

УДК 547.2 : 541.49

СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫЕ СВОЙСТВА
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СЕЛЕНА(II)*Гурьянова Е. Н.*

Обобщены результаты исследований строения и комплексообразующей способности органических соединений селена. Обсуждены основные характеристики геометрии молекул, их орбитального состояния и электронодонорных свойств. Приведены количественные оценки комплексообразующей способности соединений селена. Рассмотрены вопросы генерирования свободных селенцентрированных радикалов и их стабилизации методом комплексообразования.

Библиография — 225 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	778
II. Селениды	779
III. Соединения класса $R_n\text{Э}=\text{Se}$	789
IV. Диселениды	792
V. Свободные селенсодержащие радикалы	795

I. ВВЕДЕНИЕ

Органическая химия селена в последние десятилетия интенсивно развивается и приобретает все большее значение в различных областях науки и практики. Стимулирующим фактором послужило открытие роли селена в живых организмах [1—3]. Биохимическая роль этого элемента была понята, когда показали, что селенсодержащие белки являются компонентами различных энзимов [3]. Немаловажное значение в развитии органической химии селена имело также открытие «органических металлов», — органических сверхпроводников, получаемых на базе комплексов с переносом заряда, и ион-радикальных солей с использованием соединений селена [4, 5]. Проводятся поисковые исследования новых перспективных в этом отношении селенсодержащих соединений, изучается их строение [6—9]. Органические соединения селена используются для получения пленочных полупроводниковых материалов [10]. Наряду с этим отмечается высокая реакционная способность ряда селенорганических соединений по отношению к свободным радикалам, что открывает перспективу их применения в качестве антиоксидантов [3]. Имеются указания на то, что соединения селена являются более эффективными антиоксидантами, чем соответствующие соединения серы.

Некоторые вопросы химии селена освещены в монографии [1], сборниках статей [2, 3], в обзора [11—13], однако ряд проблем, получивших развитие в последние годы, остается не рассмотренным. В частности, это относится к исследованиям электронного строения и орбитального состояния селенорганических соединений, их комплексообразующей способности.

Весьма важным аспектом электронного строения молекул является характер занятых и свободных молекулярных орбиталей: их энергия, симметрия, степень делокализации. Особый интерес представляют граничные орбитали — высшая занятая (ВЗМО) и нижняя свободная молекулярные орбитали (НСМО), так как характером этих орбиталей определяются в основном такие важные свойства молекул, как потенциал ионизации и сродство к электрону, спектральные свойства и реакционная способность, в том числе и комплексообразующая способность. Имеющиеся обобщения по координационным свойствам соединений селена относятся в основном к неорганическим соединениям [11] и к комплексам с ионами переходных металлов [12, 13].

В данном обзоре предпринята попытка обобщить результаты, полученные в основном в последние годы, по изучению геометрии и молекулярно-орбитального состояния органических соединений двухвалентного селена, их координационных свойств по отношению к различного типа акцепторам (σ , v , π). Особое внимание уделено количественной оценке электронодонорной способности селенорганических соединений. Рассмотрены вопросы генерирования свободных селенсодержащих радикалов и их стабилизации методом комплексообразования.

II. СЕЛЕНИДЫ

1. Геометрия и молекулярно-орбитальное состояние селенидов

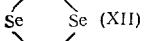
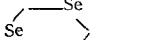
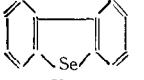
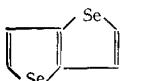
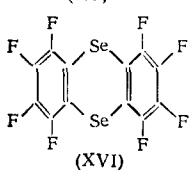
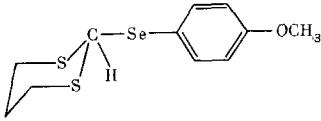
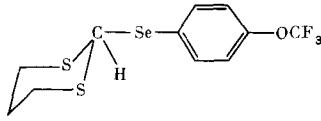
Атом селена в органических селенидах R_2Se , так же как в соединениях типа $RSe—SeR$ или $R_n\mathcal{E}=Se$ ($\mathcal{E}=C, P$), имеет в соответствии с состоянием валентных электронов $4s^2p_z^2p_xp_y$ два связанных (p_x, p_y) и четыре несвязанных (s^2, p_z^2) электрона. Доля участия атомных орбиталей селена в формировании молекулярных орбиталей того или иного соединения в значительной мере определяет геометрию молекул и их свойства.

