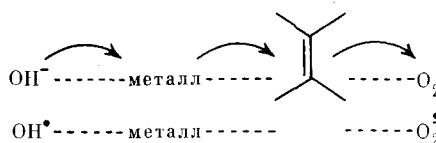
Образование парамагнитных металлорганических соединений может происходить и в результате взаимодействия со свободным органическим радикалом [109]:



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



Чрезвычайно интересная работа [111] по изучению органических фотопререкций 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 удается 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 *ортосемихиноновые* парамагнитные лиганды. Кроме того, в литературе описано большое число примеров комплексов металлов переменной валентности с окисью азота [112] или ее производными, координированными по связи N—O [113—124].

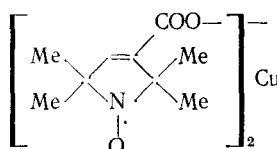
IV. СТАБИЛЬНЫЕ АЗОТОКИСНЫЕ РАДИКАЛЫ В КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

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 N—O; при введении ароматических заместителей ($R^1, R^2 = \text{Ar}$) спиновая плотность на атомах N

и О 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]:



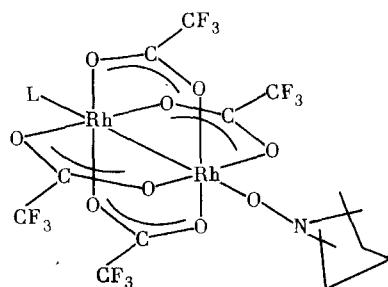
Это соединение выделено в виде устойчивого кристаллического вещества. В твердом виде соль не дает сигнала в спектре ЭПР, в растворе (вода, этанол) регистрируется слабый сигнал.

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 парамагнетен;

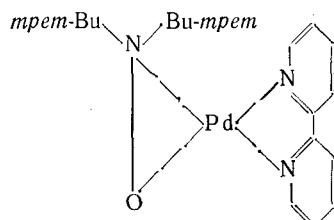
2) координация с другими функциональными группами лиганда, которые имеют более сильную тенденцию к комплексообразованию, чем N—O-группа; при этом возможны обменные взаимодействия радикальных центров между собой и с ионом металла.

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



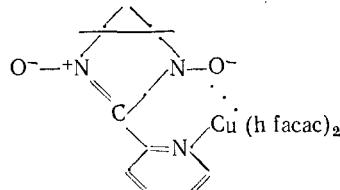
Здесь существует σ -донирование неспаренного электрона нитроксильной группы на d_{z^2} -орбиталь родия и обратное взаимодействие d_{xy} -орбитали атома родия с π^* -орбиталью группы NO, несущей неспаренный электрон.

Необычный трехчленный цикл образуется в комплексе палладия с ди-*трит*-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

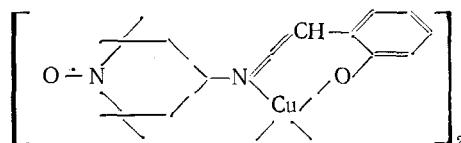
фрагментом, что во многом определяется структурой комплекса. В работах [136—139] показано, как геометрия комплекса влияет на характер связи. Из серии соединений Cu, Mn и V с α , β - и γ -пиридиннитронилнитроксидом диамагнитным является α -пиридиннитронилнитроксид-бис-гексафторацетилацетонат меди или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



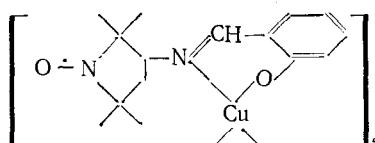
Образование дополнительной координации такого типа объясняется внутримолекулярным процессом переноса электрона с $d_{x^2-y^2}$ -орбитали меди или d_{xy} -орбитали ванадия на 2р ℓ -орбиталь нитроксидной группы и основано на значениях энергий синглет-триплетного расщепления.

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 -имидаэолин-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 исследованы путем определения магнитной восприимчивости и с помощью метода ЭПР [149, 150]. Магнитная восприимчивость комплекса меди с основанием Шиффа [152]

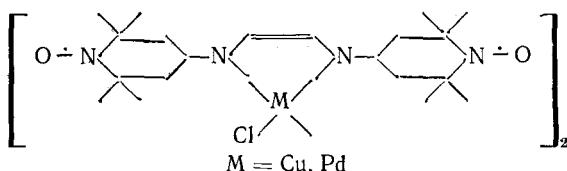


свидетельствует о наличии в молекуле трех неспаренных электронов и равна сумме восприимчивостей трех невзаимодействующих или слабо взаимодействующих спинов. Однако аналогичный комплекс, отличающийся всего лишь на одно метиленовое звено в цикле радикала, оказался диамагнитным в кристаллическом состоянии,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

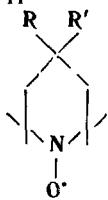


Спектры ЭПР растворов указывают на слабые обменные взаимодействия между радикальными центрами и ионами Cu^{2+} .

