

УДК 541.515

СТРУКТУРА И СТЕРЕОХИМИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ  
КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С *o*-ХИНОНАМИ*Кабачник М. И., Бубнов Н. Н., Солодовников С. П.,  
Прокофьев А. И.*

Приведены данные по изучению спектров ЭПР комплексов переходных металлов и металлов IV группы с *o*-семихинонными лигандами. Анализ *g*-факторов и констант сверхтонкого взаимодействия использован для определения строения комплексов, электронной конфигурации металла и процессов лигандного замещения.

Библиография — 56 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	487
II. Электронная структура парамагнитных комплексов марганца, рения, железа, молибдена, вольфрама и хрома с <i>o</i> -хинонами . . . . .	489
III. Стереохимия парамагнитных хелатных комплексов элементов IV группы с семихинонными лигандами . . . . .	506

## I. ВВЕДЕНИЕ

В координационной химии металлов в последнее время возник новый раздел, связанный с широким использованием *o*-хинонных лигандов. Особенности электронного строения *o*-хинонов приводят к тому, что в зависимости от условий, этот лиганд может выступать либо в качестве парамагнитного анион-радикала, либо в качестве диамагнитного дианиона — пирокатехата, либо, в редких случаях, в качестве невосстановленной молекулы *o*-хинона. Таким образом, в отличие от традиционной задачи координационной химии, связанной в первую очередь с описанием электронной структуры центрального иона металла, возникает дополнительная задача определения степени восстановления лиганда.

Интерес к этим объектам в первое время был обусловлен исключительно разнообразием электронных структур, возникающих в данных комплексах. Однако вскоре выяснилось, что комплексы *o*-хинонов с некоторыми переходными металлами имеют важное биохимическое значение. Было установлено, что некоторые микроорганизмы используют в качестве железосвязывающего агента специальные вещества — «сидерофоры».

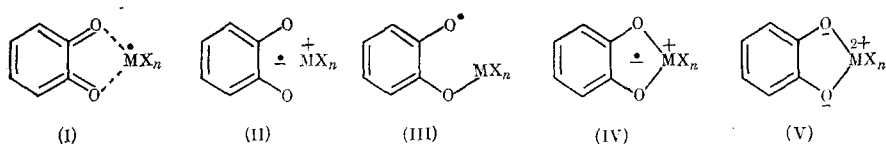
Один из таких «сидерофоров» — энтеробактин — содержит в своей молекуле три пирокатехиновых группы, соединенных между собой с помощью макроцикла. Комплексы  $\text{Fe}^{3+}$  с энтеробактином отличаются исключительной устойчивостью [1, 2]. Известно, что условия роста патогенных бактерий определенным образом связаны с содержанием железа в организме человека [3]. Таким образом, изучение образования и строения комплексов *o*-хинонов с металлами переменной валентности приобретает важное практическое значение.

Анализ большого количества работ по изучению строения *o*-хинонных комплексов с переходными металлами с помощью метода рентгеноструктурного анализа приведен в обзоре [4]. По данным работы [4], длина карбонильной связи C—O в *o*-хиноне является характеристичной и позволяет оценить степень восстановления лиганда. Наибольшее количество констант устойчивости комплексов было определено для иона  $\text{Fe}^{3+}$ . Было найдено, что у комплекса  $\text{Fe}^{3+}$  с энтеробактином наибольшая константа устойчивости [5]. Показано, что синтетические аналоги энтеробактина, а также *o*-хинона простого строения образуют с  $\text{Fe}^{3+}$  ком-

плексы с высокими константами устойчивости [5]. К химическим особенностям комплексов переходных металлов с *o*-хинонами следует отнести способность их к многоступенчатому окислению и восстановлению с сохранением структуры [4]. Можно полагать, что донорно-акцепторные взаимодействия лежат в основе реакций этих комплексов с  $N_2$ , CO и  $O_2$ . Было найдено, что ванадиевые комплексы пирокатехина в определенных условиях активно фиксируют молекулярный азот [6]. Оказалось, что ванадиевые комплексы способны также обратимо присоединять  $O_2$ , NO и CO [7].

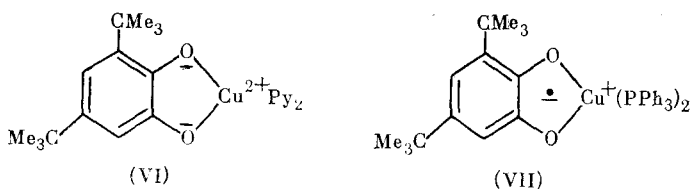
Формальное рассмотрение электронного строения комплексов *o*-хинонов с металлами принято проводить в рамках окислительно-восстановительной триады *o*-хинона. С учетом координации можно представить себе различные структуры комплекса *o*-хинона с металлоорганическим фрагментом  $MX_n$ , имеющим нечетное число электронов. Нами будут рассмотрены парамагнитные комплексы именно такого типа.

В принципе *o*-хинонные лиганды могут давать следующие типы комплексов:



Реализация той или иной структуры зависит от природы M и X и от значения числа  $n$ . Структура (I) отвечает координации нейтрального *o*-хинона за счет неподеленных электронных пар атомов кислорода. Структуры (II)—(IV) соответствуют координации полувосстановленной формы хинона — семихинонного анион-радикала и различаются распределением неспаренного электрона между металлом и лигандом. Структура (V) отражает координацию полностью восстановленного хинона-дианиона пирокатехата.

Наглядным примером превращения структур может служить изменение степени окисления атома меди и степени восстановления лиганда в следующих комплексах [8, 9]:



Энергетические различия между структурами (VI) и (VII) невелики, а замена пиридина на трифенилфосфин приводит к резкому изменению электронной структуры комплекса. В некоторых случаях предполагается возможность равновесия между формами (VI) и (VII), как, например, в случае бипиридилового аддукта комплекса Co с 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноном [10]. Однако такие предположения обязательно должны сопровождаться указанием на характер скелетных изменений в комплексах, без которых, естественно, никакие переходы между «электронными изомерами» невозможны. Удобным методом изучения указанных выше переходов является фотохимический синтез комплексов *o*-хинонов с радикальными металлоорганическими фрагментами. В отличие от других методов [11—14] он позволяет фиксировать не только конечные продукты реакции, но и промежуточные неустойчивые комплексы.

Координационная химия элементов IV группы развита значительно слабее, чем в случае переходных металлов. Использование семихинонных парамагнитных лигандов открывает широкие возможности для изучения стереохимии координационных соединений кремния и олова. В ка-

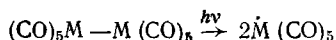
честве основных методы изучения электронного строения комплексов *o*-хинонов использованы методы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и электронной абсорбционной спектроскопии.

Цель настоящего обзора — рассмотреть особенности строения комплексов и многообразие электронных конфигураций металла и лигандов и продемонстрировать возможности метода ЭПР с точки зрения решения различных стереохимических задач.

## II. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ПАРАМАГНИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА, РЕНИЯ, ЖЕЛЕЗА, МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА И ХРОМА С *o*-ХИНОНАМИ

### 1. Спектры ЭПР и электронные спектры поглощения комплексов *o*-хинонов с пента- и тетракарбонилами марганца и рения

Известно, что фотолиз декакарбониллов марганца и рения приводит к образованию соответствующих радикалов [15],



где  $\text{M}=\text{Mn}$ ,  $\text{Re}$ . Взаимодействие этих радикалов с *o*-хинонами в зависимости от температуры приводит к образованию комплексов различного строения.

При взаимодействии пентакарбонила марганца с *o*-хинонами удалось зарегистрировать первичные радикалы, не обнаруженные в работах [16—19], определить их стабильность и измерить константы скорости превращения [22]. Фотолиз  $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$  с 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноном в пентане при  $-80^\circ\text{C}$  приводит к появлению радикала, спектр ЭПР которого соответствует взаимодействию электрона с ядром  $^{55}\text{Mn}$  ( $I=5/2$ ) и с двумя неэквивалентными протонами пирокатехинового лиганда (рис. 1).

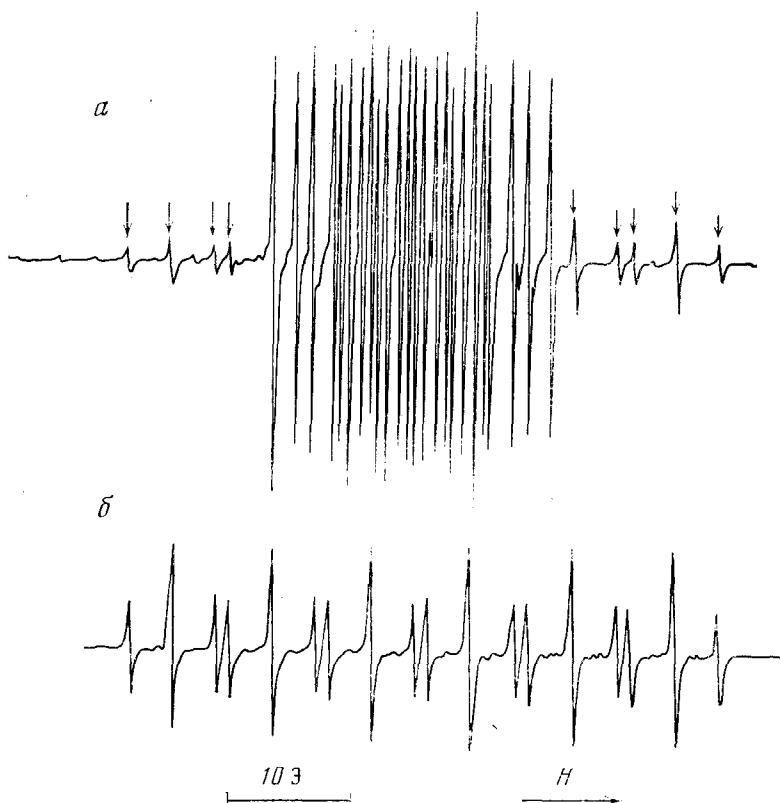
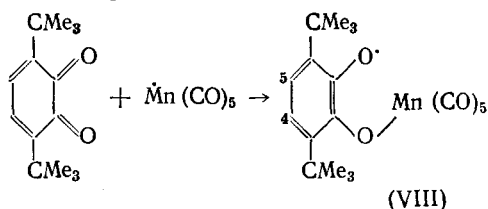


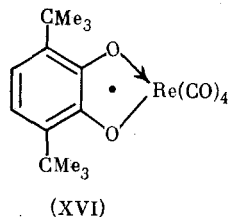
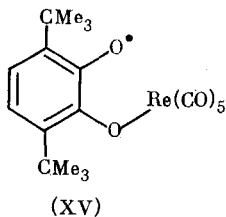
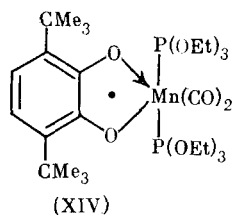
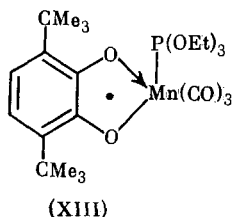
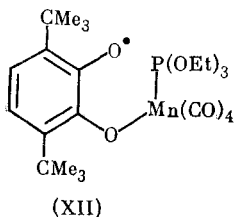
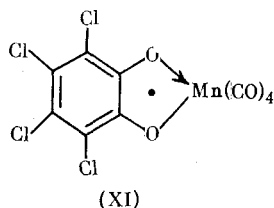
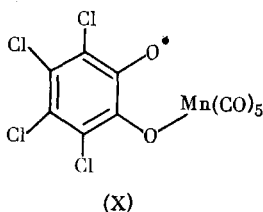
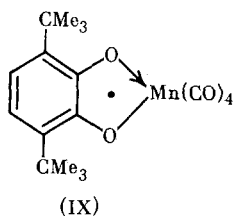
Рис. 1. Спектры ЭПР радикалов (VIII) (а) и (IX) (б) в пентане при  $-80^\circ\text{C}$  (а) и  $20^\circ\text{C}$  (б); стрелкой отмечены линии радикала (IX) [22]

Исходя из особенностей распределения плотности неспаренного электрона в пирокатехиновом лиганде, радикалу (VIII) приписана структура с локализацией неспаренного электрона на атоме кислорода:



При этом большее значение константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) (5 Э) относится к кольцевому протону в положении 4 к одновалентному атому кислорода пирокатехинового лиганда, а меньшее (1, 7 Э) — к протону в положении 5. В интервале температур от  $-100$  до  $-20^\circ\text{C}$  в спектрах комплекса ЭПР (VIII) эффекты альтернирования ширины линий СТС не проявляются, на основании чего можно сделать вывод об отсутствии миграции фрагмента  $-\text{M}(\text{CO})_5$  между атомами кислорода пирокатехинового лиганда в радикале (VIII) во временной шкале ЭПР. Трудность реализации таутомерных переходов в этом случае, по-видимому, связана с координационной насыщенностью атома Mn и с невозможностью дополнительной координации к нему одновалентного атома кислорода.

Радикал (VIII) относительно неустойчив и при нагревании до температуры выше  $-80^\circ\text{C}$  превращается (в отсутствие УФ-облучения) в радикал (IX), характеризующийся значительным СТВ с ядром  $^{55}\text{Mn}$  и с двумя эквивалентными протонами пирокатехинового лиганда (рис. 1, табл. 1). В табл. 1 приведены спектральные характеристики частиц следующего строения:



Вследствие малой стабильности радикала (VIII) он не был зафиксирован в предыдущих исследованиях [16—19]. Относительно строения радикалов (IX) существует дискуссия по поводу того, содержат они фрагменты  $\text{Mn}(\text{CO})_5$  или  $\text{Mn}(\text{CO})_4$ . В работах [16, 17] было высказано предположение, что в радикалах типа (IX) присутствует фрагмент  $\text{Mn}(\text{CO})_4$ . Полученные в работе [22] данные служат веским доводом в

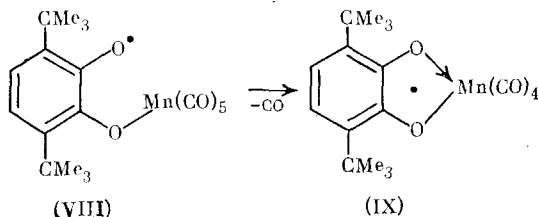
ТАБЛИЦА 1

Спектральные параметры (Э) первичных и вторичных радикалов, образующихся при взаимодействии *о*-хинонов с пентакарбонилами марганца и рения [22,23]

Радикал	$a_{\text{H}(4)}$	$a_{\text{H}(5)}$	$a_{\text{Mn}}$	$a_{\text{P}}$
(VIII)	5,0	1,7	3,0	—
(IX)	3,4	3,4	7,7	—
(X)	—	—	2,8	—
(XI)	—	—	8,7	—
(XII)	5,1	1,7	2,2	6,0
(XIII)	3,15	3,15	10,1	43,0
(XIV)	2,7	2,7	16,1	54,0
(XV)	—	—	6,6	—
(XVI)	3,8	3,8	29,0	—

Примечание: для радикала (XI) получено значение  $a_{\text{Cl}}=0,47$  Э (среднее значение констант СТВ неспаренного электрона с ядрами  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$ ); для радикалов (XV) и (XVI) вместо  $a_{\text{Mn}}$  приведена константа СТВ неспаренного электрона с ядрами  $^{185}\text{Re}$  и  $^{187}\text{Re}$

пользу этого предположения, причем, вероятно, радикал (IX) образуется при отщеплении одной СО-группы от первичного радикала (VIII):



Для подтверждения превращения (VIII) в (IX) изучены кинетические закономерности гибели радикалов (VIII) и накопления (IX), из анализа которых вытекает мономолекулярный характер процесса превращения (VIII) в (IX), а весьма близкие значения констант скорости гибели (VIII) ( $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ) и накопления (IX) ( $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ) при  $-30^\circ \text{C}$  свидетельствуют о том, что (VIII) превращается в (IX) практически целиком. Общее выражение для константы скорости мономолекулярного превращения (VIII) в (IX) имеет вид [22]:

$$k, \text{ с}^{-1} = 2 \cdot 10^{15} \exp [-(17300 \pm 1000)/RT]$$

причем  $k(-20^\circ \text{C}) = 0,017 \text{ с}^{-1}$ .