Структурные параметры ряда селенидов, найденные методами рентгеноструктурного анализа (РСА) в кристаллическом состоянии, микроволновой спектроскопии (МВС) и электронографии (ЭГ) в парах приведены в табл. 1. Для полноты картины в табл. 1, наряду с результатами последних лет, включены данные, приведенные ранее [2, 3]. Судя по величинам валентного угла $CSeC$ (92–96°) селенидов алифатического ряда (I)–(V), доля участия валентной $4s$ -орбитали в формировании σ -связи $Se—C$ этих соединений невелика. В соединениях ароматического ряда (VI)–(VIII) угол $CSeC$ больше и составляет 100–106°. Длины связей $Se—C$ в значительной мере зависят от состояния гибридизации атома углерода и составляют в соединениях алифатического ряда ($Se—C_{sp^3}$) 1,94–1,98 Å (I)–(V), (XVII), (XVIII), в ароматических соединениях ($Se—C_{sp^2}$) 1,90–1,92 Å (VI)–(X), (XVII), (XVIII), и для $Se—C_{sp}$ (селеноцианатная группа) 1,84–1,85 Å (IV), (IX). Различия в длинах $Se—C$ -связей алифатических и ароматических соединений особенно четко проявляются при сопоставлении данных, относящихся к циклическим соединениям (XII), (XIII) и (XIV)–(XVI). Наблюдаемые изменения длины связей в ряду $Se—C_{sp^3} > Se—C_{sp^2} > Se—C_{sp}$ достаточно велики и, по-видимому, не могут быть объяснены лишь различиями в состоянии гибридизации и, следовательно, в размерах соответствующего атома углерода. Укажем, что разница в длинах связей $C—H$ для различных валентных состояний атома углерода не превышает 0,03 Å: $C_{sp^3}—H$ (1,09), $C_{sp^2}—H$ (1,07), $C_{sp}—H$ (1,06 Å), в то время как в ряду кратных СС-связей эти различия на порядок больше: $C_{sp^3}—C_{sp^3}$ (1,54), $C_{sp^2}—C_{sp^2}$ (1,39), $C_{sp}—C_{sp}$ (1,20 Å). Сопоставление приведенных данных позволяет рассматривать укорочение $Se—C$ -связи в вышеуказанном ряду, как довод в пользу дополнительного $Se—C$ -связывания в результате взаимодействия неподеленной пары электронов (НПЭ) атома селена с π -системой электронов ароматического (ненасыщенного) фрагмента (π -сопряжение).

Укажем, что подобная последовательность наблюдается и в изменении величин дипольных моментов $Se—C$ -связей. По данным [31] дипольные моменты $Se—C$ -связей, вычисленные на основе экспериментальных величин дипольных моментов соответствующих соединений методом векторной аддитивности, составляют: $\overset{\leftarrow}{Se—C_{sp^3}} 0,70 > \overset{\leftarrow}{Se—C_{sp^2}}_{(ароматическое)} 0,53 > \overset{\leftarrow}{Se—C_{sp^2}}_{(непредельное)} 0,30 > \overset{\leftarrow}{Se—C_{sp}} 0,75$ (Д). Уменьшение дипольного момента связи $Se—C$ для различных валентных состояний атома углерода и изменение его направления (в случае $Se—C_{sp}$) может быть обусловлено рядом факторов. В работе [31] наблюдаемые изменения дипольных моментов объяснены различной электроотрицательностью ато-