Комплексы Ni(II), Pd(II), Zn(II) с 2,2,6,6-тетраметил-4-карбокси-4-аминопиридин-1-оксилом дают типичные для нитроксильных радикалов тройственные 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



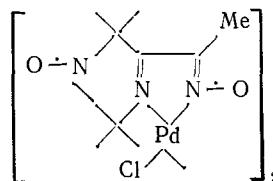
получен спектр ЭПР, характерный для свободных радикалов со слабым обменным взаимодействием радикальных центров: $I < a$, где a — констан-

Комплексы переходных металлов вида ML_nX_m , содержащие иминоксильные фрагменты

R, R'	ML_nHal_m	Ссылки
$R=R'=H$	CoL_2I_2 $(PdLCl)_2$ $CuLCl_2$ $[Rh(hfacac)_2]L$ CoL_2I_2 PdL_2Cl_2 CuL_2Cl_2 NiL_2Hal_2 PtL_2Hal_2 ZnL_2Hal_2 CoL_2 $NiL_2 \cdot 2H_2O$ PdL_2 $PtL_2 \cdot 2H_2O$ CuL_2 ZnL_2 ML_2 , где $M=Co, Pd, Pt, Zn,$ Ni	[141] [141] [141] [130] [141] [141] [141] [142] [142] [142] [141] [141] [141] [141] [141] [141] [141] [142]
$R=H, R'=NH_2$	$PdLCl_2$	[141]
$R=NH_2, R'=COOH$		
$R=H, R'=COOH$	$(CuLCl)_2$ CuL_2	[141] [143, 145]
$R=H, R'=-N\begin{array}{c} \diagup \\ CH \\ \diagdown \\ CH \\ \diagup \\ -N \end{array}$	FeL_3 CoL_2 NiL_2 ZnL_2	[143, 145] [143, 145] [143, 145] [143, 145]
$R=H, R'=-N=CH\begin{array}{c} \diagup \\ C_6H_4 \\ \diagdown \\ -O \end{array}$	ZnL_2	[146]
$R=H, R'=-N=C\begin{array}{c} S \\ \diagup \\ S \end{array}$	HgL_2 CoL_2 NiL_2 CoL_2	[146] [146] [146] [144]
$R, R'=N-N=C-NH_2$	NiL_2 CuL_2 ZnL_2	[144] [144] [144]
$R=H, R'=-N=C\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ N \end{array}$	$CuL(hfaa)_2$	[147], 148]
$R=H, R'=-NH-C\begin{array}{c} \diagup \\ R^* \\ \diagdown \\ O \end{array}$	CuL	[151]
$R=Ph, R'=H$	$[PdLX]_2$	[151]

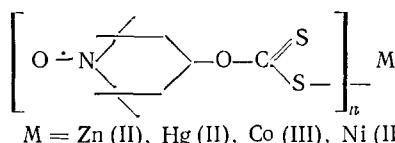
* $R_{\text{п}} -$ остаток порфирина.

та СТВ неспаренного электрона с ядром ^{15}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-аминопиридин-1-оксилом 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].

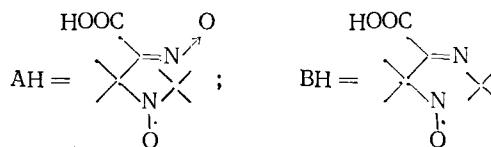
Для комплексов с парамагнитными ксантогенатными лигандами [146]



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

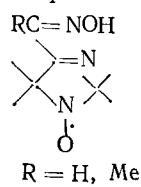
величины g -факторов лежат в пределах 2,0075–2,0089, что мало отличается от g -факторов нитроксильных радикалов. Это объясняется тем, что в данных комплексах ионы металлов слабо взаимодействуют с радикальными центрами. При комнатной температуре в растворах спектры ЭПР характеризуются триплетом ($a_N = 15 \div 16$ 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-оксил за счет оксимной группировки и донорного атома азота кольца



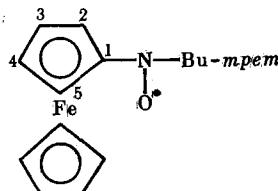
В спектрах ЭПР таких комплексов регистрируется типичный для бирадикалов квинтиплет [158, 159].

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.

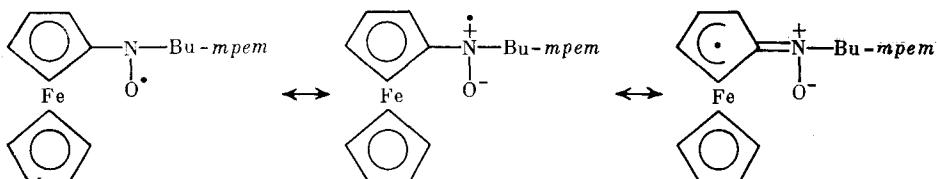
Все перечисленные выше примеры позволяют сделать вывод о том, что в комплексах подобного типа либо присутствует слабое взаимодействие между радикальным центром и ионом металла, либо оно отсутствует вовсе. Это означает, что парамагнитный лиганд практически не вносит изменений в обычные комплексы, будь то ацетаты, ксантофенаты 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.