Стабильность изученных первичных марганецсодержащих радикалов существенно зависит от строения взятого *о*-хинона. В случае *о*-хлоранила первичные радикалы (X) (см. табл. 1), отличающиеся от вторичных радикалов (XI) величинами констант СТВ с ядрами  $^{55}\text{Mn}$  и  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$ , оказались гораздо менее стабильными, чем соответствующие комплексы с 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехиновыми лигандами. Скорость гибели радикалов (X) оказалась заметно выше скорости накопления (XI). Это указывает на то, что помимо реакции отщепления группы СО, первичные радикалы в случае *о*-хлоранила участвуют и в других процессах гибели. Однако энергии активации процессов гибели (X) и накопления (XI) оказались примерно одинаковыми. Общее выражение для константы скорости превращения первичного радикала (X) во вторичный (XI), определенной по кривой накопления вторичного радикала (XI) имеет вид:

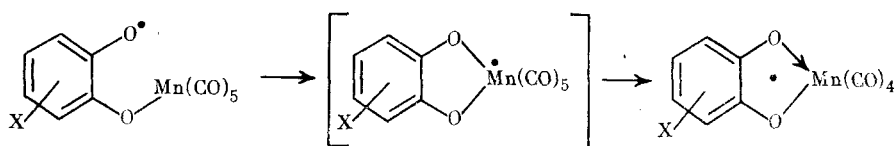
$$k, \text{ с}^{-1} = 5 \cdot 10^6 \exp [-(7600 \pm 1000)/RT]$$

Существенное влияние на стабильность первичных радикалов оказывает триэтилфосфит (ТЭФ). Фотолиз  $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$  в присутствии 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона с добавками ТЭФ приводит к появлению пер-

вичного радикала, которому приписали строение (XII) (см. табл. 1) с несимметричным распределением плотности неспаренного электрона в пирокатехиновом лиганде (на что указывает различие в константах СТВ кольцевых протонов) и с дополнительным СТВ с ядром  $^{31}\text{P}$ . Скорость превращения ( $k=0,0013\text{ с}^{-1}$ ) радикала (XII) во вторичный радикал (XIII), характеризующийся эквивалентными константами СТВ кольцевых протонов и значительно большей константой СТВ, обусловленной взаимодействием с ядром  $^{31}\text{P}$ , заметно ниже приведенной ранее скорости превращения радикала (VIII) в (IX) при  $-20^\circ\text{C}$  [23].

При длительном освещении реакционной смеси в избытке ТЭФ происходит замещение еще одной группы СО на молекулу ТЭФ в координационной сфере марганца, и возникает радикал (XIV), спектральные характеристики которого приведены в табл. 1 [23].

Большое различие в константах гибели первичных радикалов в зависимости от строения лигандов у атома марганца указывает на то, что лимитирующей стадией процесса, по-видимому, является внутримолекулярная атака центрального атома марганца одновалентным атомом кислорода пирокатехинового лиганда. Акцепторные свойства лиганда и донорные свойства марганецсодержащего фрагмента играют при этом важную роль.



Первичные (XV) и вторичные (XVI) ренийевые комплексы, образующиеся при фотохимической реакции 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона с  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ , в отличие от аналогичных марганецсодержащих комплексов, обладают значительно большей шириной линий в спектрах ЭПР, что приводит в некоторых случаях к смазыванию протонной сверхтонкой структуры (СТС). При переходе от (XV) к (XVI) наблюдается резкое увеличение констант СТВ с ядрами  $^{185}\text{Re}$ ,  $^{187}\text{Re}$  (см. табл. 1) [23]. Как следует из табл. 1, замещение СО-группы на молекулы ТЭФ приводит к заметному смещению плотности неспаренного электрона от *о*-хинонного лиганда на атомы марганца, рения и фосфора.

Из анализа спектра ЭПР радикала (VIII) однозначно следует несимметричное присоединение *о*-хинонного лиганда к  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ . Однако по величине разности ( $a_{\text{H}(4)} - a_{\text{H}(5)}$ ) трудно оценить полярность связи лиганда с  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ . Для решения этого вопроса авторы [20] исследовали электронные спектры поглощения изучаемых комплексов. На рис. 2 показаны электронные спектры поглощения марганцевых комплексов (VIII), (IX), (XIII), (XIV) в пентане. При нагревании от  $-100^\circ\text{C}$  до  $20^\circ\text{C}$  можно наблюдать последовательное уменьшение интенсивности полос (VIII) и увеличение полосы (IX). Аналогичное поведение наблюдается при превращении ренийевых комплексов. В табл. 2 представлены спектральные данные для исследованных комплексов. В спектрах комплексов (VIII) и (XV), первичных комплексов марганца и рения, имеются две полосы поглощения в видимой области: около 600 нм и более интенсивная полоса в диапазоне 400—500 нм. В спектрах комплексов (IX) и (XVI), вторичных комплексов марганца и рения, имеется одна полоса в видимой области. В [21] на примере ренийевого комплекса типа (XVI) с 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехиновым лигандом была обнаружена полоса в ультрафиолетовой области с  $\lambda_{\text{макс}}=300\text{ нм}$ . Коэффициенты экстинкции для таких комплексов, определенные в [21], составляют  $\sim 10^3\text{ л/моль}\cdot\text{см}$ .

Последовательное замещение двух СО-групп в комплексе (IX) на две молекулы ТЭФ [22, 23] приводит к сильному bathochromному сдвигу полосы при 540 нм (рис. 2). При проведении реакции при температуре от

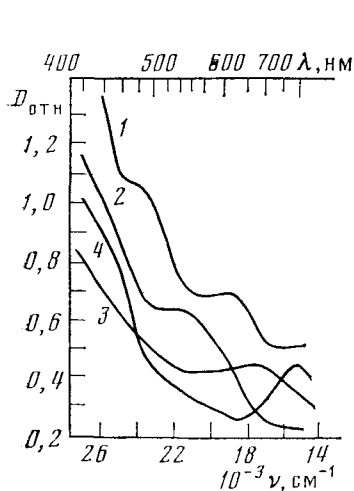


Рис. 2

Рис. 2. Электронные спектры поглощения марганцевых комплексов в пентане: 1 — (VIII) при  $-100^\circ$ , 2 — (IX) при  $20^\circ$ , 3 — (XIII) при  $-150^\circ$ , 4 — (XIV) при  $20^\circ$  C [20]

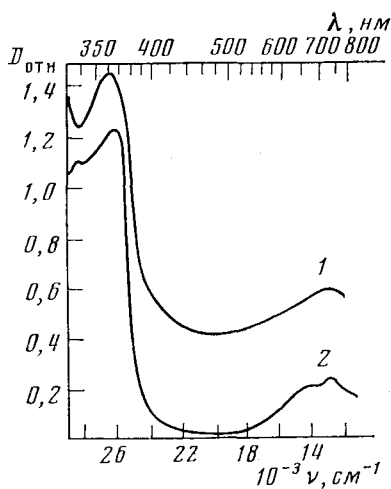


Рис. 3

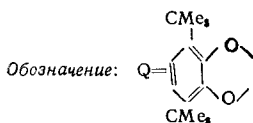
Рис. 3. Электронные спектры анион-радикала  $Q^{\cdot-}Na^+$  в ТГФ при  $70^\circ$  (1) и  $-70^\circ$  C (2) [20]

— $20$  до  $-15^\circ$  C появляется полоса при  $670$  нм, соответствующая комплексу (XIV). При дальнейшем нагревании полоса при  $670$  нм исчезает, и появляется новая полоса с  $\lambda_{\text{макс}}=800$  нм; при протекании реакции при комнатной температуре эта полоса появляется сразу. После регистрации спектров (IX) и (XIV) часть раствора переносилась в ампулу для исследования спектров ЭПР. Наблюдаемые в спектрах ЭПР расщепления сигналов за счет взаимодействия с ядрами атомов водорода, марганца и фосфора [22, 23] подтверждают отнесение полос в электронных спектрах к частицам соответствующего строения. Аналогичные смещения длинноволновой полосы поглощения при замещении СО-групп на

ТАБЛИЦА 2

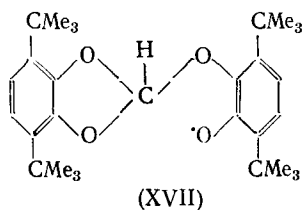
Частоты  $\pi-\pi^*$ -переходов в электронных спектрах поглощения о-семихинонных комплексов карбониллов марганца и рения [20]

Комплекс	Растворитель	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$
$Q^{\cdot-}Mn^+(CO)_5$	толуол	16100; 20800
$Q^{\cdot-}Mn^+(CO)_5$	пентан	16400; 21600
$Q^{\cdot-}Re^+(CO)_5$	толуол	16000; 26000
$Q^{\cdot-}Mn^+(CO)_4$	толуол	17900
$Q^{\cdot-}Mn^+(CO)_4$	пентан	19200
$Q^{\cdot-}Re^+(CO)_4$	толуол	20000
$Q^{\cdot-}Re^+(CO)_4$	пентан	20800
$Q^{\cdot-}Mn^+(CO)_3P(OEt)_3$	пентан	14900
$Q^{\cdot-}Mn^+(CO)_2[P(OEt)_3]_2$	пентан	12500
$Q^{\cdot-}Re^+(CO)P(OEt)_3$	пентан	17200
$Q^{\cdot-}Re^+(CO)_2[P(OEt)_3]_2$	пентан	15000
$Q^{\cdot-}Mn^+(CO)_3NBu_3$	пентан	14300
$Q^{\cdot-}Mn^+(CO)_3(CH_3)_2CO$	ацетон	18800( $20^\circ$ C); 21500( $-50^\circ$ C)
$Cl_4Q^{\cdot-}Mn^+(CO)_4$	гексан	16400



ТЭФ происходит в соответствующих рениевых комплексах (XVI). Батохромное смещение наблюдается и в спектрах комплекса (VIII) в присутствии трибутиламина, что свидетельствует о замещении СО-группы на молекулу амина.

Сходство спектральных характеристик марганцевых и рениевых комплексов (VIII), (XV) и (IX), (XVI) связано как с их сходным строением, так и с тем, что в них хромофором, ответственным за поглощение в видимой области, является *o*-семихинонный лиганд. Хотя электронные спектры поглощения некоторых *o*-семихинонных анион-радикалов были получены ранее [24—26], влияние координации на положение полос поглощения не исследовалось. Для обсуждения спектров комплексов Mn и Re изучено влияние координации катиона Na<sup>+</sup> и *o*-семихинонного лиганда на спектр соответствующего *o*-семихинолята натрия (O<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>) в ТГФ и зарегистрирован электронный спектр поглощения радикала (XVII), в котором пирокатехиновые лиганды ковалентно связаны с центральным атомом углерода:



На рис. 3 показаны спектры Q<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> при 70 и при -70° С. При -70° С на полосе 770 нм видно плечо при 660 нм, которое исчезает при нагревании и появляется при охлаждении. По данным [27], в ТГФ доля контактных ионных пар растет при понижении температуры ( $\Delta H = 1,7 \pm 0,2$  ккал/моль), по этой причине плечо при 660 нм мы отнесли к контактным ионным парам. Таким образом, координация ионов в Q<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> приводит к заметному гипсохромному сдвигу, увеличение времени контакта этого комплекса с натриевым зеркалом приводит к обесцвечиванию раствора, связанному с образованием диамагнитного дианиона. Спектр дианиона имеет один максимум поглощения при 305 нм. Для сравнения укажем положения максимумов полос поглощения соответствующего пирокатехина (270 нм) и *o*-угольного эфира пирокатехина, предшественника радикала (XVII) (270 нм). При напуске воздуха в кювету, содержащую дианион, вновь появляется характерная голубая окраска анион-радикала, и регистрируется его спектр.

Электронный спектр радикала (XVII), полученного окислением соответствующего фенола двуокисью свинца, содержит полосу с  $\lambda_{\text{макс}} = 400$  нм, на которой имеется два плеча, при 380 и 420 нм [20]. Из этих данных следует, что при наличии ковалентной связи у второго атома кислорода в спектре радикала наблюдается больший гипсохромный сдвиг полос поглощения по сравнению с полосами анион-радикала, *o*-семихинона. Сопоставление спектров комплексов (VIII) и (IX), (XV) и (XVI) со спектрами Q<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> (рис. 3) показывает большое сходство как в положении полос, так и в отношении их интенсивностей. Такое сходство указывает на высокую полярность связи металл—кислород и анион-радикальную форму лиганда [28].

Вовлечение второго атома кислорода в связь с металлом в комплексах (VIII) и (XVI) приводит к значительному гипсохромному сдвигу полос в спектре поглощения, что может быть связано с определенным вкладом ковалентной хелатной структуры, возникающей за счет эффективного обменного взаимодействия между  $d_{xz}$ - и  $d_{yz}$ -орбиталями металла с  $\pi$ -электронами лиганда [20].



## 2. Спектры ЭПР комплексов металлоценов железа, молибдена и вольфрама с *o*-хинонами

Замещение СО-групп в карбонилах железа, молибдена и вольфрама на цикlopentadiенильный лиганд приводит к изменению четного числа *d*-электронов металла на нечетное, в результате чего появляется возможность образования биядерных комплексов. Считают, что в димерном комплексе  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5]_2$  цикlopentadiенильный лиганд несет отрицательный заряд, является донором трех электронных пар и занимает три координационных места, при этом атом молибдена формально имеет окисленное состояние +1 и координационное число 7 [29]. Фотолиз таких димеров приводит к появлению соответствующих металл-центрированных радикалов, реагирующих с *o*-хинонами с образованием парамагнитных комплексов [30].

Изучены [43] спектры ЭПР парамагнитных комплексов, возникающих при фотолизе  $\text{Fe}_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4$ ,  $\text{Mo}_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_6$  и  $\text{W}_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_6$  в присутствии 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона и 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона и *o*-хлоранила (3,6-Q; 3,5-Q и  $\text{Cl}_4\text{Q}$  соответственно). Первичные парамагнитные продукты, регистрируемые в интервале температур  $-100 \div -60^\circ\text{C}$  в смеси пентана с толуолом (2:1), характеризуются спектрами, общая особенность которых — несимметричное распределение спиновой плотности в *o*-хинонном лиганде ( $a_{\text{H}(4)} \neq a_{\text{H}(5)}$ ), что отражает неэквивалентное участие атомов кислорода в образовании связи лиганда с металлом. Константы СТВ и величины *g*-факторов приведены в табл. 3.