Таблица 1

Структурные параметры селенидов

Селенид	Длина связи, Å		Угол CSeC, град	Метод	Ссылки
	Se—C _{sp³}	Se—C _{sp²}			
CH ₃ SeH (I)	1,959	—	95,5	МВС	[14]
CH ₃ SeCH ₃ (II)	1,943	—	96,2	МВС	[15]
CF ₃ SeCF ₃ (III)	1,978	—	95,5	ЭГ	[16]
CF ₃ SeCN (IV)	1,984	*	92,2	ЭГ	[17]
(C ₆ H ₅ COCH ₂) ₂ Se (V)	1,951	—	96,3	PCA	[18]
C ₆ H ₅ SeCH ₃ (VI)	1,957	1,912	99,6±2,5	ЭГ	[19]
C ₆ H ₅ SeBr (VII)	—	1,899	99,8±1,2	ЭГ	[20]
(4-CH ₃ C ₆ H ₄) ₂ Se (VIII)	—	1,925	106,2	PCA	[21]
1,4-C ₆ H ₄ (SeCN) ₂ (IX)	**	1,916	94,4±0,9	PCA	[22]
2-NO ₂ C ₆ H ₄ SeBr (X)	—	1,917	98,5	ЭГ	[23]
2-CHOOC ₆ H ₄ SeBr (XI)	—	1,876	98,0	PCA	[24]
 (XII)	1,99; 2,04	—	98±3,5	PCA	[25]
 (XIII)	1,945; 1,947; 1,967	—	96,8±1,0; 100,3±1,0	PCA	[26]
 (XIV)	—	1,899	86,6±0,2	PCA	[27]
 (XV)	—	1,87	86,0±1,0	PCA	[28]
 (XVI)	—	1,87—1,90	96,2—97	PCA	[29]
	1,966	1,915	100,8	PCA	[30]
	1,963	1,920	100,6	PCA	[30]

* Длина связи Se—CN 1,854 Å, ** — 1,837 Å.

ма углерода в разных валентных состояниях: C_{sp³}—2,6, C_{sp²}(ароматическое) —2,7, C_{sp²} —2,8, C_{sp} —3,2, электроотрицательность атома селена —2,4 [32]. Однако наряду с этим определенную роль в формировании указанной последовательности могут играть изменения длии соответствующих связей, а также возможность переноса заряда от атома селена на ароматическую (ненасыщенную) π-электронную систему (рπ-сопряжение).

Представление о возможности рπ-сопряжения в ароматических и ненасыщенных соединениях селена часто привлекается для объяснения свойств соответствующих соединений, о чем будет сказано ниже. Наиболее достоверную информацию об орбитальном состоянии молекул дает

метод фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС). В сочетании с квантовохимическими расчетами в приближении теории Купманса, согласно которой потенциал ионизации равен энергии соответствующей орбитали с обратным знаком ($\text{ПИ}_i = -\Sigma_i$), этот метод позволяет количественно охарактеризовать орбитальное состояние молекул.

Первый потенциал ионизации селенидов алифатического ряда в соответствии с квантовохимическими расчетами относится к ВЗМО — $4p$ -орбитали, заселенной в основном НПЭ атома селена [33]. Интересно отметить, что эта орбиталь является ВЗМО не только в диалкилселенидах, но и в ряду соединений $(\text{H}_3\text{M})_2\text{Se}$, где $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ [34]. ВЗМО селенидов ароматического ряда включает наряду с $4p$ -орбиталью атома селена вклад π -орбитали ароматического фрагмента. На рис. 1 изображена схема формирования молекулярных орбиталей селеноанизола [35]. Смешивание π_s -орбитали ароматического фрагмента с p -орбиталью НПЭ гетероатома повышает уровень ВЗМО по сравнению с уровнями орбиталей взаимодействующих фрагментов. Оценка вклада НПЭ атома селена в ВЗМО селеноанизола методом МОХ с параметризацией расчета по ФЭС [36—38] дала величину 0,834 [39], что существенно больше, чем для молекулы анизола (0,446) и близко вкладу для молекулы тиоанизола (0,738). По данным [40] вклад НПЭ гетероатома в ВЗМО соединений $\text{C}_6\text{H}_5\text{ESCH}_3$ подгруппы кислорода изменяется в последовательности: $\text{O} (0,54) < \text{S} (0,77) < \text{Se} (0,84) < \text{Te} (0,89)$. Обратная последовательность получена при оценке вклада π -составляющей ароматического фрагмента [41]. Аналогичные результаты получены путем расчета резонансных интегралов β (C_{sp^2} —Э), Э = O, Se, Se для соединений $\text{C}_6\text{H}_5\text{ESCH}_3$. Об участии НПЭ атома селена в общей системе $p\pi$ -сопряжения свидетельствуют результаты определения дипольных моментов взаимодействия ($\Delta\mu_{\text{вз}}$) для замещенных селеноанизолов [42] и фенилселеноацетиленов [43].