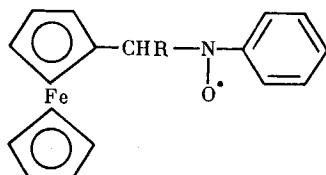
В стабильном нитроксидферроценильном радикале [161] спиновая



плотность на атоме ^{14}N меньше, чем в ди-*трет*-бутилнитроксили ($a_{\text{N}} = 13,3 \text{ Э}$), а g -фактор ($2,0149 \pm 0,0004$) превышает значение g -факторов для арильных азотокисных радикалов (2,006). Константа СТВ ($0,8 \text{ Э}$), соответствующая второму и пятому протонам кольца, в 2,5 раза меньше, чем константа СТВ для соответствующих протонов ($a_{0-\text{H}} \sim 2,0 \text{ Э}$) 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 $a_{\text{N}} = 10,9 \text{ Э}$, $a_{\text{H}} = 2,95 \text{ Э}$ [162]

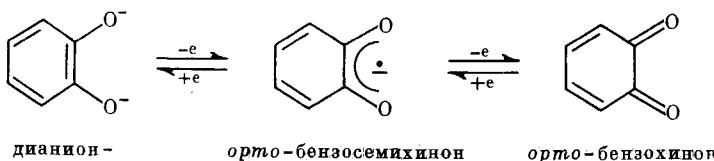


$\text{R} = \text{MeC}_6\text{H}_4, \text{Ph, Me}$

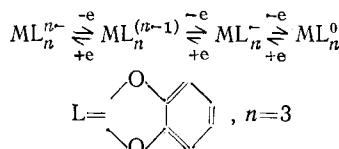
V. КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С *ортo*-СЕМИХИНОНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

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].

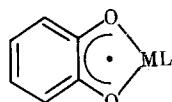
Соединения типа *ортого*-хинонов [166] характеризуются образованием редокс-триады:



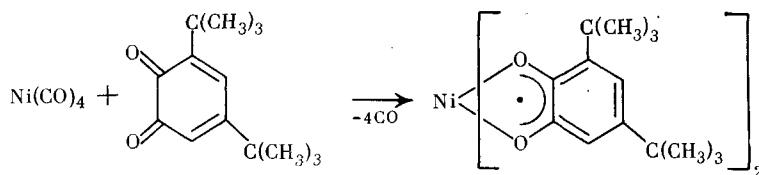
Следовало ожидать, что такую же систему, связанную одноэлектронными переходами, будут образовывать и хелаты переходных металлов



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-*тетр*-бутил-1,2-бензохиноном [167]:

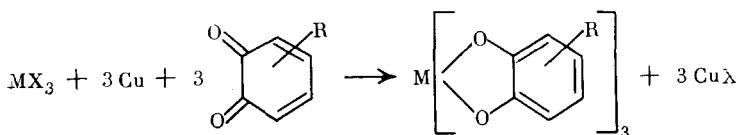


В 1974 г. были получены комплексы Cr, Mo, W на основе *ортого*-хлоранила [168—171].

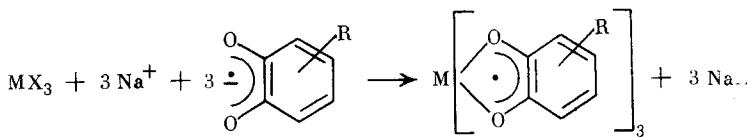
Наибольшее развитие химия комплексов переходных металлов с парамагнитными *ортосемихиноновыми* лигандами получила в работах Рazuваева, Абакумова с сотр. [172—177]. Получены комплексы Cu, Ag, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ga, Gd, Pd, Ni с *ортосемихиноновыми* фрагментами [173—177].

Методы синтеза комплексов трехвалентных металлов можно объединить в следующие группы:

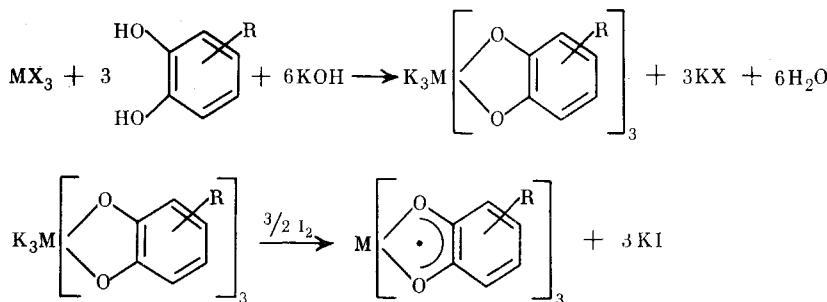
1. Взаимодействие галогенидов металлов и *ортого*-хинонов в присутствии металлической меди:



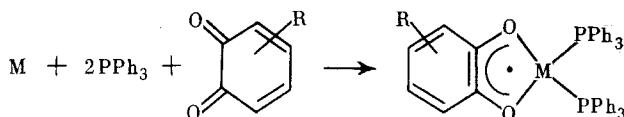
2. Реакция галогенидов переходных металлов с *ортосемихинолятом* натрия или таллия:



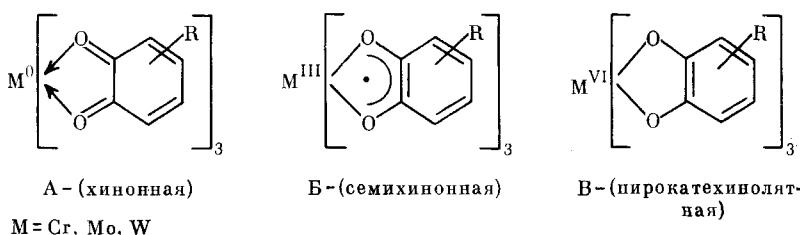
3. Реакция обмена соли переходного металла с дианионом пирокатехина:



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



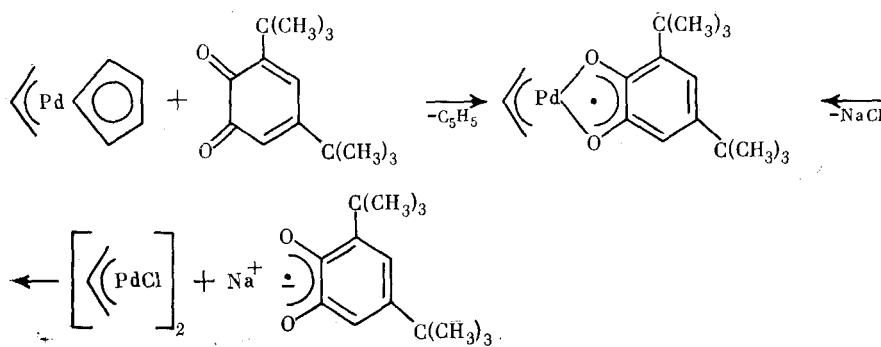
Таким образом, были синтезированы комплексы различных переходных металлов. Из трех возможных типов структур указанных комплексов, авторы [176] считают наиболее близкой к реальности структуру Б:



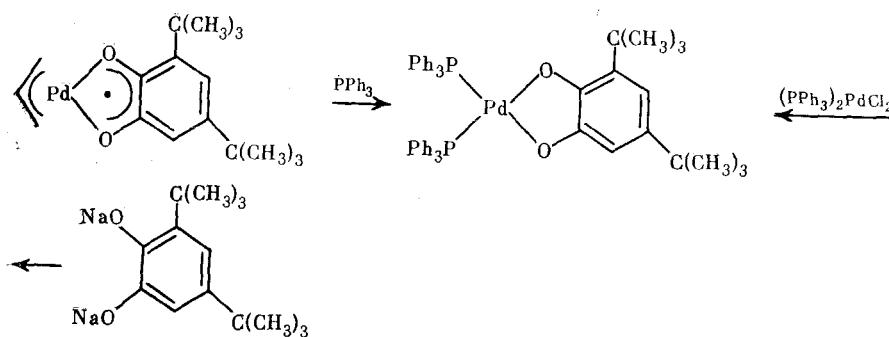
и предлагают для лигандов подобного типа название «квазирадикальные лиганды», подразумевая возможные обменные взаимодействия между парамагнитным фрагментом и ионом металла [176].

В общем случае картина распределения спиновой плотности в парамагнитном комплексе существенно не отличается от таковой в анион-радикале *ортоСемихинона*. При наличии в молекуле комплекса стабилизирующих лигандов $\mathcal{E}R_3$, где $\mathcal{E} = P, As$, 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].

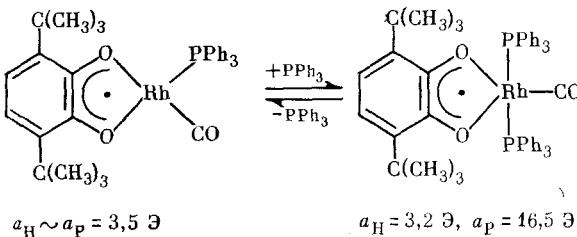
В качестве стороннего лиганда может выступать, например, аллильная группировка:



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 трифенилfosфиновое производное:



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

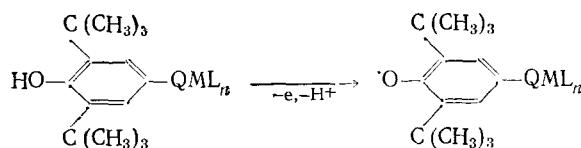


Все полученные парамагнитные комплексы относительно стабильны, устойчивы в присутствии кислорода [178, 179].

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о возможности введения в молекулу комплекса переходного металла *ортого*-семихинолятных свободно-радикальных частиц.

VI. ФЕНОКСИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ В КОМПЛЕКСАХ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

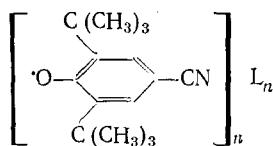
Иной подход к синтезу парамагнитных комплексов был применен при использовании ряда стабильных феноксильных радикалов. Была получена серия комплексов на основе пространственно-затрудненных фенолов, при одноэлектронном окислении которых образуются свободные металлокомплексы, содержащие феноксильные радикалы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



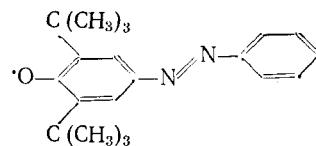
Здесь Q — координирующая группировка, $M = \text{Pd, Pt, Ph}$.