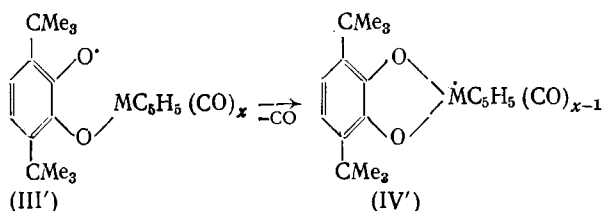
ТАБЛИЦА 3

Параметры спектров ЭПР аддуктов  $\text{FeC}_5\text{H}_5(\text{CO})_3$ ,  $\text{WC}_5\text{H}_5(\text{CO})_3$  с *o*-хинонами [43]

Комплекс	$a_{\text{H}(4)}, \text{Э}$	$a_{\text{H}(5)}, \text{Э}$	$a_{\text{M}}, \text{Э}$	$\tilde{g}$	$g_1$	$g_2$	$g_3$
(III') 3,6-QFeC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> (CO) <sub>2</sub>	4,6	1,5	—	2,004	—	—	—
(III') 3,5-QFeC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> (CO) <sub>2</sub>	—	2,8	—	2,000	—	—	—
(IV') 3,6-QFeC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> CO	—	—	—	2,048	2,404	2,033	2,006
(IV') 3,5-QFeC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> CO	—	—	—	2,046	—	—	—
(III') 3,6-QMoC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> (CO) <sub>3</sub>	5,3	0,9	—	2,003	—	—	—
(III') 3,5-QMoC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> (CO) <sub>3</sub>	—	2,3	—	2,002	—	—	—
(IV') 3,6-QMoC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> (CO) <sub>2</sub>	1,0	1,0	15,6	1,990	—	—	—
(XIX) (3,6-Q) <sub>2</sub> MoC <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	—	—	37,3	1,868	1,989	1,971	1,952
(XIX) (3,5-Q) <sub>2</sub> MoC <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	—	—	36,4	1,968	1,990	1,972	1,949
(XIX) (Cl <sub>4</sub> Q) <sub>2</sub> MoC <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	—	—	38,8	1,965	1,991	1,976	1,941
(XIX) 3,6-Q(Cl <sub>4</sub> Q)MoC <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	—	—	—	—	1,990	1,975	1,945
(III') 3,6-QWC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> (CO) <sub>3</sub>	6,9	0,8	—	1,999	—	—	—
(III') 3,5-QWC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> (CO) <sub>3</sub>	—	3,8	—	2,001	—	—	—
(XIX) (3,6-Q) <sub>2</sub> WC <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	—	—	72,5	1,902	1,960	1,912	1,842
(XIX) 3,6-Q(Cl <sub>4</sub> Q)WC <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	—	—	—	—	1,960	1,923	1,824

Примечание: 3,6-Q — 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехиновый лиганд, 3,5-Q — 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехиновый лиганд, Cl<sub>4</sub>O — *o*-хлоранилиновый лиганд. Комплексы типа (III') все имеют строение феноксильных радикалов, комплексы типа (IV') — хелатные структуры с преимущественной локализацией неспаренного электрона на атоме металла (см. текст).

В отличие от комплексов пентакарбонила марганца и рения, лиганд-центрированные свободные радикалы, рассматриваемые в настоящем разделе, превращаются в новые металл-центрированные свободные радикалы (см. табл. 3):



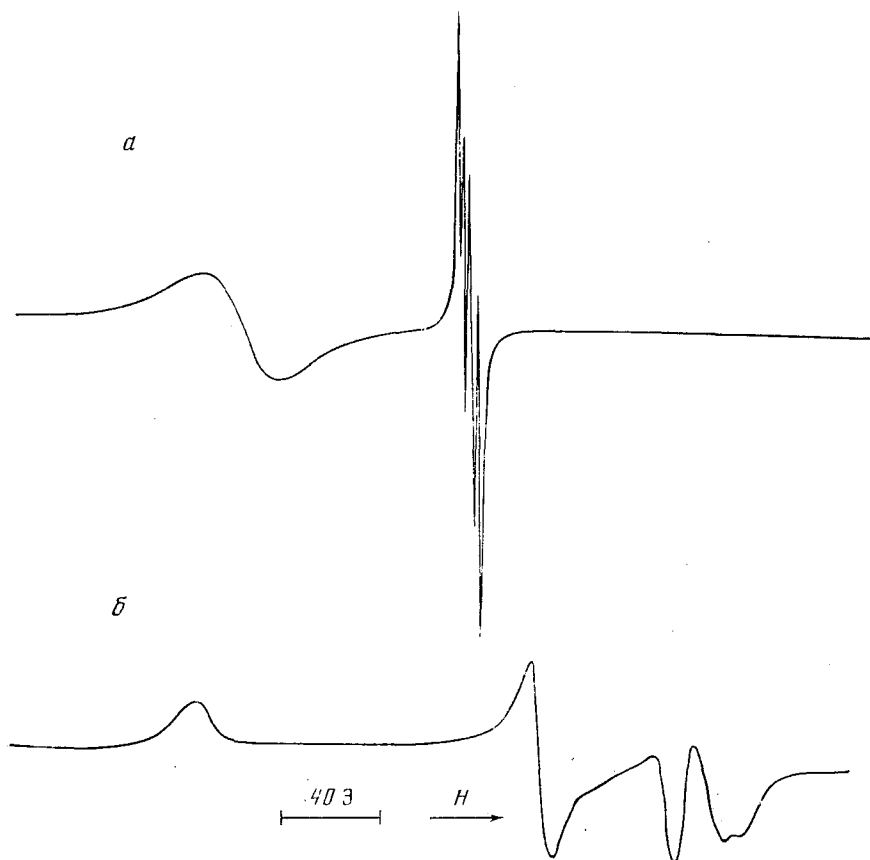


Рис. 4. Спектры ЭПР 3,6-Q  $\text{FeC}_5\text{H}_5\text{CO}$ : а — раствор,  $-75^\circ\text{C}$ ; б — твердый раствор,  $-155^\circ\text{C}$  [43]

В случае Mo и W металл-центрированные свободные радикалы претерпевают дальнейшие изменения, связанные с замещением CO-групп на *o*-хинон [43].

Спектры ЭПР жидких и твердых растворов металл-центрированных свободных радикалов представлены на рис. 4—6. Изменение величины *g*-фактора в растворе по сравнению с его значением для свободного электрона, сильная анизотропия *g*-фактора, а также отсутствие значительного СТВ с атомами водорода лигандов в растворе свидетельствуют о том, что неспаренный электрон занимает  $3d$ -(Fe),  $4d$ -(Mo) и  $5d$ -орбитали (W) соответствующих атомов металла. Анализ спектров ЭПР твердых растворов показывает, что во всех случаях парамагнитные частицы характеризуются величиной суммарного спина  $S=1/2$ .

В радикалах вида  $\dot{\text{M}}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_x$  атом железа должен иметь  $3d^7$ -конфигурацию, атом молибдена  $4d^5$  и атом вольфрама  $5d^5$ . Число *d*-электронов атома металла комплекса зависит от степени окисления его *o*-хинонными лигандами. В зависимости от степени восстановления *o*-семихинонного лиганда (от семихинона до пирокатехата) атом металла теряет один или два электрона. При образовании металл-центрированных свободных радикалов из  $\dot{\text{M}}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_x$  и *o*-хинонов связь должна возникать либо за счет двух электронов пирокатехат-аниона, либо она осуществляется невосстановленной формой хинона за счет неподеленных пар электронов атомов кислорода карбонильных групп. Природа связи *o*-хинонных лигандов с металлами исследовалась методом рентгеноструктурного анализа [31, 32].

В случае комплексов с атомом Fe необходимо сделать выбор между  $3d^7$  и  $3d^5$ -электронными структурами. В случае  $3d^7$ -конфигурации имеется координация невосстановленного *o*-хинона, в случае  $3d^5$ -конфигурации комплекс должен иметь пирокатехатную связь. Согласно данным

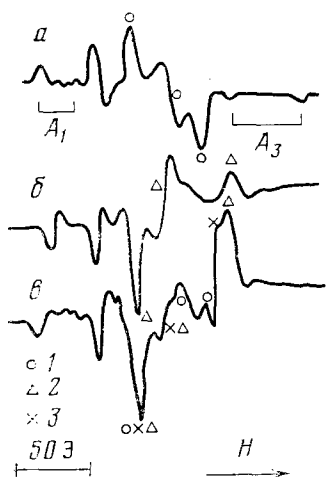


Рис. 5

Рис. 5. Спектры ЭПР твердых растворов молибденовых комплексов: *а* —  $(3,6\text{-Q})_2\text{MoC}_5\text{H}_5$ ,  $-150^\circ\text{C}$  (1); *б* —  $(\text{Cl}_4\text{Q})_2\text{MoC}_5\text{H}_5$ ,  $-155^\circ\text{C}$  (2); *в* — смесь  $(3,6\text{-Q})_2\text{MoC}_5\text{H}_5$  (1),  $(\text{Cl}_4\text{Q})_2\text{MoC}_5\text{H}_5$  (2) и  $3,6\text{-QCl}_4\text{QMoC}_5\text{H}_5$  (3),  $-150^\circ\text{C}$ ,  $3,6\text{-Q/Cl}_4\text{Q}=1$ ;  $A_1$ ,  $A_3$  — компоненты тензора СТВ с ядрами  $^{95}\text{Mo}$ ,  $^{97}\text{Mo}$  [43]

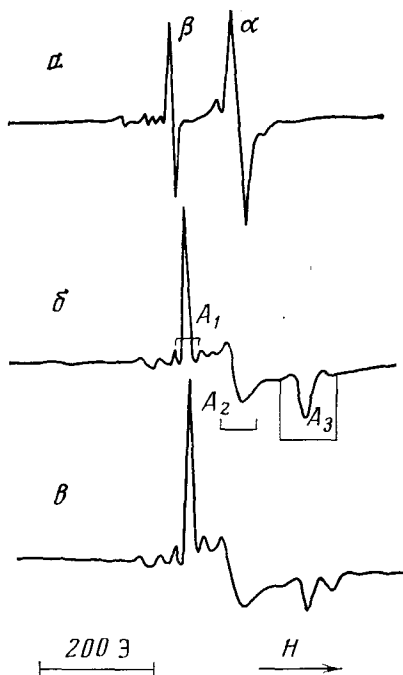
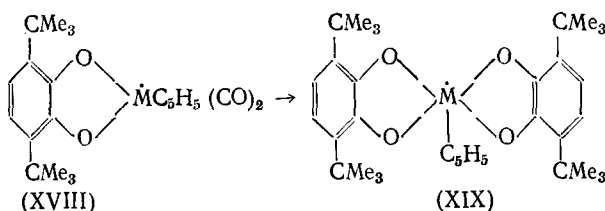


Рис. 6

Рис. 6. Спектры ЭПР вольфрамовых комплексов: *а* —  $(3,6\text{-Q})_2\text{WC}_5\text{H}_5$  ( $\alpha$ , видны спутательные линии от  $^{183}\text{W}$ ),  $-20^\circ\text{C}$  (1) и  $(3,6\text{-Q})_2\text{MoC}_5\text{H}_5$  ( $\beta$ ), присутствующего в растворе вследствие незначительной примеси  $\text{Mo}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_6$  в исходном димере  $\text{W}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_6$ ; *б* —  $(3,6\text{-Q})_2\text{WC}_5\text{H}_5$ ,  $-155^\circ\text{C}$  ( $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  — компоненты тензора СТВ с ядрами  $^{183}\text{W}$ ); *в* — смесь  $(3,6\text{-Q})_2\text{WC}_5\text{H}_5$  (1) и  $3,6\text{-QCl}_4\text{QWC}_5\text{H}_5$  (2),  $-155^\circ\text{C}$  [43]

[31], в *трис-о*-хинонных комплексах железа все лиганды восстановлены только до состояния семихинона. На основании этих данных можно предположить, что в металл-центрированных комплексах 3,6-Q и 3,5-Q с  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$  имеется координация невосстановленной формы *о*-хинона. Интересно, что замена 3,6-Q и 3,5-Q на *о*-хлоранил ( $\text{Cl}_4\text{Q}$ ), обладающий более сильными акцепторными свойствами, приводит только к лиганд-центрированным радикалам, которые характеризуются *g*-фактором, близким к 2. Сопоставление спектров, изображенных на рис. 6, со спектрами ЭПР аренициклопентадиенилжелеза [33], в которых атом железа имеет  $3d^7a_{1g}^2e_{2g}^4e_{1g}^{*1}$ -конфигурацию ( $d_{xz}$ - или  $d_{yz}$ -орбитали неспаренного электрона), показывает близость величин *g*-факторов и степени анизотропии *g*-факторов. Возможно, что наличие циклопентадиенильного лиганда в этих двух различных комплексах обуславливает и аналогичное расположение *d*-уровней [33].

Более сложные превращения наблюдаются в случае комплексов Мо и W. Первичные лиганд-центрированные радикалы превращаются в металл-центрированные радикалы двух типов: первый имеет структуру (XVIII), а второй — структуру (XIX) (см. табл. 3) [43].



Радикалы типа (XVIII) неустойчивы и в присутствии *o*-хинона превращаются в радикалы (XIX). Комплексы типа (XVIII) характеризуются  $g < 2$ , но отклонения от 2 не столь велики, как в комплексах типа (XIX);  $g$ -фактор комплекса (XVIII) ( $M=Mo$ ) практически изотропен. Спектр этого радикала, согласно работе [43], характеризуется константой СТВ, равной 15,6 Э и обусловленной взаимодействием с ядрами  $^{95}Mo$ ,  $^{97}Mo$  ( $I=5/2$ ) и с двумя протонами пирокатехинового лиганда. Отметим малую ( $\sim 1$  Э) величину расщепления на протонах по сравнению с величиной 3,5 Э, характерной для соответствующих *o*-семихинолятов.

Пока трудно предложить механизм передачи спиновой плотности с атома металла и оценить ее величину в *o*-хинонном лиганде. Можно только утверждать, что во вторичном комплексе молибдена имеется один *o*-хинонный лиганд, симметрично присоединенный к атому  $Mo$ . Замещение двух оставшихся групп  $CO$  в радикале (XVIII) ( $M=Mo$ ) на *o*-хинонный лиганд приводит к уменьшению среднего значения  $g$ -фактора и к появлению значительной анизотропии  $g$ -фактора (см. рис. 5 и табл. 3), к увеличению константы СТВ с ядрами  $^{95}Mo$ ,  $^{97}Mo$  [43].

Значения  $g_2$  и  $g_3$  оказались чувствительными к строению *o*-хинона при замене 3,6-Q и 3,5-Q на  $Cl_4Q^-$ . Наличие двух молекул *o*-хинонного лиганда в комплексе (XIX) подтверждается образованием смешанных комплексов. Взаимодействие  $Mo(C_5H_5)(CO)_3$  со смесью 3,6-Q и *o*-хлоранила дает наряду с  $(3,6-Q)_2Mo(C_5H_5)$  и комплексы  $(Cl_4Q)_2Mo(C_5H_5)$  и  $(3,6-Q)(Cl_4Q^-)Mo(C_5H_5)$  [42]. Образование  $(3,6-Q)(Cl_4Q^-)Mo(C_5H_5)$  отмечается по появлению новой линии, характеризующейся значением  $g_3$ , не совпадающим со значением  $g_3$  для индивидуальных комплексов 3,6-Q и  $Cl_4Q$ . Относительная интенсивность сигналов индивидуальных и смешанных комплексов зависит от соотношения *o*-хинонов 3,6-Q и  $Cl_4Q$ . Значение  $g_3$  для смешанного комплекса примерно равно среднему значению  $g_3$  для индивидуальных комплексов [43].