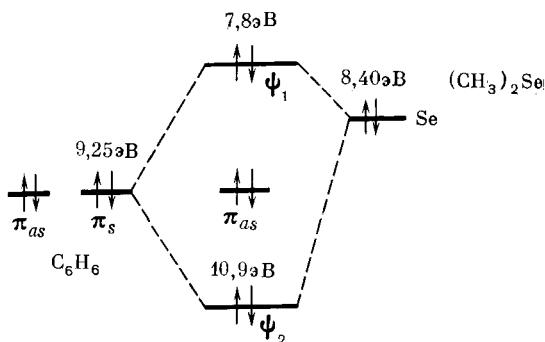


Рис. 1. Схема формирования ВЗМО селеноанизола [35]

Состояние ВЗМО весьма чувствительно к стерическим и электронным эффектам заместителей. Для n -замещенных селеноанизолов установлена линейная зависимость между первым потенциалом ионизации ПИ₁, характеризующим энергию ВЗМО, и σ^+ -константами заместителей [39]. Аналогичная взаимосвязь ПИ₁ с σ_n установлена для двухзамещенных селенофенов [44]. Что касается конформации молекул селенидов, то для соединений ароматического ряда типа $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeR}$ она, подобно аналогичным соединениям кислорода и серы, в значительной мере определяется конкурентным проявлением двух эффектов: $p\pi$ -сопряжения (оно максимальное для плоской молекулы, когда угол ϕ между плоскостью фенильного кольца и плоскостью CSeC равен 0°) и стерических эффектов (тенденция к выводу группы SeR из плоскости кольца вследствие взаимного отталкивания заместителя R и *ортого*-атомов водорода фенильного кольца). В зависимости от величины вклада этих эффектов, определяющих барьер вращения группы SeR относительно ароматического

фрагмента, по-видимому, могут реализоваться как эффективная конформация молекулы с вполне определенным углом ϕ , так и равновесие конформеров плоского ($\phi=0^\circ$) и ортогонального ($\phi=90^\circ$).

Дублетный характер первой полосы ФЭС селеноанизола послужил основанием для вывода о наличии в газовой фазе двух ротамеров [35]; первый компонент полосы (8,0 эВ) отнесен к ВЗМО плоского конформера, второй (8,3 эВ) — к ротамеру с минимальным перекрыванием $4p$ — π -орбиталей. Судя по интенсивности этих полос соотношение ротамеров $\sim 1:1$. Вместе с тем, метод ФЭС не обнаружил наличия ротамеров для аналогичных соединений C_6H_5SeR ($R=C_2H_5$ или *изо*- C_3H_7), где полоса 8,3 эВ отнесена к ортогональному конформеру [45]. Следует отметить, что различия в энергии ротамеров даже для аналогичных соединений кислорода и серы невелики. Так, по данным [46] разница энергий плоского и ортогонального конформеров анизола не превышает 1,3 ккал/моль, тиоанизола 0,8 ккал/моль [47, 48]. Для соединений селена разница энергий плоской и ортогональной конформаций должна быть еще меньше. Это обстоятельство является, по-видимому, одной из причин их неразличимости в ряде методов. Исследования дипольных моментов и констант Керра селеноанизола и дифенилселенида в инертных растворителях привели к выводу о конформационной однородности указанных соединений с углом $\phi=32^\circ$ для первого [49] и $\phi=48^\circ$ для второго [50]. По данным электронографии угол ϕ в молекуле селеноанизола в газовой фазе равен $40\pm 13^\circ$ [19]. Введение электроноакцепторных заместителей в положение 4 фенильного кольца селеноанизола приводит к уплощению молекул: для 4-Cl и 4-Br-замещенных $\phi < 20^\circ$, для 4- NO_2 -замещенного $\phi \approx 0^\circ$ [49]. Вместе с тем измерения ЯМР 1H - и ^{2}H -спектров 4-хлорселеноанизола в жидкокристаллическом растворителе [51] привели к выводу, что угол поворота фенильного кольца относительно плоскости $CSeC$ составляет $\sim 40^\circ$. Плоская, максимально сопряженная *s-транс*-структура характерна для арилвинилселенидов [52]. По данным дипольных моментов и констант Керра молекула C_6H_5SeCN , в отличие от селеноанизола, имеет плоскую конформацию [53]. Признаков конформационной неоднородности арилселеноцианатов не обнаружено также и методом ИК-спектроскопии кристаллических образцов в поляризованном свете [54]. Электронодонорные заместители (OC_2H_5 , $N(CH_3)_2$) в положении 4 фенильного кольца не нарушают плоской конформации фенилселеноцианатов, электроноакцепторные (Cl, Br, NO_2) приводят к незначительному нарушению копланарности фрагмента C_6H_4SeCN [53]. Методом двойного лучепреломления установлено возрастание некопланарности 1,4-дизамещенных соединений селена типа $RSeC_6H_4SeR$ ($R=CN$ или CH_3) по сравнению с монозамещенными соединениями [55]. Что касается конформации молекул селенидов алифатического ряда R_2Se ($R=CH_3$, C_2H_5), то по данным протонного магнитного резонанса, в согласии с данными ИК- и КР-спектроскопии, здесь реализуется свободное вращение R относительно $C—Se$ -связи [56]. Однако ИК-спектры и спектры КР диэтилселенида в аргоновой и азотной матрицах указывают на существование конформационной изомерии в твердом состоянии [57]. Весьма перспективным в изучении электронного и геометрического строения органических селенидов является метод ЯМР. Исследования проводятся на различных ядрах, в том числе и на изотопе ^{77}Se , природное содержание которого составляет 7,6%.