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

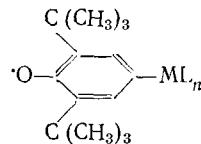
I. n -донорная координация:



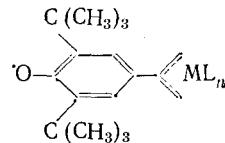
II. σ -связь + n -донорная координация:



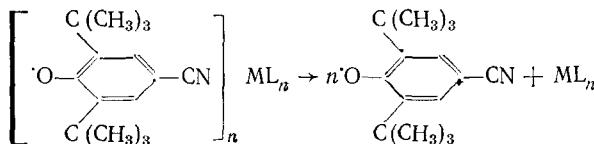
III. σ -связь:



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 ($a_H = 1 \text{ Э}$) и с двумя ядрами ^{14}N ($I = 1, a = 2 \text{ Э}$). 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. *ортого*-металлирование и n -донорная координация (образование металлорганического цикла) существенным образом повышают стабильность свободного органического радикала. Кроме того, при образовании комплексов повышается спиновая проводимость

ТАБЛИЦА 2

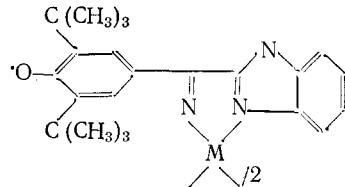
Параметры спектров ЭПР σ -связанных производных феноксильных радикалов (толуол, 25° С) [183]

M	$\alpha^*, \%$	I	$a_H, \text{Э}$	$a_{\text{тр}}, \text{Э}$	$a_M, \text{Э}$	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.

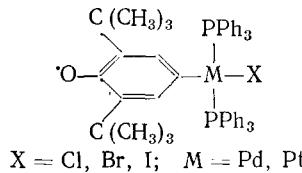
азогруппы, так как в свободном радикале лиганда звено $-\text{N}=\text{N}-$ является «непроводящим».

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

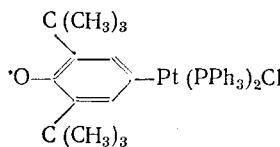


В спектре ЭПР комплекса Pd(II) наблюдается тройной тройной (triplet triplet) для комплекса Pt(II) характерен септиплет ($a_H = 1,7 \text{ Э}, a_N = 4,8 \text{ Э}, a_{\text{Pd}} = 24 \text{ Э}$); для комплекса Pt(II) характерен септиплет ($a_H = 1,7 \text{ Э}, a_N = 3,4 \text{ Э}, a_{\text{Pt}} = 21,5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

Полученные σ -связанные металлорганические 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 $>\text{C}=\text{O}$ в области 1640 cm^{-1} . Платинакомплексы, содержащие 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 металлорганической группировки. Большие значения констант СТВ с ядрами Pd и Pt и ядрами фосфора трифенилфосфиновых лигандов указывают на существенное участие в распределении спиновой плотности d -орбиталей переходного металла и p -орбиталей атомов фосфора трифенилфосфина.

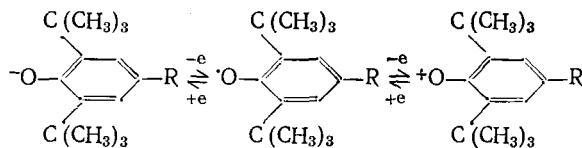
Свободные радикалы проявляют двойственную реакционную способность: в реакциях с восстановителями они принимают, а при взаимодей-

ТАБЛИЦА 3

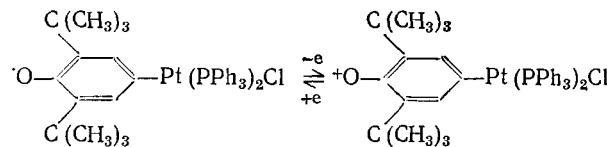
Параметры спектров ЭПР π -аллилпалладийсодержащих феноксильных радикалов (толуол, 25°C) [184]

X	$a_{\text{H}}^{\text{meta}}, \text{Э}$	$a_{\text{H}}^{\text{all}}, \text{Э}$	$a_{\text{Pd}}, \text{Э}$	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
acac	1,8	0,9	—	2,0043
C_5H_5	1,6	0,8	5,4	2,0038

ствии с окислителями отдают один электрон:

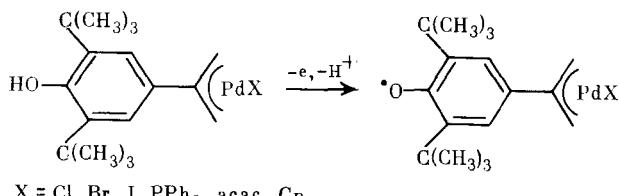


Восстановление феноксильных радикалов до фенолят-ионов — факт достаточно тривиальный, окисление с образованием катиона феноксилия описано только для ограниченного числа органических производных [189, 190]. На примере стабильных σ -связанных производных удалось обнаружить восстановительные свойства металлорганических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



Первоначально в спектрах ЭПР наблюдается наложение двух спектров — исходного феноксильного радикала и анион-радикала TCNQ^- . Со временем сигнал исходного феноксила исчезает, и в спектрах присутствует только сигнал от TCNQ^- . По мере добавления восстановителя сигнал анион-радикала TCNQ^- 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]:



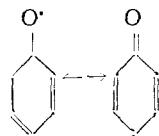
$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{PPh}_3, \text{acac}, \text{Cp}$