Аналогичная картина наблюдается при исследовании вольфрамсодержащих комплексов. Металл-центрированный радикал (XVIII) менее устойчив и не накапливается в больших концентрациях, а быстро переходит в радикал (XIX). Спектры вольфрамовых комплексов (XIX) имеют большие сдвиги  $g$ -фактора и большую величину анизотропии  $g$ -фактора по сравнению с молибденовыми, возможно, вследствие большей константы спин-орбитальной связи [34]. При взаимодействии со смесью 3,6-Q и  $Cl_4Q$  образуются смешанные комплексы, характеризующиеся меньшими значениями  $g_3$ , чем для комплекса 3,6-Q; индивидуальный комплекс (XIX) с  $Cl_4Q$  не образуется. Параметры спин-гамильтониана для молибденового комплекса (XIX) близки к аналогичным параметрам неорганических оксокомплексов, описанных в [35]. В комплексах  $MoOX_4Y$  атом  $Mo$  располагается в одной плоскости с лигандами  $X_4$ ; комплекс имеет симметрию  $C_{4v}$ , что отражается в наличии аксиальной симметрии  $g$ -фактора, сохраняющейся даже в смешанных комплексах вида  $MoOX_{4-i}Y_{i+1}$  [35]. Можно полагать, что отсутствие аксиальной симметрии в исследованных комплексах связано, с одной стороны, с наличием цикlopентадиенильного лиганда, а с другой — с отсутствием симметрии  $C_{4v}$  в расположении атома кислорода относительно связи  $Mo-C_5H_5$ .

Для оксокомплексов  $Mo(V)$  характерна электронная структура  $4d^1$  с локализацией неспаренного электрона на  $d_{xy}$ -орбитали, расположенной в плоскости лигандов  $X_4$ . Параметры спин-гамильтониана оксокомплексов весьма чувствительны к замещению лигандов  $X_4$  [35]. В оксокомплексах *o*-хинонов имеется пирокатехатная связь с атомом  $Mo(VI)$  [36]. Все это позволяет предположить, что для комплекса  $Q_2MoC_2H_5$  характерна электронная конфигурация  $4d^1$  с локализацией неспаренного электрона на  $d_{xy}$ -орбитали. По-видимому, аналогичное предположение можно сделать и для комплекса фольфрама ввиду сходства спектров ЭПР.

Данное предположение подтверждает анализ анизотропии  $g$ -фактора и анизотропной части константы СТВ для комплексов  $Mo$  и  $W$ . При-

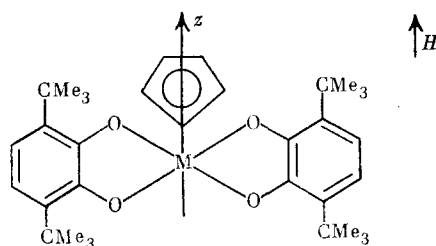
няв за основное  $4d^1$ - состояние неспаренного электрона ( $d_{xy}$ -орбиталь), пренебрегая делокализацией плотности неспаренного электрона на лиганды, получим следующие выражения:

$$g_z = 2 - \frac{8\xi_M}{E_{d_{x^2-y^2}} - E_{d_{xy}}}; \quad g_x = 2 - \frac{2\xi_M}{E_{d_{xz}} - E_{d_{xy}}}; \quad g_y = 2 - \frac{2\xi_M}{E_{d_{yz}} - E_{d_{xy}}}$$

Отсюда следует, что вероятнее всего,  $g_z = g_3$ .

Как следует из рис. 5, 6, для случая анизотропного СТВ также отсутствует аксиальная симметрия. Величины  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  (41; 60 и 112,5 Э соответственно) для вольфрамового комплекса (XIX) ( $I^{183}\text{W}=1/2$ ) могут быть измерены из спектра ЭПР замороженного раствора, представленного на рис. 6, б. Значение  $\bar{A} = (A_1 + A_2 + A_3)/3 = 71,2$  Э близко к величине  $A_{\text{нзо}} = 72,5$  Э, измеренной из спектра раствора (рис. 6, а). Величины  $A_1 = 36,0$  Э,  $A_3 = 65,0$  Э для комплекса  $(3,6\text{-Q})_2\text{MoC}_5\text{H}_5$  могут быть измерены из спектра;  $A_2 = 113,0$  Э вычислена из соотношения  $A_{\text{нзо}} = (A_1 + A_2 + A_3)/3$ .

Из этих данных могут быть определены диполь-дипольные части константы СТВ ( $A^p$ ). Для комплекса молибдена значения  $A_1^p$ ,  $A_2^p$ ,  $A_3^p$  соответственно равны  $-2,0$ ;  $-25,0$ ;  $27,0$  Э, для комплекса вольфрама  $[-31,5$ ;  $-12,5$  и  $40,0$  Э]. Одинаковые знаки  $A_3^p$  и  $A_{\text{нзо}}^p$  согласуются с тем, что неспаренный электрон занимает орбиталь  $d_{xy}$ , а значения  $g_3$  и  $A_3$  соответствуют ориентации оси  $z$  параллельно внешнему магнитному полю [36].

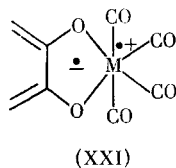
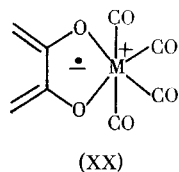


Исходя из приведенных выше рассуждений относительно электронного строения комплексов Mo и W типа (XIX), можно предположить, что комплексы типа (XVIII) должны иметь  $4d^3$ - и  $5d^3$ -конфигурации.

Комплексы переходных металлов с *o*-хинонными лигандами можно получать с помощью фотохимической реакции *o*-хинонов с карбонилами металлов. При фотолизе  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  с 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-хиноном, *o*-хлоранилом и фенантренхиноном получают различные по составу комплексы [4, 14]. Состав комплексов, установленный с помощью рентгеноструктурного анализа, в случае 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-хинона соответствует формуле  $[\text{MoO}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{трет-Бу})_2)_2]_2$  [36], для *o*-хлоранила —  $[\text{Mo}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_3]_2$  [37], фенантренхинона —  $(\text{PhenQ})_2\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{PhenQ})_2$  [38].

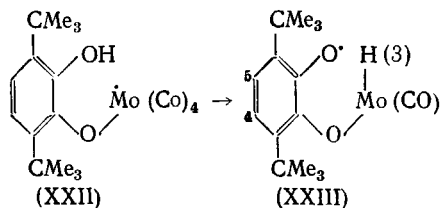
В настоящее время не только нет четкого представления о механизме этих реакций и зависимости конечных продуктов от природы *o*-хинонов, но даже точно не известен источник атомов кислорода оксомолибденовых групп. Хотя синтез  $\text{MoO}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{трет-Бу})_2)_2$  осуществлялся в атмосфере  $\text{N}_2$ , допускается возможность участия следов кислорода в образовании основного продукта реакции [36]. Применение метода ЭПР для изучения механизма реакций не дало пока однозначного ответа на вопрос о строении регистрируемых парамагнитных частиц и их роли в образовании конечных диамагнитных продуктов [4, 28].

На основе анализа спектров ЭПР семихинонных частиц, возникающих при фотолизе гексакарбониллов вольфрама и молибдена с фенантренхиноном, этим частицам была приписана формула (XX).



в которой металл имеет степень окисления +1 [28]. Поскольку в соединении вида (XX) неспаренный электрон в лиганде возникает за счет переноса электрона с атома металла, имеющего четное число электронов, то в действительности атом металла также должен нести неспаренный электрон, а вся система в целом должна иметь бирадикальный характер; такой ситуации соответствует формула (XXI).

Проведение реакции между  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  и 3,6-ди-трет-бутил-о-хиноном (3,6-Q) в пентане в вакууме при облучении светом ртутной лампы при комнатной температуре сопровождается, как и в работе [28], образованием анион-радикалов о-хинона без каких-либо признаков наличия СТВ с изотопами Мо. В [28] приведены некоторые аргументы в пользу отнесения регистрируемых спектров к комплексу типа (XX), однако ввиду отсутствия сверхтонкого взаимодействия с магнитными изотопами Мо это отнесение нельзя считать однозначным. При проведении указанной реакции при низких температурах образуются частицы, спектры ЭПР которых характеризуются следующими константами СТВ:  $a_{\text{H}(3)} = 0,16$ ,  $a_{\text{H}(4)} = 3,8$ ,  $a_{\text{H}(5)} = 3,0$ ,  $a_{\text{Mo}} = 1,9 \text{ Э}$  [54]. Низкие значения констант СТВ с одним из протонов и изотопами  $^{95}\text{Mo}$  и  $^{97}\text{Mo}$  позволили авторам [54] предложить для образующихся частиц кислород-центрированную структуру (XXIII). При этом малая разница между значениями констант СТВ с протонами в 4- и 5-положениях ароматического кольца свидетельствует о полярном характере связи центрального атома Мо с кислородом:



По-видимому, образованию радикала (XXIII) должно предшествовать образование металл-центрированного радикала (XXII). Образование этих радикалов, вероятно, связано с участием семихинонного радикала, выступающего в роли монодентатного лиганда. В пользу участия семихинонного радикала в реакции свидетельствует рост концентрации радикалов (XXIII) при добавлении в систему гидрохинона.

Таким образом, к первичному фотохимическому акту в процессе образования комплексов, состоящему в отщеплении группы CO от  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  [28, 29], следует добавить реакцию фотовозбужденного хинона с донорами атома водорода. При длительном фотолизе ( $\sim 30$  мин) при низкой температуре, наряду с неустойчивым радикалом (XXIII) постепенно накапливается парамагнитный комплекс, в котором неспаренный электрон локализован на атоме молибдена [54]. При проведении реакции при комнатной температуре радикал (XXIII) не образуется в достаточной для регистрации концентрации, однако, повышение температуры не влияет на образование молибден-центрированного свободного радикала. Этот радикал устойчив при комнатной температуре в вакууме и исчезает при напуске воздуха в ампулу.

Отнесение описываемого парамагнитного комплекса к молибден-центрированному свободному радикалу основано на следующих спектральных данных: заметное отличие  $g$ -фактора от 2, значительная анизотропия  $g$ -фактора, большие величины констант расщепления на ядрах Мо [54].

В соответствии с данными химического анализа [36] можно предположить образование главного диамагнитного продукта  $\text{MoO}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2)$

(трет-Бу)<sub>2</sub>). Наличие связи М=О в продуктах фотолиза следует из образования парамагнитного комплекса при действии НСl на реакционную смесь [54], поскольку значения *g*-фактора и константы СТВ образующего комплекса полностью соответствуют известным значениям для МоОСl<sub>5</sub> [35]. Обращает на себя внимание близость параметров спектров радикалов, представленных в табл. 4. На этом основании можно

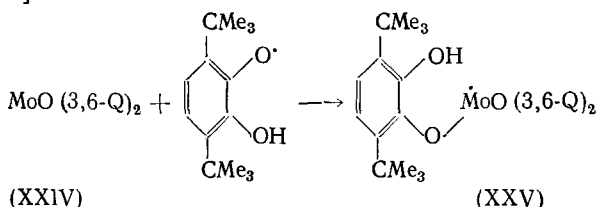
ТАБЛИЦА 4

Значения *g*-факторов и константы СТВ с ядром молибдена в оксимолибденовых комплексах *о*-хинонов [54]

Комплекс	$a_{Mo}, \text{Э}$	$\bar{g}$	$g_1$	$g_2$	$g_3$
(XXV) в ТГФ*	46,5	1,953	1,985	1,945	1,945
(XXV) в пентане	51,9	1,939	1,961	1,940	1,917
МоОСl <sub>5</sub> в ТГФ	51,9	1,946	1,968	1,942	1,942

\* Аксиальная симметрия

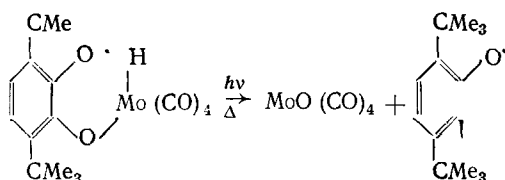
предположить, что эти спектры соответствуют радикалам, возникающим по реакции [54]:



Взаимодействие (XXIV) и (XXV) с НСl приводит к образованию МоОСl<sub>5</sub>.

Как следует из табл. 4, параметры спектров ЭПР зависят от растворителя и строения *о*-хинона. Влияние ТГФ связано, очевидно, с комплексобразованием.

Из анализа рентгеноструктурных данных следует, что *о*-хинонный лиганд в (МоОQ<sub>2</sub>)<sub>2</sub> [36] принимает от атома металла два электрона и является катехатным дианионом. Остается невыясненным источник атомов кислорода оксимолибденовой группы. Образование М—О-связи в вакууме заставляет предположить, что источником атомов кислорода являются какие-то комплексы *о*-хинона, расщепление которых дает М=О-связь, например:



Фотолиз Мо(СО)<sub>6</sub> в толуоле в присутствии ди-трет-бутилперекиси также приводит к появлению сигнала со слегка анизотропным *g*-фактором ( $\bar{g}=1,931$ ), предположительно относящимся к трет-БуОМо(СО)<sub>4</sub>.

### 3. Электронное строение *трис*-3,6-ди-трет-бутил-*о*-хинонных комплексов хрома

В последнее время *трис*-*о*-хинонным комплексам хрома посвящено большое количество исследований [4, 39]. Они считаются ближайшими аналогами бактериального комплекса железа с сидерофором энтеробактерином [40]. Пока нет единого мнения относительно электронного строения этих комплексов. Авторы работы [41] на основе анализа рентгеноструктурных данных для *трис*-3,5-ди-трет-бутил-*о*-хинонного комплекса хрома пришли к выводу, что ион Cr<sup>3+</sup> координирован к трем семихинонным лигандам. Анализируя те же данные, авторы работы [39] сделали

вывод, что ион  $\text{Cr}^{3+}$  координирован к невосстановленным молекулам *о*-хинона. Различие в выводах работ [41] и [39] связано с тем, что первые авторы оценивали степень восстановления лиганда по длине  $\text{C—O}$ -связи, а вторые — по длине связей  $\text{C—C}$  в кольце. По полярографическим данным комплексы могут обратимо принимать и отдавать шесть электронов [39, 41]. Сняты электронные спектры поглощения в видимой области для *трис*-3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-хинонного комплекса хрома и его моно-, ди- и трианионов [39].

Спектры ЭПР катион- и анион-радикалов отличаются удивительным сходством, которое проявляется в близости величин констант сверхтонкого взаимодействия с ядрами  $^{53}\text{Cr}$  и значений  $g$ -факторов [55]. Заметное отклонение  $g$ -фактора от 2,0023 и большая величина расщепления на  $^{53}\text{Cr}$  (30—20 Э) свидетельствуют о том, что значительная доля неспаренного электрона в катион- и анион-радикалах локализована на атоме хрома [4, 41]. Предполагается, что при переходе от катион- к анион-радикалу происходит инверсия уровней металла и лигандов так, что в обоих случаях  $d_{z^2}$ -орбиталь атома хрома является орбиталью неспаренного электрона [4].