Изменения химических сдвигов δ ^{77}Se в различных соединениях достаточно велики (в ряде случаев достигают 10^2 — 10^3 м.д. [58, 59]) и мало чувствительны к растворителю [59, 60], что позволяет достаточно надежно диагностировать электронное состояние молекул.

В последние годы поток работ по исследованию органических селенидов методом ЯМР ^{77}Se значительно возрастает. Поскольку химический сдвиг отражает зарядовое состояние атома, величины δ ^{77}Se широко используются в исследованиях внутримолекулярных электронных взаимодействий. Для большой группы соединений класса XC_6H_5SeR установлена линейная зависимость δ ^{77}Se от σ (X) Гаммета [59]. Более детально

исследование методом ЯМР ^{13}C и ^{77}Se соединений класса $\text{XC}_6\text{H}_5\text{SeR}$ привело к выводу о линейной корреляции $\delta^{13}\text{C}$ (1) и $\delta^{77}\text{Se}$ с σ_1 и σ_R заместителей [61]. Совокупность данных по величинам $\delta^1\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{77}\text{Se}$ использована в исследованиях конформации и внутримолекулярных электронных взаимодействий ряда соединений: $\text{PhSeCH}=\text{CH}_2$ [62], $\text{CH}_3\text{SeC}\equiv\text{CR}$ [63], моно-, ди- и триселенозамещенных этиленов [64], конденсированных пятичленных гетероциклов на основе сelenофена [65]. По данным температурной зависимости $\delta^{77}\text{Se}$ производных фенилселенилциклогексана оценен барьер инверсии циклогексильного фрагмента [66]. Методом ЯМР ^{77}Se изучалось строение молекул, содержащих селенсульфидные связи типа $\text{XC}_6\text{H}_4\text{Se}-\text{SR}$, моделирующих биологические системы [67]. Измерения химсдвигов ^{77}Se и ^{125}Te аналогичных органических селенидов и теллуридов привели к выводу о линейном соотношении этих величин: $\delta\text{Te}=1,60\delta\text{Se}$ [68, 69]. Исследован характер взаимосвязи $\delta^1\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{77}\text{Se}$ циклических соединений селена [70, 71]. Метод ЯМР ^{77}Se дает богатую информацию о составе соединений, образующихся в бинарной системе сера — селен [72].