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 сателлитные линии в ~ 20 раз меньшей интенсивности, чем основной сигнал. Из табл. 3 видно, что при переходе от хлорида к циклопентадиенильному производному происходит уменьшение ^{105}Pd , причем наибольший эффект

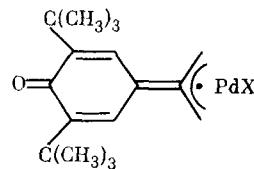
наблюдается для π -цикlopентадиенильного лиганда. В плоских квадратных комплексах эта величина монотонно убывает с увеличением объема заместителя у атома палладия (Cl, Br, I, PPh₃). В формально октаэдрическом π -цикlopентадиенильном производном наблюдается более резкое уменьшение α_{Pd}^{105} . Если 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}^{105} и α_{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 -цикlopентадиенил-палладию [186] линейная зависимость несколько ухудшается ($r=0,966$); прямая в еще большей степени наклонена к оси, на которой отложены значения α_{Pd} . Таким образом, в π -цикlopентадиенильном 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 симметричность в распределении электронной и спиновой плотностей в изученных соединениях. Как было показано ранее [191], между фенильным ядром и π -аллильным лигантом 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 (квинтиплет, $a_{\text{H}}=1$ 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]

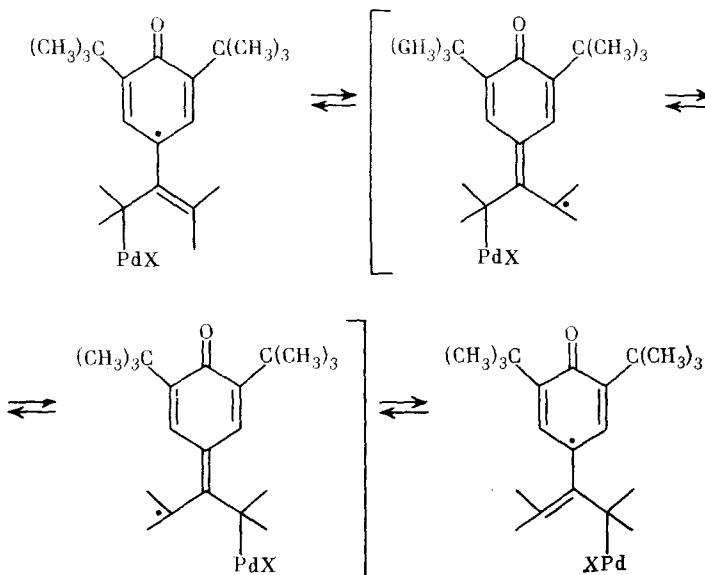
Растворитель	$a_{105}\text{Pd}$, Э	Растворитель	$a_{105}\text{Pd}$, Э
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	14,6	Диоксан	13,2
$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	13,6	Толуол	13,1

ТАБЛИЦА 5
Температурная зависимость $a_{105}\text{Pd}$ (толуол) [184]

t , °С	20	0	-20	-40	-60
$a_{105}\text{Pd}$, 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.

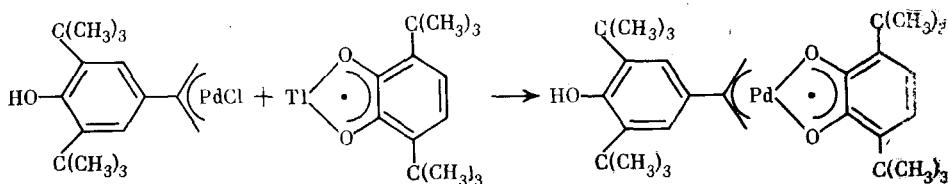
Эквивалентность четырех аллильных протонов, наблюдаемая в шкале времени ЭПР при переводе системы из диамагнитной в парамагнитную, свидетельствует о том, что для внутримолекулярных перегруппировок в свободных радикалах энергетический барьер ниже, чем в соответствующих им диамагнитных соединениях. Иными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



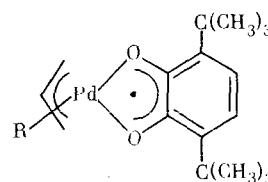
Вследствие этого система напоминает аллильные соединения непереходных металлов, для которых показана определяющая роль металлотропии в динамических процессах, приводящих к эквивалентности терминальных атомов водорода [198].

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-*трит*-бутил-*орт*-семихинолятом таллия:

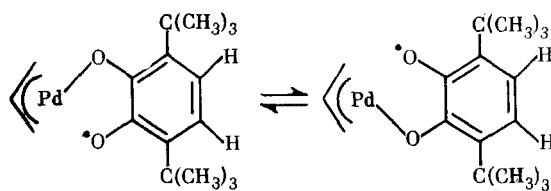


Неспаренный электрон взаимодействует с двумя эквивалентными протонами *орт*-семихинолятного кольца ($a_H = 3,37$ Э), с магнитным изотопом ^{105}Pd ($a_{\text{Pd}} = 2,35$ Э) и с двумя протонами аллильного фрагмента ($a_H^{all} = 0,97$ Э). Аналогичная картина наблюдается и для других замещенных π -аллильных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