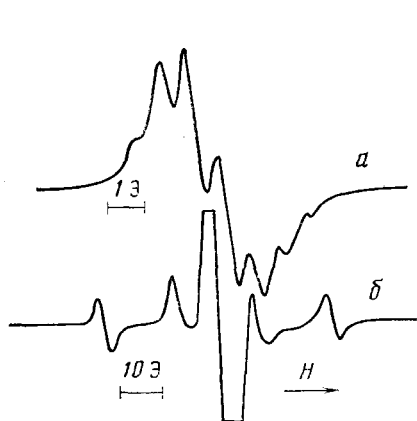


Рис. 7. Спектр ЭПР катион-радикала  $\text{Cr}(3,6\text{-Q})_3^+\bar{\text{I}}$  в ТГФ; спектр б записан при 10-кратном усилении по отношению к спектру а [55]

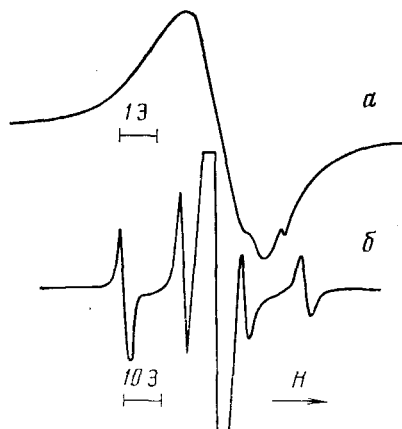


Рис. 8. Спектр ЭПР анион-радикала  $\text{Cr}(3,6\text{-Q})_3^-\text{Na}^+$  в ТГФ; спектр б записан при 20-кратном усилении по отношению к спектру а [55]

До последнего времени не было данных о распределении плотности неспаренного электрона по *о*-хинонным лигандам, без которых описание распределения спиновой плотности является неполным. Эти данные получены в работе [55], в которой изучены спектры ЭПР катион- и анион-радикалов *трис*-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-хинонных комплексов хрома. Окислением  $\text{I}_2$  и восстановлением под действием  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $n\text{-Bu}_4\text{NOH}$  в растворе ТГФ *трис*-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-хинонного комплекса хрома были получены соответствующие катион- и анион-радикалы. При действии  $\text{I}_2$  на анион-радикал вновь образуется катион-радикал. Обратимость восстановления была установлена с помощью метода ЭПР и электронной абсорбционной спектроскопии. На рис. 7 и 8 представлены спектры ЭПР катион- и анион-радикалов комплексов. Спектр ЭПР катион-радикала характеризуется следующими параметрами:  $g=1,9689$ ,  $a_{\text{Cr}}=25,5$  Э,  $a_{\text{H}}=0,85$  Э.

При семихионном характере распределения спиновой плотности в лиганде величина расщепления, равная 0,85 Э, соответствует значению спиновой плотности в трех *о*-хинонных лигандах, равной 0,7, так как соответствующая величина расщепления в анион-радикале 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-хинона составляет 3,6 Э. Это означает, что максимальная спиновая плотность, равная 0,3, приходится на атом хрома, а в отдельном лиганде она составляет 0,23.

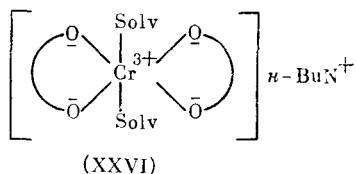


Спектр ЭПР анион-радикала характеризуется следующими параметрами:  $g=1,9707$ ,  $a_{Cr}=22,7$  Э,  $a_H=0,85$  Э [55]. Основное отличие спектра анион-радикала от спектра катион-радикала состоит в уменьшении сверхтонкого взаимодействия с  $^{53}Cr$  и значительном увеличении ширины линии. Наилучшее разрешение наблюдается в интервале температур от 0 до  $-20^\circ C$ . При этих температурах на одном из крыльев огибающей кривой рис. 8 отчетливо видны три компонента СТС. Можно предположить, что число линий не меньше семи, т. е. в анион-радикале, так же, как и в катион-радикале, наблюдается делокализация плотности неспаренного электрона по трем лигандам. Обнаружено, что картина СТС не зависит от природы катиона (Na или K).

Таким образом, из полученных данных следует, что распределение спиновой плотности в анион-радикале такое же, как и в катион-радикале. Ранее предполагалось, что в парамагнитных комплексах хрома основная часть плотности неспаренного электрона находится на атоме хрома [4]. Сейчас мы можем утверждать, что большая часть спиновой плотности находится не на атоме хрома, а в лигандах.

В работе [55] были получены также спектры ЭПР ди-*о*-хинонных комплексов хрома как в катион-радикальной, так и в анион-радикальной формах. Эти комплексы образуются при длительном действии окислителей и восстановителей на электронейтральный комплекс, а также в результате фотохимических реакций 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-хинона с  $Cr(CO)_6$ . В отличие от *трис-о*-хинонных комплексов характер распределения спиновой плотности в катион- и анион-радикалах ди-*о*-хинонных комплексов хрома совершенно различен. В спектре ЭПР катион-радикала, полученного при длительном действии  $I_2$  на  $Cr(3,6-Q)_3$ , отчетливо видны пять компонент СТС с биномиальным распределением интенсивности и расщеплением  $a_H=0,85$  Э,  $a_{53Cr}=25,5$  Э. Из этих данных следует, что величина спиновой плотности в двух лигандах составляет 0,46, а на атоме хрома 0,54 [55].

При восстановлении  $Cr(3,6-Q)_3$  *n*-бутиловым спиртом в спектре ЭПР реакционной смеси, помимо сигналов от атомов хрома  $(3,6-Q)_3^{+\cdot}$  и  $(3,6-Q)^{\cdot-}$  наблюдается узкий сигнал с хромовыми сателлитами ( $a_{Cr}=16,0$  Э) [55]. Узкий сигнал принадлежит, по-видимому, анион-радикалу  $Cr(3,6-Q)_2^{\cdot-}$ , который образуется при отщеплении  $(3,6-Q)^{\cdot-}$  от исходного анион-радикала. Отсутствие СТВ с протонами лигандов свидетельствует о локализации неспаренного электрона на атоме хрома, на основании чего этим частицам была приписана структура бис-пирокатехата (XXVI):



Анализ величины  $a_{Cr}$  в исследованных комплексах свидетельствует о том, что на нее влияет значение спиновой плотности как на атоме хрома, так и на атомах кислорода. Описанные выше катион-радикалы получают при фотолизе 3,6-Q и  $Cr(CO)_6$ . В этом случае катион-радикальные частицы образуются либо под действием следов  $O_2$ , либо под действием облучения [55].

В координирующих растворителях (эфир, ТГФ, спирт) помимо комплексов *трис*-3,6-Q с хромом образуются также ди-*о*-хинонные комплексы хрома.

Следует отметить, что при фотолизе раствора 3,5-Q с  $Cr(CO)_6$  в толуоле в спектре ЭПР наблюдается СТС с тремя протонами трех *о*-хинонных лигандов; величина расщепления  $a_H \sim 1,00$  Э,  $a_{Cr}=26,9$  Э,  $g=1,9731$  [55].

На рис. 9 представлен спектр ЭПР, полученный при фотолизе

$\text{CF}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CF}_2-\text{CF}_3$  с  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  в  $\alpha$ -дикетоне. Как следует из анализа СТС, в катион-радикальном комплексе имеется два  $\alpha$ -дикетонных лиганда ( $a_F=2,8$  Э,  $a_{Cr}=27$  Э,  $g=1,9658$ ). В соответствующем семидионном комплексе  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ , где неспаренный электрон локализован в лиганде, получена величина  $a_F=8,8$  Э [42]. Из сравнения этих данных следует, что 0,6 плотности неспаренного электрона в катион-радикальном комплексе хрома приходится на два лиганда, а 0,4—на атом хрома. Можно предполагать, что в двух лигандных комплексах два координационных места заняты либо группами  $\text{CO}$ , либо молекулами растворителя.

Если о распределении спиновой плотности неспаренного электрона можно судить на основании данных ЭПР, то о распределении заряда

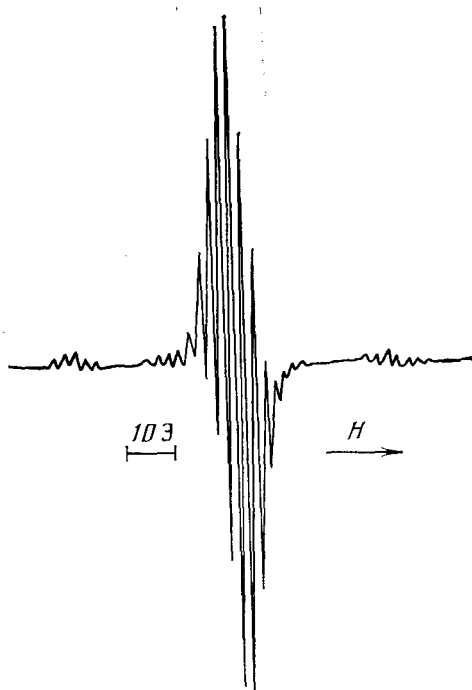


Рис. 9

Рис. 9. Спектр ЭПР катион-радикала  $\text{Cr}(\text{CF}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CF}_2\text{CF}_3)_2^+$  [42]

Рис. 10. Изменение электронных спектров поглощения  $\text{Cr}(3,6\text{-Q})_3$  в процессе восстановления под действием  $n\text{-Bu}_4\text{NOH}$  в ТГФ: 1 —  $\text{Cr}(3,6\text{-Q})_3$ ; 2—спектр, соответствующий промежуточной стадии восстановления; 3 —  $\text{Cr}(3,6\text{-Q})_2^{+}n\text{-Bu}_4\text{N}^+$  [55]

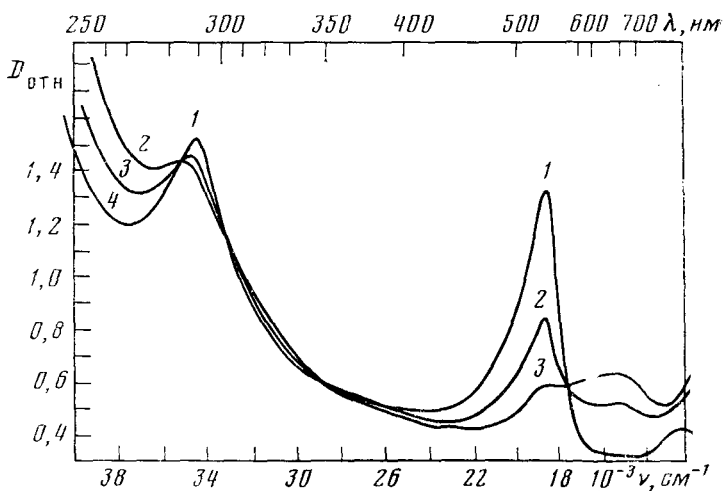


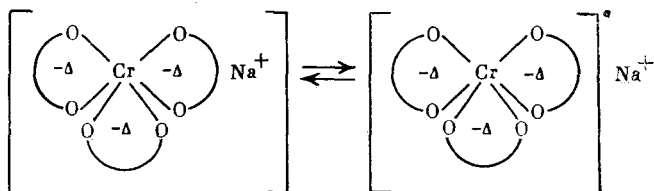
Рис. 10

можно делать предположения лишь на основании косвенных данных. С целью дальнейшего изучения электронного строения комплексов были получены электронные спектры поглощения. Ранее авторы [20] на примере карбонилмарганцевых и рениевых комплексов 3,6-Q изучили влияние координации на положение полос поглощения семихинонного хромофора. Сравнение спектра  $\text{Cr}(3,6\text{-Q})_3$  со спектром  $\text{Cr}(3,5\text{-Q})_3$  [39] показало полное совпадение положения и интенсивности полос поглощения в видимой области: в ультрафиолетовой области [55] зарегистрирована полоса при 290 нм (рис. 10). Сопоставление положения и интенсивности полос поглощения в спектре  $\text{Cr}(3,6\text{-Q})_3$  с положением и интенсивностью полос поглощения в спектрах  $(3,6\text{-Q})^\pm \text{Na}^+$  и  $(3,6\text{-Q})^\pm \text{Mn}^+(\text{CO})_4$  [20] и других марганцевых и рениевых комплексов приводит к выводу, что электронная конфигурация комплекса значительно ближе к конфигурации комплекса  $\text{Cr}^{3+}(3,6\text{-Q})_3^\pm$ , чем комплекса  $\text{Cr}(3,6\text{-Q})_3$  [55].

Восстановление комплексов в вакууме на зеркале натрия приводит к резкому падению интенсивности полосы при (525 нм) и появлению новых полос поглощения при 520, 575, 680 нм и полосы с  $\lambda_{\text{макс}} > 800$  нм, которая в соответствии с [39], по-видимому, относится к полосе 825 нм. При регистрации спектров в процессе восстановления комплекса выявлена изобестическая точка; спектр 3 отнесен к  $\text{Cr}(3,6\text{-Q})_3^\pm$  [55].

Обращает на себя внимание большое число полос поглощения в спектре  $\text{Cr}(3,6\text{-Q})_3^\pm$ . В связи с этим, а также в связи с особенностями поведения ширины линии в спектре ЭПР комплекса  $\text{Cr}(3,6\text{-Q})_3^\pm \text{Na}^+$  возникает вопрос о характере распределения отрицательного заряда и спиновой плотности и влиянии на это распределение катиона. Для решения данного вопроса было проведено восстановление комплекса с помощью  $n\text{-Bu}_4\text{NOH}$  (рис. 10). Спектр  $\text{Cr}(3,6\text{-Q})_3^\pm n\text{-Bu}_4\text{N}^+$  отличается от спектра  $\text{Cr}(3,6\text{-Q})_3^\pm \text{Na}^+$  отсутствием полосы при 575 нм.

Исследование влияния температуры на спектр  $\text{Cr}(3,6\text{-Q})_3^\pm \text{Na}^+$  показало, что интенсивность полосы при 575 нм заметно уменьшается при понижении температуры от 50 до  $-70^\circ \text{C}$ . При этом происходит некоторое увеличение интенсивности полосы при 680 нм. Можно предположить, что полоса поглощения 575 нм связана с образованием контактной пары:



Зависимость ширины линии ЭПР анион-радикала от температуры может быть частично связана как с наличием этого равновесия, так и с миграцией  $\text{Na}^+$  между лигандами в контактных и разделенных молекулами растворителя ионных парах. Использование  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$  в качестве катиона не приводит к сужению линии. Дальнейшее восстановление  $\text{Cr}(3,6\text{-Q})_3^\pm \text{Na}^+$  на натриевом зеркале приводит к исчезновению полос 575 и 825 нм. Спектр  $\text{Cr}(3,6\text{-Q})_3^{2-} \cdot 2\text{Na}^+$  в видимой области состоит из двух полос при 516 и 720 нм. При взаимодействии с кислородом воздуха спектр дианиона постепенно исчезает и вновь появляется спектр анион-радикала, который устойчив на воздухе в течение длительного времени.

В электронных спектрах поглощения окисление комплекса такими окислителями, как  $\text{I}_2$ ,  $\text{AgBF}_4$  сопровождается некоторым уменьшением интенсивности полосы при 525 нм и появлением новой полосы при 365 нм.