Наряду с величиной химсдвига атома селена, параметром, весьма чувствительным к изменению электронного строения молекул, является константа спин-спинового взаимодействия $^1J(^{77}\text{Se}-^{13}\text{C})$. Показано [73, 74], что в ряду селенидов RSeR' эта константа увеличивается с ростом s -характера гибридизированной орбитали атома углерода, образующей связь с атомом селена. В ряду сelenоанизолов $^1J(^{77}\text{Se}-^{13}\text{C})$ увеличивается при введении в ароматическое кольцо акцепторных заместителей ($4-\text{NO}_2^-$) и уменьшается при введении донорных заместителей ($4-\text{NH}_2^+$), что связано с изменением интенсивности $\rho\pi$ -сопряжения и порядка связи $\text{Se}-\text{C}$ [73]. В работе [75] для исследования стереохимии ароматических соединений селена использована константа спин-спинового взаимодействия более удаленных друг от друга атомов, а именно $^2J(^{77}\text{Se}-^{13}\text{C}(2,6))$. Установлен характер зависимости $^2J(^{77}\text{Se}-^{13}\text{C}(1))$ от числа и природы орто-заместителей в различных ароматических соединениях селена. Выявлено влияние изотопного эффекта $^{13}\text{C}:^{12}\text{C}$ на экранирование ^{77}Se в соединениях RSeR' [76], установлена корреляция $\Delta^{77}\text{Se}$ с длиной $\text{Se}-\text{C}$ -связей. Результаты измерения констант спин-спинового взаимодействия ядер селена для ряда dialkylpoliselenидов $\text{R}-(\text{Se})_n-\text{R}$ ($n=2-5$) позволили сделать вывод о линейном строении полиселенидной цепи [77].

Ценную информацию об электронном и пространственном строении ароматических и ненасыщенных соединений селена дает метод ЯМР на ядрах ^{13}C . Для селенидов типа $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeR}$ значения $\delta^{13}\text{C}$ в положении 4 фенильного кольца (относительно ТМС) по данным [78] составляют:

R	CH_3	C_2H_5	C_3H_7	изо- C_3H_7	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
$\delta^{13}\text{C}$ (4)	125,55	126,24	126,16	126,84	128,10

Различия в индуктивных константах указанных R сравнительно невелики, практически не должны отразиться на зарядовом состоянии и, следовательно, на величине δ атома C(4). Наблюдаемый характер изменения $\delta^{13}\text{C}(4)$ с увеличением размера R отражает влияние стерических эффектов на $\rho\pi$ -сопряжение в ароматических селенидах; об этом свидетельствует достаточно хорошая корреляция $\delta^{13}\text{C}(4)$ со стерическими константами E_s^0 заместителей [78]. Методом ЯМР ^{13}C выявлен характер зависимости степени $\rho\pi$ -связывания и конформационного состояния от природы заместителей в замещенных сelenоанизолах [79—81]. Показано, что акцепторные заместители улучшают, а донорные ухудшают условия для $\rho\pi$ -сопряжения и соответственно для копланарности молекул. Взаимосвязь величин $\delta^{13}\text{C}$ с константами σ_1 и σ_R заместителей установлена для фенилвинилселенидов [82] и дивинилселенидов [83]. По данным $\delta^{13}\text{C}$ определены неизвестные ранее значения σ_R^0 селенсодержащих заместителей $\text{C}_2\text{H}_5\text{Se}$ ($-0,12$) и $\text{CH}_2=\text{CHSe}$ ($-0,09$) [83], а по