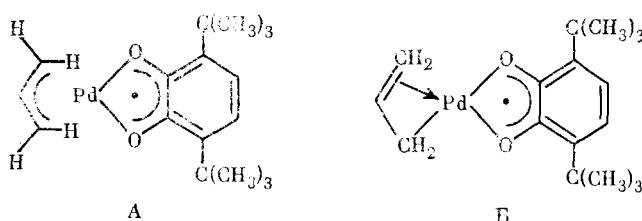


$R = 2-\text{H}, 2-\text{Ph}, 2-\text{MeOC}_6\text{H}_4, 1-\text{FC}_6\text{H}_4$

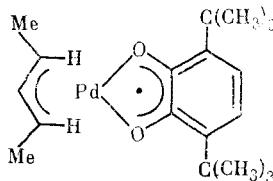
Во всех случаях появляется триплет от двух протонов парамагнитного лиганда и двух протонов π -аллильного лиганда; каждая компонента этого триплета расщепляется еще на триплет. Эквивалентность двух протонов в *орт*-семихинолятном лиганде является следствием быстрой обратимой миграции атома палладия [199]:



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):

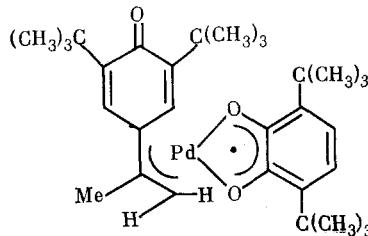


Для решения этого вопроса был использован 1,3-замещенный аллильный комплекс вида:



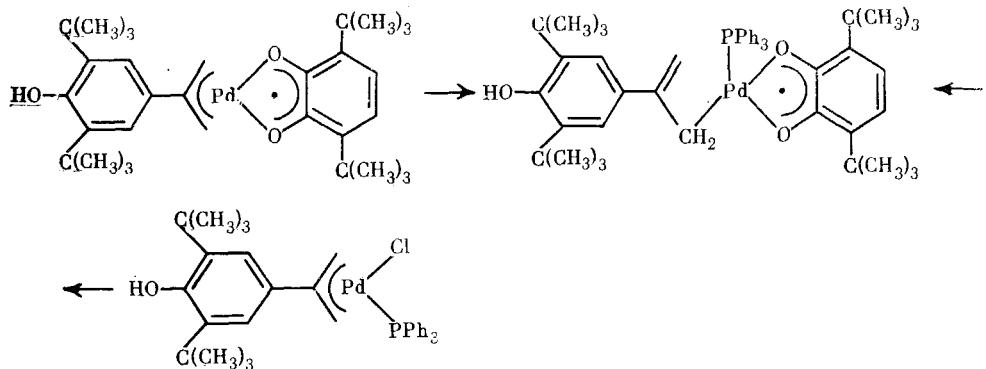
В спектре ЭПР этого радикала присутствует тройной ряд, обусловлен взаимодействием неспаренного электрона только с двумя *анти*-протонами π -аллильного лиганда.

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

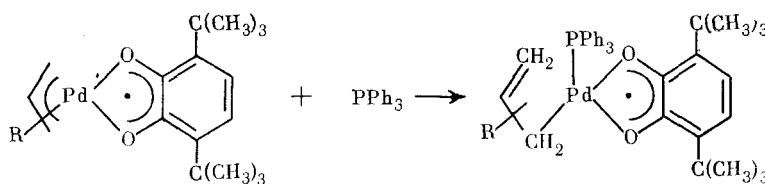


В этом случае неспаренный электрон взаимодействует только с одним *анти*-протоном аллила, причем константа СТВ составляет $\sim 0,5$ Э, что приблизительно вдвое меньше, чем во всех описанных выше случаях [181, 184].

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

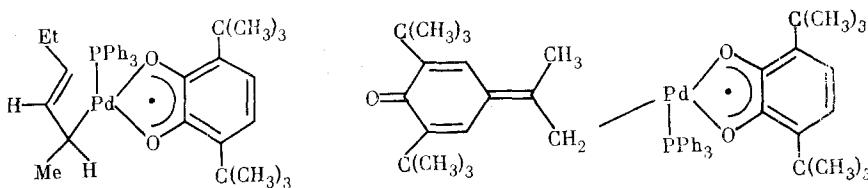


Аналогичный переход, который приводит в целом к перестройке системы связей, изучен спектрально для комплексов с различными заместителями в π -аллильном лиганде.



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 тройной ряд за счет двух протонов концевого атома углерода ($a_{\text{H}}=0,4\div 0,6$ Э), кроме того неспаренный электрон взаимодействует с ядром ^{31}P ($a_{^{31}\text{P}}=2,55$ Э).

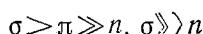
Для 1-метил-3-этил-аллилпallадий-*ортo*-семихинолята в спектрах ЭПР регистрируется дублет от одного протона ($a_{\text{H}}=0,5$ Э), а для хиноидного комплекса — тройной ряд от двух протонов ($a_{\text{H}}=0,6$ Э) [184]:



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.