Приведенные экспериментальные данные позволяют получить качественную картину электронного строения  $\text{Cr}(3,6\text{-Q})_3$  и его окисленных и восстановленных форм. Как мы установили, степень восстановления лиганда в  $\text{Cr}(3,6\text{-Q})_3$  близка к семихинонной, а в катион- и анион-радикалах большая часть спиновой плотности (0,7) находится в лигандах.

Исходя из этого, можно предположить, что в лигандах катион-радикала число электронов должно быть близким к некоторому нечетному числу, например, 2,7, число 1,7 уже не будет удовлетворять этому условию. При значении отрицательного заряда в лигандах, равном  $-2,7$  е, заряд атома хрома должен равняться  $+3,7$  е. В анион-радикале число электронов в лиганде должно быть равным 4,7, а заряд катиона остается равным  $+3,7$  е. Можно предположить, что в электронейтральном комплексе остается тот же заряд атома хрома  $+3,7$  е, а суммарный заряд лигандов  $-3,7$  е. Согласно этой картине, заряд атома хрома ( $+3,7$  е) в комплексе не изменяется при окислении и восстановлении.

В соответствии с предложенным распределением заряда в ионных парах катион- и анион-радикалов должно наблюдаться совершенно различное взаимодействие между противоположными: в первом случае — слабое вследствие экранировки положительного заряда атома хрома отрицательно заряженными лигандами и во втором — сильное вследствие большого отрицательного заряда лигандов. Возможно, с этим связаны различия в ширине линий ЭПР катион- и анион-радикалов, обусловленные отлгичием в динамике перераспределения спиновой и зарядовой плотностей между лигандами в комплексе.

В заключение целесообразно сопоставить величину спиновой плотности на атоме хрома, равную 0,3, с величиной спиновой плотности в лиганде (0,23). Для большинства изученных до сих пор комплексов переходных металлов с семихинонными или пирокатехиновыми лигандами характерны либо локализации неспаренного электрона в лиганде (Mn, Re) [22, 23], либо на центральном атоме металла (W, Mo) [43]. Указанная близость значений спиновой плотности на атоме хрома и в одном лиганде свидетельствует о примерно равном участии их орбиталей в образовании связи. Таким образом, можно сделать вывод о высокой степени ковалентности связи  $\text{Cr}=\text{O}$ . Возможно, что высокая ковалентность связи  $\text{M}-\text{O}$  служит причиной высокой комплексообразующей способности энтеробактина по отношению к  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ .

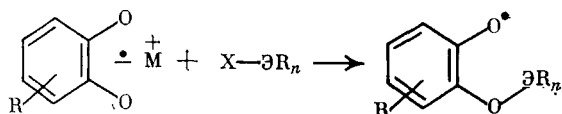
### III. СТЕРЕОХИМИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ С СЕМИХИНОННЫМИ ЛИГАНДАМИ

В рамках электронных структур (I)–(V) степень восстановления *o*-хинонного лиганда в парамагнитных комплексах элементов IV группы обычно равна  $-1$ . Основная задача исследования сводится к установлению координации семихинонного лиганда и строения комплекса. В зависимости от тех же переменных: *M*, *X* и *n* наблюдаются не только различные типы координации (структуры (III), (IV)), но и существенно изменяется геометрия расположения лигандов *X* относительно центрального атома *M*. Если для переходных металлов характерна октаэдрическая структура *o*-хинонных комплексов, то для комплексов элементов IV группы наблюдается значительное разнообразие типов окружения центрального атома. Анализ СТВ неспаренного электрона *o*-семихинонного лиганда с магнитными моментами ядер элементов, входящих в лиганд *X*, позволяет судить о геометрии расположения этих элементов.

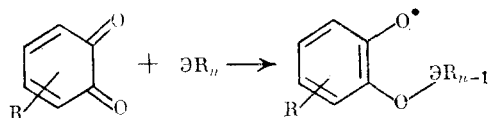
Различное расположение лигандов относительно плоскости (нодальной или узлов) по отношению к  $\pi$ -орбиталям неспаренного электрона, локализованного в *o*-семихинонном лиганде), образованной атомом *M* и двумя атомами кислорода, проявляется в равном значении констант СТВ. В свою очередь при хелатной координации *o*-семихинонного лиганда неэквивалентность атомов кислорода может возникать в структурах, характеризующихся тригонально-бипирамидальной геометрией расположения лиганда *X* вокруг атомов *M*. Эта неэквивалентность должна проявляться в неравенстве значений констант СТВ неспаренного электрона с разными кольцевыми протонами лиганда (например, в случае 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехинового  $a_{\text{H}(4)} \neq a_{\text{H}(5)}$ ).

Хелатные *o*-семихинонные комплексы элементов IV группы могут быть получены в результате следующих реакций.

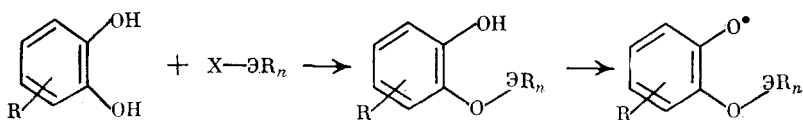
1. Взаимодействие *o*-семихинолятов щелочных металлов с металлоорганическими галогенпроизводными:



2. Взаимодействие *o*-хинонов с металлоорганическими соединениями:

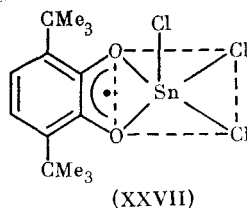


3. Взаимодействие пирокатехинов с галогенпроизводными и последующее окисление образующихся затруженных фенолов:

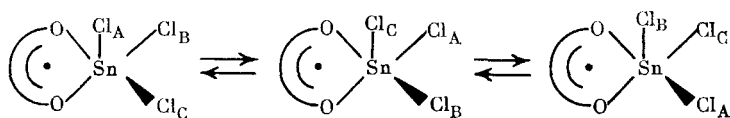


### 1. Пентакоординационные хелатные комплексы

Взаимодействием тетрахлорида олова с 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноном (3,6-Q) в толуоле был получен *o*-бензосемихиноновый комплекс (XXVII) [44], для которого при комнатной температуре регистрируется СТВ с двумя эквивалентными протонами ( $a_{\text{H(4)}} = a_{\text{H(5)}} = 3,9$  Э), одним ядром  $^{35,37}\text{Cl}$  ( $I=3/2$ ,  $a_{\text{Cl}}=0,6$  Э) и магнитными изотопами  $^{117}\text{Sn}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  ( $a_{^{117}\text{Sn}} = a_{^{119}\text{Sn}} = 7,2$  Э). На основании полученных спектральных данных был сделан вывод о хелатной тетрагонально-пирамидальной структуре образующегося комплекса (XXVII) (см. рис. 11, а) [44].



Данная структура объясняет, почему регистрируется СТВ только с одним ядром хлора: два остальных лежат вблизи нодальной плоскости  $\pi$ -орбитали неспаренного электрона и СТВ с ними не проявляется в спектре. При повышении температуры в интервале 40—80° С происходит уширение линий СТС, обусловленной взаимодействием с ядром хлора, и при температуре выше 100° С каждая компонента протонного триплета расщепляется на десять линий (рис. 11, б), обусловленных СТВ с тремя эквивалентными атомами хлора ( $a_{\text{Cl}}=0,3$  Э). Температурные изменения полностью обратимы и указывают на наличие динамических эффектов, обусловленных вращением  $\text{SnCl}_3$ -группы относительно плоскости *o*-семихинонного лиганда при повышенной температуре. Это вращение можно рассматривать с позиции «турникетного» механизма, предложенного для соединений с пентакоординированным атомом фосфора [45, 46]:



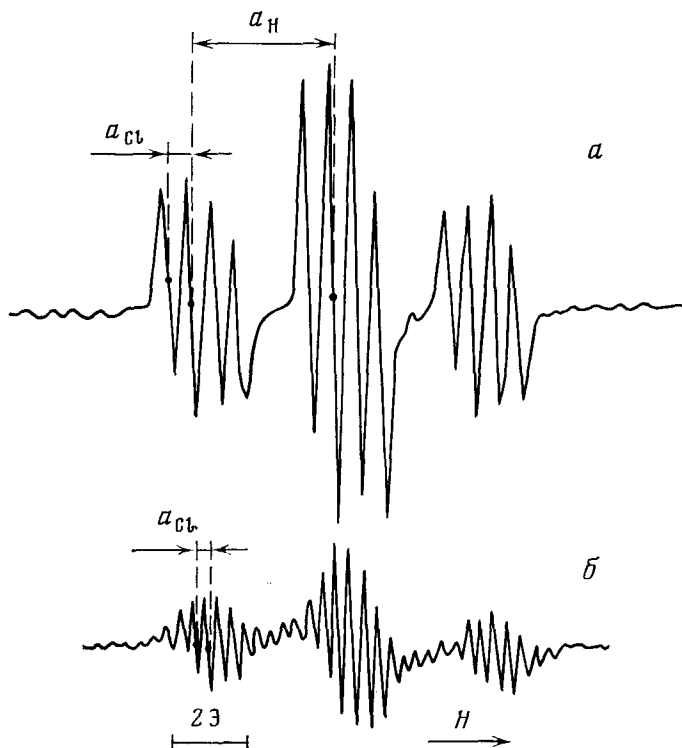
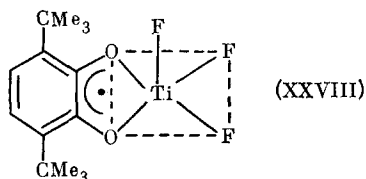


Рис. 11. Спектр ЭПР комплекса (XXVII) в растворе толуола при 0° (а) и 100° С (б) [44]

В результате такого вращения все три ядра хлора становятся эквивалентными, причем константа СТВ с ядрами  $^{35}\text{Cl}$ ;  $^{37}\text{Cl}$  уменьшается вдвое, что типично для СТВ с  $\beta$ -ядрами в свободных радикалах, когда делокализация неспаренного электрона осуществляется по механизму сверхсопряжения. Оцененная частота вращения в диапазоне 20—50° С описывается выражением [44]:

$$\nu_{\text{вр}}, \text{с}^{-1} = 2,4 \cdot 10^{15} \exp [-(13000 \pm 1000)/RT]; \nu_{\text{вр}}(20^\circ \text{С}) = 6 \cdot 10^5 \text{с}^{-1}$$

Аналогичную тетрагонально-пирамидальную структуру имеет комплекс (XXVIII), полученный взаимодействием четырехфтористого титана с 3,6-Q в толуоле [56]. В этом случае регистрируется триплетное расщепление от двух эквивалентных протонов ( $a_{\text{H}(4)} = a_{\text{H}(5)} = 3,8$  Э), дублет от ядра  $^{19}\text{F}$ , лежащего вне нодальной плоскости ( $a_{^{19}\text{F}} = 4,7$  Э) и узкий триплет от двух ядер фтора, лежащих вблизи нодальной плоскости ( $a_{\text{F}} = 0,6$  Э) (рис. 12).



Константы СТВ (3,8 Э) были отнесены к двум протонам *о*-семихинонного лиганда на том основании, что их сумма ( $a_{\text{H}(4)} + a_{\text{H}(5)} = 7,6$  Э) типична для элементоорганических радикалов с 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехиновыми лигандами. Бóльший магнитный момент ядер  $^{19}\text{F}$ , чем у ядер  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$ , а также малый по сравнению с оловом размер центрального атома обуславливает большие константы СТВ с этими ядрами, и в данном случае, регистрацию СТВ с ядрами фтора, лежащими вблизи нодальной плоскости. Во всем температурном интервале (−80÷100° С)

спектральная картина не меняется, что связано, по-видимому, с низкими частотами вращения  $\text{TiF}_3$ -групп относительно плоскости пирокатехинового лиганда [56].

Для 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинонного комплекса, содержащего  $\text{SnF}_3$ -группу в толуоле, регистрируется СТВ с тремя неэквивалентными ядрами со спином  $1/2$  (константы СТВ равны 3,5; 4,2 и 4,9 Э) и ядрами  $^{117}\text{Sn}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  [55]. Константы СТВ, равные 3,5 и 4,2 Э, были отнесены к протонам *о*-семихинонного лиганда на основании их характеристичной суммы, равной 7,7 Э [47]. Соответственно константа СТВ, равная 4,9 Э, была отнесена к ядру  $^{19}\text{F}$ , лежащему вне нодальной плоскости. Так как для пентакоординационных соединений олова возможна реализация двух структур — тетрагональной пирамиды и тригональной бипирамиды, то регистриру-

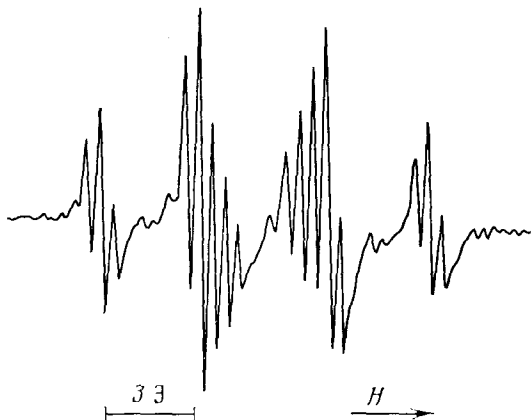


Рис. 12. Спектр ЭПР комплекса (XXVIII) в толуоле при  $20^\circ\text{C}$  [56]

емую неэквивалентность кольцевых протонов можно объяснить искажением первой в сторону второй структуры с апикально-экваториальным расположением *о*-семихинонного лиганда. Неэквивалентность же кольцевых протонов в тригональной бипирамиде отражает неэквивалентность апикальной и экваториальной Э—О-связи [48].

Структура тригональной бипирамиды с апикально-экваториальным расположением *о*-семихинонного лиганда характерна для исследованных нами пентакоординационных комплексов кремния [49], полученных взаимодействием  $\text{SiF}_4$  с замещенными *о*-хинонами в слабосольватирующих средах (толуол, эфир). В табл. 5 приведены спектральные па-

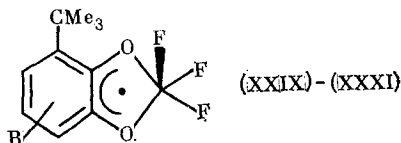
ТАБЛИЦА 5

Спектральные параметры (Э) радикалов (XXIX) — (XXXI) в толуоле при  $20^\circ\text{C}$  [56]

Радикал	$a_{\text{H}(4)}$	$a_{\text{H}(5)}$	$a_{\text{F}}^{\text{a}}$	$a_{\text{F}}^{\text{э}}$
(XXIX)	4,2	3,6	0,35 (2)	10,1 (1)
(XXX)	—	3,8	1,0 (2)	9,7 (1)
(XXXI)	—	3,8	—	9,9

Примечание. В скобках указано число атомов фтора. Для атомов H *трет*-бутильных групп в (XXX) величина  $a_{\text{H}}=0,4$  Э;  $a_{\text{F}}^{\text{a}}$  и  $a_{\text{F}}^{\text{э}}$  относятся соответственно к апикальному и экваториальному расположению лиганда.

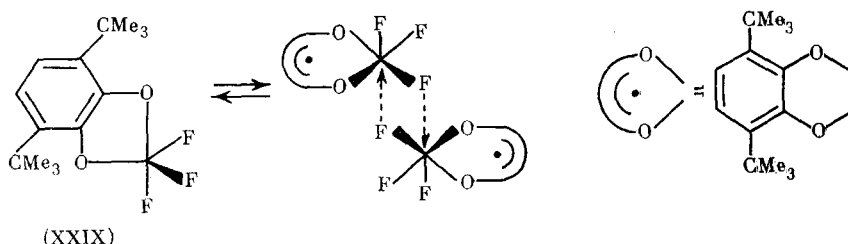
раметры образующихся комплексов (XXIX), (XXX), (XXXI), на основании которых был сделан вывод об их хелатной тригонально-бипирамидальной структуре [56]:



(Здесь  $\text{R}=6$ -*трет*-бутил (XXIX),  $\text{R}=5$ -*трет*-бутил (XXX),  $\text{R}=5$ -тритил (XXXI). В этом случае неэквивалентность атомов фтора обусловлена их различным пространственным расположением относительно нодаль-

ной плоскости  $\pi$ -орбиталей неспаренного электрона. Неэквивалентность кольцевых протонов 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинонного лиганда обусловлена неэквивалентностью апикальных и экваториальных связей Si—O в тригональной бипирамиде [49].

При понижении температуры в случае 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинонного лиганда наблюдались спектральные изменения, которые можно объяснить ассоциацией радикальных комплексов (XXIX). В результате изменялось соотношение констант СТВ с ядрами  $^{19}\text{F}$  и регистрировалось дополнительное СТВ (0,2 Э), обусловленное, как мы предположили, ядром  $^{19}\text{F}$  другой молекулы комплекса. Кольцевые протоны 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинонного лиганда при этом становятся эквивалентными [50]:



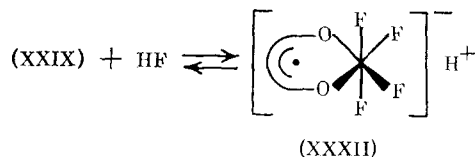
Спектры замороженных растворов характеризуются эффективным спин-спиновым взаимодействием, что также подтверждает наше предположение об образовании ассоциатов. На основании полученных параметров нулевого расщепления ( $D=316$  Э,  $E=27$  Э) было определено расстояние между радикальными центрами ( $r=4,4$  Å). Температурная эволюция спектров полностью обратима.

Таким образом, в процессе ассоциации происходит расширение координационной сферы центрального атома до шести, и соответственно переход от тригональной бипирамиды к октаэдру, что спектрально проявляется в возникновении симметричного распределения спиновой плотности (эквивалентные кольцевые протоны 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинонного лиганда) и регистрации СТВ с четырьмя ядрами фтора.

Пентакоординационные тетрагонально-пирамидальные и тригонально-бипирамидальные комплексы кремния, титана и олова обладают электронодефицитными свойствами и могут дополнительно координировать различные электронодонорные частицы (анионы, молекулы растворителя) с образованием гексакоординационных октаэдрических анион-радикальных или молекулярных комплексов.

## 2. Октаэдрические хелатные комплексы

В толуоле, не подвергнутом тщательной очистке от влаги, температурная эволюция спектров радикала (XXIX) существенно отличалась от таковой в сухом толуоле и отвечала равновесию между радикалом (XXIX) и анион-радикалом (XXXII) октаэдрической структуры (рис. 13) [48]:



Изменение геометрии комплекса от тригональной бипирамиды к октаэдру приводит к выравниванию значений констант СТВ с кольцевыми протонами, а попарно равные значения констант СТВ с четырьмя ядрами  $^{19}\text{F}$  обусловлены их расположением относительно нодальной плоскости свободнорадикального лиганда. Температурная эволюция спектров



полностью обратима. Добавление в реакционную смесь дифениламина, триэтиламина полностью сдвигает равновесие в сторону анион-радикала, и во всем температурном интервале (вплоть до 80° С) регистрируется спектр (XXXII). Очевидно, анион-радикальный комплекс стабилизируется образованием аммониевого катиона.

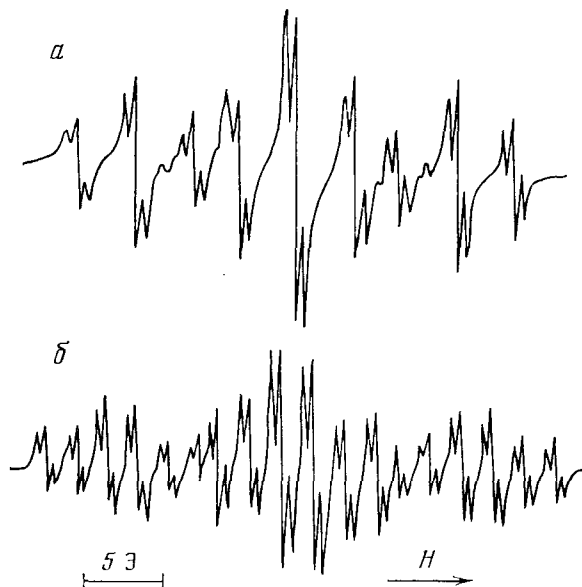
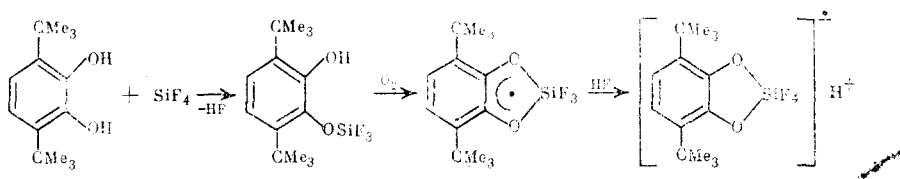
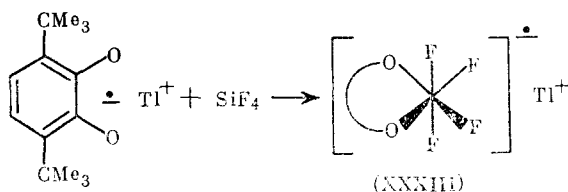


Рис. 13. Спектры ЭПР анион-радикала (XXXII) (а) и его таллиевой соли (б) в толуоле при 20° С [49]

При взаимодействии тетрафторсилана и 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехина также регистрируется спектр ЭПР анион-радикала (XXXII). По-видимому, в указанных условиях неизбежно образование значительных количеств HF, что сдвигает указанное выше равновесие в сторону (XXXII).

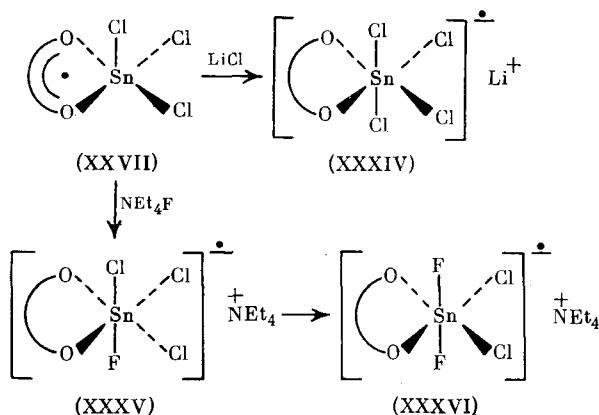


При взаимодействии семихинолята таллия с тетрафторсиланом образуется соответствующая таллиевая соль (XXXIII) и регистрируется расщепление от ядер  $^{203}\text{Tl}$ ,  $^{205}\text{Tl}$  ( $a_{\text{Tl}}=2,1$  Э) (рис. 13, б):

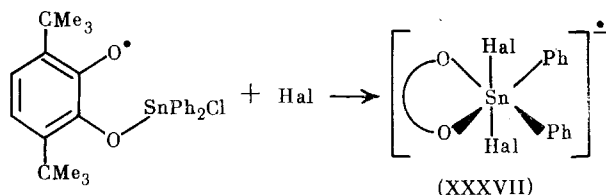


Аналогичные соли образуют 3,6-ди-*трет*-бутилтрифторстаннил-*о*-семихинонный комплекс во влажном толуоле в результате возникновения в процессе реакции HF. При этом регистрируется СТВ с четырьмя попарно эквивалентными ядрами со спином 1/2, причем два сигнала относятся к кольцевым протонам ( $a_{\text{H}}=3,8$  Э), а другие два — к ядрам  $^{19}\text{F}$ , расположенным вне нодальной плоскости свободнорадикального лиганда ( $a_{\text{F}}=4,2$  Э).

Оловосодержащие комплексы анион-радикального типа получены также добавлением к толуольному раствору комплекса (XXVII) галогенидов лития в присутствии краун-эфира и тетраэтиламмония (комплексы (XXXIV), (XXXV) и (XXXVI)):



В спектрах ЭПР комплексов (XXXIV) — (XXXVI) регистрируется СТВ с двумя эквивалентными кольцевыми протонами *o*-семихинонных лигандов, ядрами галогенов, лежащих вне нодальной плоскости и ядрами  $^{117}\text{Sn}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ . Комплексы аналогичного типа (XXXVII) возникают также при действии этих же солей на 3,6-ди-*трет*-бутилдифенилхлорстанилюксофеноксильный радикал, где координационное число по существу равно четырем [51]:



(Здесь Hal = Cl<sup>-</sup> (XXXVIIa), Hal = F<sup>-</sup> (XXXVIIб)).

В табл. 6 приведены спектральные параметры полученных анион-радикальных комплексов. В указанном выше случае мы наблюдаем трансформацию типичного феноксильного радикала в октаэдрический хелатный комплекс. Такой переход и выравнивание длин Sn—O-связей происходит, по-видимому, за счет внутримолекулярного переноса заряда от центрального атома, электронно-насыщенного присоединенным галоген-анионом, к одновалентному атому кислорода. При действии солей на 3,6-ди-*трет*-бутил-2-трифенилстанилюксофеноксил нам не удалось зарегистрировать образования анион-радикальных комплексов. Это свидетельствует о том, что устойчивость октаэдрических анион-радикаль-

ТАБЛИЦА 6

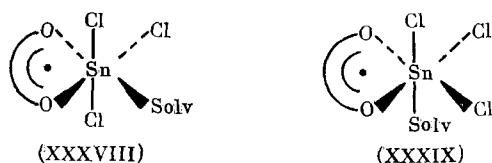
Спектральные параметры (Э) анион-радикальных комплексов олова с 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехиновыми лигандами в толуоле при 20°C [51]

Комплекс	$a_{\text{H}(4)} = a_{\text{H}(5)}$	$a_{35,37\text{Cl}}$	$a_{\text{F}}$
(XXXIV)	3,6	0,6 (2)	—
(XXXV)	3,7	0,6 (1)	4,1 (1)
(XXXVI)	3,7	—	4,0 (2)
(XXXVIIa)	3,7	0,6 (2)	—
(XXXVIIб)	3,7	—	4,0 (2)

Примечание. Для всех указанных комплексов  $a_{^{117,119}\text{Sn}} = 6,0 \text{ Г}$ ; в скобках указано число атомов хлора или фтора, соответственно.

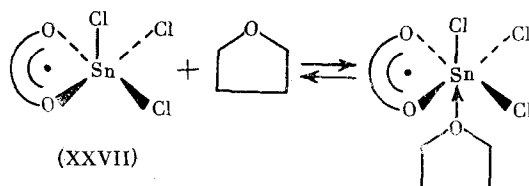
ных комплексов определяется электронным дефицитом центрального атома, который в свою очередь зависит от числа связанных с ним атомов галогена [52].

Электронодонорные молекулы также могут образовывать комплексы с пентакоординационными соединениями элементов IV группы. При этом из анализа спектров ЭПР следует, что координируемая молекула может располагаться либо в плоскости *o*-семихинонного лиганда, либо вне ее. Так, комплекс (XXVII) может образовывать в зависимости от природы вступающего в него лиганда одну из указанных ниже структур [44]:



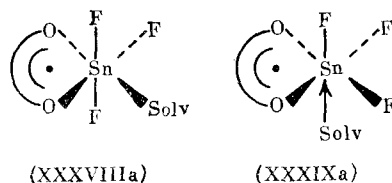
В спектрах комплексов (XXXVIII) регистрируется СТВ с двумя ядрами  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$  (помимо СТВ с эквивалентными протонами кольца), для структуры (XXXIX) — с одним ядром  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$ . Для комплексов, в которых к центральному атому координирована молекула фосфата, регистрируется дополнительное расщепление на ядре  $^{31}\text{P}$ , равное  $\sim 0,2 \div 0,4$  Э, что подтверждает координацию фосфата вне плоскости свободнорадикального лиганда. Эти комплексы весьма устойчивы, и вид спектров не меняется в широком диапазоне температур (до  $100^\circ\text{C}$ ).

Исключение составляет комплекс типа (XXXIX) с ТГФ, который находится в равновесии с исходным комплексом (XXVII) и свободным ТГФ:



Спектры свободного комплекса (XXVII) и комплекса сольватированного молекулами ТГФ, имеют одинаковую СТС, но незначительно отличающиеся *g*-факторы. Анализ интенсивностей линий обеих частиц позволил оценить термодинамические параметры указанного равновесия:  $K_p(20^\circ\text{C}) = 0,23$  л/моль  $\Delta H = 4,1$  ккал/моль,  $\Delta S = -14$  э. е.

Одновременное существование комплексов типа (XXXVIII) и (XXXIX) зарегистрировано в спектрах ЭПР трифторстанильных комплексов с 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-семихинонным лигандом в полярных растворителях. Спектральные параметры этих комплексов приведены в табл. 7, где даны также отношения мольных долей этих форм ( $\alpha = [\text{XXXVIII}]/[\text{XXXIX}]$ ).



Неэквивалентность кольцевых протонов в (XXXVIIIa)-форме обусловлена незначительным искажением октаэдрической структуры. Следует отметить, что при измерениях в этаноле спектральные параметры (XXXVIIIa)-формы свидетельствуют об отсутствии искажения октаэ-

Спектральные параметры (Э) 3,6-ди-*т*-*рет*-бутил-*о*-семихинонного комплекса, содержащего трифторостаннильную группу в различных растворителях при 20°C [56]

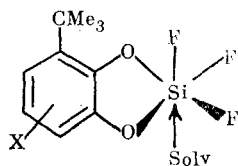
Растворитель	$\alpha$	$a_{\text{H}(4)}$	$a_{\text{H}(5)}$	$a_{\text{F}}$	$a_{\text{F}'}$	$a_{117\text{Sn}}$	$a_{119\text{Sn}}$
Диэтиловый эфир	0,6	4,1 3,9	3,6 3,9	4,1 4,4	4,1 —	13,4 11,9	14,0 12,3
ТГФ	0,3	4,1 3,9	3,6 3,9	4,1 4,4	4,1 —	12,8 12,5	13,5 13,2
Ацетон	0,1	4,2 3,9	3,7 3,9	4,2 4,6	4,2 —	13,2 14,2	13,8 14,8
CH <sub>3</sub> CN	0,03	4,1 3,9	3,6 3,9	4,1 4,6	4,1 —	13,0 13,2	13,4 13,7
Этанол	0,3	3,8 3,8	3,8 3,8	4,4 4,7	4,1 —	12,5 12,8	12,5 12,8

*Примечание.* Для каждого растворителя в верхней строке приведены спектральные параметры для комплекса (XXXVIIIa), в нижней строке — для комплекса (XXXIXa):  $\alpha$  — отношение мольных долей комплексов (XXXIXa) и (XXXVIIIa).

рической конфигурации. Относительная интенсивность линий спектров ЭПР, отнесенных к этим формам, не зависит от температуры, что связано, по-видимому, с близкой термодинамической стабильностью обеих форм.