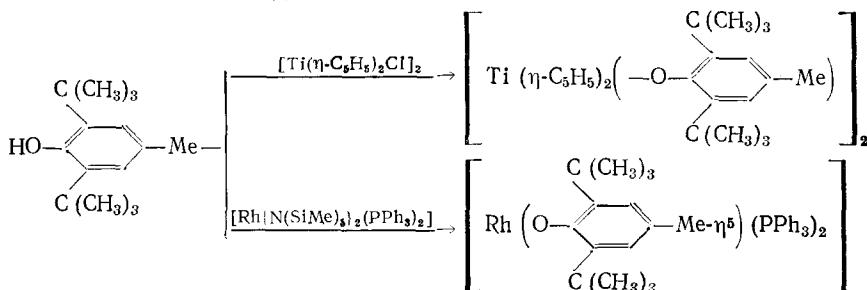
При изучении свободных радикалов, генерированных окислением π -аллилпалладийзамещенных фенолов, обратил на себя внимание еще один факт. Радикал, соответствующий исходному лиганду, 2,6-ди-*тетр*-бутил-4-изопропилфенолу, крайне нестабилен [200], и его невозможно зарегистрировать методом ЭПР. В то же время 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 металла — лиганд в существенной степени определяют устойчивость металлорганических свободных радикалов.

Обнаруженный порядок влияния



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 металла — 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. И., Гольданский В. И., Молин Ю. Н., Нерминов 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. Lyatifov 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., Sinitzyna 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., Sinitzyna 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., Valentini V. Inorg. Chim. Acta, 1977, v. 25, p. 113.
37. Кошкина Г. Н., Овчинников И. В., Троцкая 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. Dassy R. E., Stary F. E., King R. B., Waldrop M. *Ibid.*, 1966, v. 88, p. 471.

47. Dassy R. E., King R. B., Waldrop M. *Ibid.*, 1966, v. 88, p. 5112.

48. Dassy R. E., Weissman P. M., Pohl R. L. *Ibid.*, 1966, v. 88, p. 5117.

49. Dassy R. E., Pohl R. L., King R. B. *Ibid.*, 1966, v. 88, p. 5121.

50. Dassy R. E., Weissman P. M. *Ibid.*, 1966, v. 88, p. 5124.

51. Dassy R. E., Weissman P. M. *Ibid.*, 1966, v. 88, p. 5129.

52. Psarras T., Dassy R. E. *Ibid.*, 1966, v. 88, p. 5132.

53. Dassy R. E., Pohl R. L. *Ibid.*, 1968, v. 90, p. 1995.

54. Dassy R. E., Kornmann R., Smith C., Haytor R. *Ibid.*, 1968, v. 90, p. 2001.

55. Dassy R. E., Pohl P. L. *Ibid.*, 1968, v. 90, p. 2005.

56. Dassy R. E., Charkoudian J. C., Abeles T. P., Rhengold A. L. *Ibid.*, 1970, v. 92, p. 3947.

57. Dassy R. E., Bares L. A. *Organometal. Electrochem.*, 1972, v. 5, p. 415.

58. Dassy 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.-K., 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. Ceccan A., Corvaja C., Giacometti 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., Pochopien D. J. *Org. Chem.*, 1971, v. 36, p. 2092.

71. McDonnel J., Pochopien 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., Swartjend-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., Соловьевиков 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., Нифантьев Э. Е. *Коорд. химия*, 1977, т. 3, с. 1226.

100. Замарев К. И. *Кинетика и катализ*, 1980, т. 21, с. 295.

101. Чуковская Е. И., Гасанова Р. Г., Кандров 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., Gaudemmer 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. Giannotti 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., Lewis J. *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., Kikulski 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., Matsabayashi G., Tanaka T. *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 1976, v. 12, p. 813.

125. Бучанченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973.

126. Розанцев Э. Г. Свободные иминоксильные 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., Matsabayashi 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., Boymel 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., Herburn S. P., Dunlop R. S., Mills H. H. *Chem. Commun.*, 1969, p. 698.

162. Cais M., Ashkenasi P., Dani S., Gottlieb 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. Cigris 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. Abakumov 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. Razuvaev G. A., Teplova I. A., Chalnova K. G., Abakumov G. A. *J. Organometal. Chem.*, 1978, v. 157, p. 353.

179. Razuvaev G. A., Cherkasov V. K., Abakumov 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., Proko'ev A. I., Okhlobystin O. Yu. IX Int. Conf. on Organometallic Chemistry, Dijon (France), 1979, p. P42W.

183. Milaeva E. R., Rubezhov A. Z., Proko'ev A. I., Milaev A. G., Okhlobystin O. Yu. *J. Organometal. Chem.*, 1980, v. 188, p. C43.

184. Milaeva E. R., Rubezhov A. Z., Proko'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., Кощенко 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., Umbax 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., Бидзили В. А. *Теор. эксперим. химия*, 1966, т. 2, с. 691.

194. Прокофьев А. И., Соловьевников С. П., Богданов Г. Н., Никифоров Г. А., Еришов В. В. Там же, 1967, т. 3, с. 416.

195. Прокофьев А. И., Соловьевников С. П., Никифоров Г. А. Там же, 1968, т. 4, с. 700.

196. Прокофьев А. И., Соловьевников 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. Несмиянов А. Н. М.: Наука, 1975, гл. 10.

199. Бубнов Н. Н., Соловьевников 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. Несмиянова, Москва