Интерес представляет молекулярный октаэдрический комплекс, образующийся при добавлении ацетилацетона к толуольному раствору радикала (XXIX) (ацетилацетон : толуол-1 : 1). В этом случае происходит замещение фтора на ацетилацетонатный лиганд, который, являясь бидентатным, занимает два координационных места в сфере центрального атома кремния, что приводит к образованию комплекса (XL), спектр ЭПР и структура которого изображены на рис. 14.

Взаимодействие SiF<sub>4</sub> с замещенными *о*-хинонами в сольватирующих растворителях — ТГФ, диметоксиэтан (ДМЭ), ацетонитрил — были получены *о*-семихинонные комплексы, спектральные параметры которых (табл. 8) отвечают октаэдрической конфигурации, в которой одно место вне плоскости свободнорадикального лиганда занимает молекула растворителя Solv [50]:



(XLI)–(XLIII)

где X=6-*тет*-бутил(XLI), X=5-*тет*-бутил(XLII), X=5-тритил(XLIII). Неожиданно высокие значения констант СТВ с ядрами <sup>19</sup>F, лежащими вблизи нодальной плоскости свободнорадикального лиганда в комплек-

ТАБЛИЦА 8

Спектральные параметры (Э) радикалов (XLI) — (XLIII) в тетрагидрофуране при —70°C [53]

Радикал	$a_{\text{H}(4)}$	$a_{\text{H}(5)}$	$a_{\text{F}}$	$a_{\text{F}'}$
(XLI)	4,1	4,1	0,72 (2)	9,4 (1)
(XLII)	—	4,0	5,50 (2)	9,0 (1)
(XLIII)	—	4,0	5,40 (2)	9,4 (1)

*Примечание.*  $a_{\text{F}}$  и  $a_{\text{F}'}$  — константы СТВ с ядрами фтора вблизи и вне нодальной плоскости свободнорадикального лиганда. В скобках указано число атомов фтора. Величина константы СТВ с протонами *тет*-бутильной группы в (XLII) равна  $a_{\text{H}}=0,5$  Э.

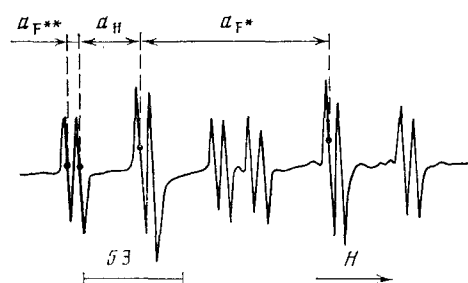
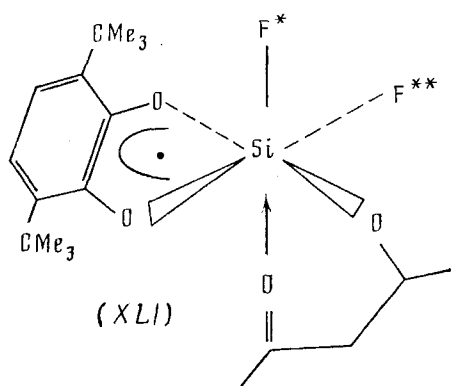


Рис. 14

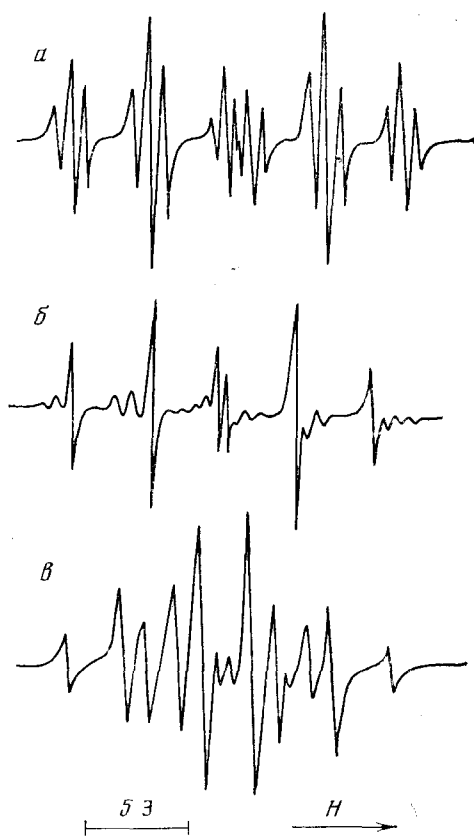


Рис. 15

Рис. 14. Спектр ЭПР и структура комплекса (XL) (толуол : ацетилацетон = 1 : 1) при 20° С [56]

Рис. 15. Спектры ЭПР комплекса (XLI) в ТГФ при —70 (а), —30 (б) и 30° С (в) [53]

сах (XLII) и (XLIII) обусловлены, по-видимому, искажением октаэдрической структуры в сторону тригональной плазмы за счет низкой симметрии *о*-семихинонных лигандов.

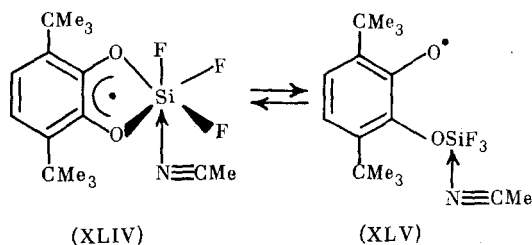
Температурная эволюция спектров ЭПР комплекса (XLI) отвечает затрудненному вращению трифторсилильной группы относительно плоскости *о*-семихинонного лиганда (рис. 15): при —70° С регистрируется СТВ с тремя неэквивалентными ядрами  $^{19}\text{F}$ , а выше 30° С — все три ядра  $^{19}\text{F}$  становятся эквивалентными ( $a_{\text{F}} = 3,2$  Э) [53]. Анализ ширины линии в спектрах, отвечающих условию медленного обмена, позволил оценить частоты вращения  $\text{SiF}_3$ -группы:

$$\nu_{\text{вр}}, \text{с}^{-1} = 7 \cdot 10^{13} \exp [-(6200 \pm 1000)/RT]; \nu_{\text{вр}}(20^\circ \text{С}) = 1,7 \cdot 10^9 \text{с}^{-1}$$

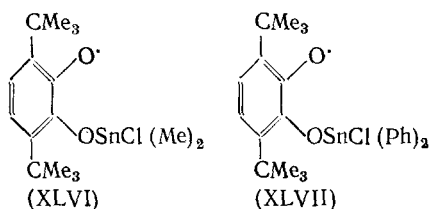
Механизм затрудненного вращения в данном случае может носить межмолекулярный характер, связанный с процессом распада комплекса (XLI) и образования комплекса (XXIX). При последующей координации молекула ТГФ может присоединяться с другой стороны, тогда относительное расположение атомов фтора и молекулы ТГФ будет иным. Не исключено, что обмен лигандов может быть синхронным, т. е. без образования комплекса (XXIX). Аналогичная спектральная картина регистрируется в ДМЭ.

В ацетонитриле при низких температурах (до 0° С) спектральные изменения также отвечают затрудненному вращению  $\text{SiF}_3$ -группы. При температуре выше 0° С происходят раскрытие хелатного цикла и образование соответствующего феноксильного радикала с трифторсилокси-группой в *о*-положении. При этом возникает неэквивалентность кольце-

вых протонов ( $a_{H(4)}=4,0$  Э,  $a_{H(5)}=2,6$  Э); константы СТВ с ядрами  $^{19}\text{F}$ , наоборот, выравниваются и сильно уменьшаются ( $a_F=1,7$  Э); кроме того, регистрируется дополнительное расщепление на ядре  $^{14}\text{N}$  ( $a_N=4,0$  Э) молекулы растворителя:



Переход от хелатного комплекса (XLIV) к феноксильному радикалу (XLV) может происходить также при уменьшении электроотрицательности заместителей у центрального атома. Так, при замене двух атомов хлора в комплексе (XXVII) на метильные или фенильные заместители наблюдается переход от хелатного комплекса к феноксильному радикалу (XLVI) и (XLVII) соответственно.



\* \*  
\*

Приведенные примеры показывают, что применение методов ЭПР и электронной абсорбционной спектроскопии к изучению комплексных соединений металлов переменной валентности с *o*-хинонами позволяет установить электронную структуру комплексов и разобраться в многообразии электронных конфигураций, допускаемых природой *o*-бензохинонных лигандов.

Анализ большого числа экспериментальных значений констант сверхтонкого взаимодействия с магнитными ядрами, входящими в состав лигандов в парамагнитных *o*-хинонных комплексах элементов IV группы дает возможность сделать вывод о геометрической структуре комплексов и об изменении ее при координации новых лигандов, что представляет общий интерес для химии координационных соединений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Harris W. R., Carrano C. J., Raymond K. N. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 2213.
2. Avdeev A., Sofen S. R., Bregante T. L., Raymond K. N. Ibid., 1978, v. 100, p. 5362.
3. Петров В. Н. Физиология и патология обмена железа. Л.: Наука, 1982, с. 150.
4. Pierpont C. G., Buchanan R. M. Coord. Chem. Rev., 1981, v. 38, p. 45.
5. Harris W. R., Raymond K. N. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 6534.
6. Никонова Л. А., Овчаренко А. Г., Ефимов О. Н., Авиллов В. А., Шилов А. Е. Кинетика и катализ, 1972, т. 13, с. 1602.
7. Wilshire J. P., Sawyer D. T. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 3972.
8. Brown D. G., Reinprecht J. T., Vogel G. C. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1976, v. 12, p. 399.
9. Razuvaev G. A., Cherkasov V. K., Abakumov G. A. J. Organometal. Chem., 1978, v. 160, p. 361.
10. Buchanan R. M., Pierpont C. G. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 4951.
11. Мураев В. А., Черкасов В. К., Абакумов Г. А., Рazuвaев Г. А. Докл. АН СССР, 1977, т. 236, с. 620.
12. Рazuвaев Г. А., Шальнова К. Г., Абакумова Л. Г., Абакумов Г. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 1642.
13. Теплова И. А., Шальнова К. Г., Абакумов Г. А., Рazuвaев Г. А. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, с. 1323.

14. Лобанов А. В., Абакумов Г. А., Разуваев Г. А. Там же, 1977, т. 235, с. 824.
15. Wrighton M. S., Ginley D. S. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 2065.
16. Bowmaker G. A., Campbell G. K. Austral. J. Chem., 1979, v. 32, p. 1897.
17. Foster T., Chen K. S., Wan J. K. S. J. Organometal. Chem., 1980, v. 184, p. 113.
18. Alberty A., Camagi C. M. Ibid., 1978, v. 161, p. C-63.
19. Pasimeni L., Zanoat P. L., Corvaya C. Inorg. Chim. Acta, 1979, v. 37, p. 241.
20. Солодовников С. П., Сарбасов К., Туманский Б. Л., Бубнов Н. Н., Прокофьев А. И., Кабачник М. И. Докл. АН СССР, 1982, т. 265, с. 893.
21. Gerber K. M. N., Wan J. K. S. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 2101.
22. Туманский Б. Л., Сарбасов К., Солодовников С. П., Бубнов Н. Н., Прокофьев А. И., Кабачник М. И. Докл. АН СССР, 1981, т. 259, с. 611.
23. Сарбасов К., Туманский Б. Л., Солодовников С. П., Бубнов Н. Н., Прокофьев А. И., Кабачник М. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 550.
24. Hobra P., Carsky P., Zahradnik R. Collection, 1973, v. 38, p. 641.
25. Афанасьев И. Б., Полозова Н. И. Ж. орган. химии, 1978, т. 14, с. 1013.
26. Nanni E. J., Stallings M. D., Sawyr D. T. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 4481.
27. Прокофьев А. И., Солодовников С. П., Белостоцкая И. С., Ершов В. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 199.
28. Weir D., Wan J. K. S. J. Organometal. Chem., 1981, v. 220, p. 323.
29. Wrighton M. S. Chem. Rev., 1974, v. 74, p. 401.
30. Сарбасов К. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1983.
31. Buchanan R. M., Kessel L., Downs H. H., Pierpont C. G., Hendrickson D. N. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 7984.
32. Buchanan R. M., Pierpont C. G. Inorg. Chem., 1979, v. 18, p. 3439.
33. Solodovnikov S. P., Nesmeyanov A. N., Volkenau N. A., Sinitsyna N. A., Kotova L. S. J. Organometal. Chem., 1979, v. 182, p. 169.
34. Абрагам А., Близи Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, т. 1. М.: Мир, 1972, с. 530.
35. Маров И. Н., Костромина Н. А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. М.: Наука, 1979, с. 46, 115.
36. Buchanan R. M., Pierpont C. G. Inorg. Chem., 1979, v. 18, p. 1616.
37. Pierpont C. G., Downs H. H. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 2123.
38. Pierpont C. G., Buchanan R. M. Ibid., 1975, v. 97, p. 6450.
39. Sofen S. R., Wate D. C., Cooper S. R., Raymond K. N. Inorg. Chem., 1979, v. 18, p. 234.
40. Isied S. S., Kuo G., Raymond K. N. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 1763.
41. Downs H. H., Buchanan R. M., Pierpont C. G. Inorg. Chem., 1979, v. 18, p. 1736.
42. Сарбасов К., Туманский Б. Л., Солодовников С. П., Бубнов Н. Н., Прокофьев А. И., Курькин М. А., Кабачник М. И. Хим. физика, 1982, с. 1570.
43. Сарбасов К., Солодовников С. П., Туманский Б. Л., Бубнов Н. Н., Прокофьев А. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 1509.
44. Прокофьев А. И., Касымбекова З. К., Бубнов Н. Н., Солодовников С. П., Кабачник М. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 1275.
45. Luckenbach R. Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinated Phosphorus and Related Elements. Stuttgart, Georg. Thieme Publisher, 1973.
46. Sarma R., Ramirez F., Ugi I., Marquarding D. Angew. Chem., Int. Ed., 1973, v. 12, p. 91.
47. Прокофьев А. И., Помбрик С. И., Касымбекова З. К., Бубнов Н. Н., Солодовников С. П., Кравцов Д. Н., Кабачник М. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 540.
48. Collussi A. J., Morton J. R., Preston K. F. J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 651.
49. Чекалов А. К., Прокофьев А. И., Бубнов Н. Н., Солодовников С. П., Жданов А. А., Кабачник М. И. Докл. АН СССР, 1983, т. 262, с. 622.
50. Чекалов А. К., Прокофьев А. И., Бубнов Н. Н., Солодовников С. П., Жданов А. А., Кабачник М. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 1037.
51. Касымбекова З. К., Прокофьев А. И., Бубнов Н. Н., Солодовников С. П., Кабачник М. И. Докл. АН СССР, 1982, т. 263, с. 352.
52. Lagowski J. J. Modern Inorganic Chemistry. New York: Marcel Dekker, 1973, p. 375.
53. Чекалов А. К., Прокофьев А. И., Бубнов Н. Н., Солодовников С. П., Жданов А. А., Кабачник М. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 1184.
54. Сарбасов К., Туманский Б. Л., Солодовников С. П., Бубнов Н. Н., Прокофьев А. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 2236.
55. Солодовников С. П., Сарбасов К., Туманский Б. Л., Прокофьев А. И., Вольева В. Б., Бубнов Н. Н., Кабачник М. И. Там же, в печати.
56. Прокофьев А. И., Касымбекова З. К., Бубнов Н. Н., Солодовников С. П., Игнатов М. Е., Ильин Е. Г., Кабачник М. И. Там же, в печати.

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