данным ЯМР ^{19}F для *пара*-атома фтора в ароматическом фрагменте определены σ_n заместителей CF_3Se (0,44) и $(\text{CF}_3)_3\text{CSe}$ (0,54) [84]. Проблема взаимодействия НПЭ атома селена с системой π -электронов ароматического (ненасыщенного) фрагмента изучалась методом УФ-спектроскопии в совокупности с квантовохимическими расчетами. Рассмотрен вопрос о природе электронных переходов в производных сelenоанизола и изологах [85], в замещенных арилаллилселенидах [86], алкилвинил- и дивинилселенидах [87]. Квантовохимические расчеты электронных переходов в приближении ППП показали, что резонансные интегралы, а следовательно, и степень $\rho\pi$ -сопряжения в ряду аналогичных соединений элементов VI группы изменяются в последовательности: $\beta(\text{C}-\text{O}) \gg \beta(\text{C}-\text{S}) > \beta(\text{C}-\text{Se}) > \beta(\text{C}-\text{Te})$ [85, 87]. О возможности $\rho\pi$ -связывания в соединениях $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CSeCH}_3$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}\equiv\text{CSeCH}_3$ свидетельствуют данные квантовохимических расчетов (ППДП/2) [88]. Вместе с тем, исследования ИК-спектров сelenоанизола, фенилселеноцианата и их замещенных [89, 90] показали, что спектры указанных соединений представляют собою сумму практически не возмущенных колебаний фенильного кольца и группы $\text{SeCH}_3(\text{SeCN})$, на основании чего был сделан вывод о весьма малой степени внутримолекулярного взаимодействия. Однако как отмечают авторы, этот вывод был сделан без проведения нормально-координатного анализа и поэтому не является достаточно убедительным.

2. Электронодонорные свойства селенидов

Свойства селенидов как электронодоноров в значительной мере определяются состоянием ВЗМО и прежде всего ее энергией и симметрией. По данным квантовохимических расчетов (ППДП/2) диметилселенида вклад НПЭ атома селена в ВЗМО составляет 0,88 и соответственно заряд на атоме селена равен 0,77 [88]. Веским доводом в пользу того, что ВЗМО селенидов алифатического ряда представлена в основном $4p^2$ -НПЭ атома селена, являются результаты структурных исследований комплексов, образуемых селенидами. В табл. 2 приведены имеющиеся в литературе структурные параметры комплексов селенидов с σ -акцепторами ($\text{A}=\text{I}_2$, ICl) и π -акцепторами ($\text{A}=\text{PdCl}_2$, PtBr_2). Как видно, угол ($\angle \text{C}-\text{Se}-\text{A}$), образуемый координационной связью $\text{Se}-\text{A}$ со связью $\text{Se}-\text{C}$, составляет $100-107^\circ$, т. е. донорно-акцепторная связь $\text{Se}-\text{A}$ в соответствии с ориентацией орбитали $4p^2$ -НПЭ почти перпендикулярна плоскости связей $\text{C}-\text{Se}-\text{C}$ молекулы селенида. Что касается длин межмолекулярных связей ($r_{\text{да}}$) комплексов, то они варьируют в довольно широких пределах; это четко видно из сопоставления величин $\Delta r = r_{\text{да}}^{\text{эксп}} - (r_{\text{д}} + r_{\text{а}})_{\text{ков}}$, где $r_{\text{да}}^{\text{эксп}}$ — экспериментальная длина межмолекулярной связи, $r_{\text{д}}$ и $r_{\text{а}}$ — ковалентные радиусы атомов молекул донора и акцептора, участвующих в образовании донорно-акцепторной связи (в расчетах приняты ковалентные радиусы атомов по Полингу [98]). Для сравнительно слабых комплексов селенидов с галогенами значения Δr велики, для комплексов с соединениями Pd , Pt длина межмолекулярной связи практически равна сумме ковалентных радиусов соответствующих атомов.

В согласии с установленной ранее зависимостью между $-\Delta H$ и Δr [99], охватывающей широкий круг молекулярных комплексов типа nu , no , включая и комплексы селенидов с рядом акцепторов, можно полагать, что энергия образования связи $\text{Pd}-\text{Se}$, $\text{Pt}-\text{Se}$ в указанных комплексах должна быть выше 15 ккал/моль.

Наиболее детально изучены процессы комплексообразования органических селенидов с иодом методом электронной спектроскопии [100—134]. В спектрах комплексов наблюдаются новые полосы, отсутствующие в спектрах исходных компонентов — полосы переноса заряда (ППЗ). Установлено положение ($\nu_{\text{ппз}}$) и энергия ($\hbar\nu_{\text{ппз}}$) полос переноса заряда в спектрах комплексов, определены константы устойчивости.

Таблица 2
Структура комплексов селенидов

Комплекс	Связь Д—А	$r_{\text{ДА}}$, Å	Δr^* , Å	Угол С—Se—А, град	Ссылки
	Se—I	2,762	0,26	100,5	[91]
	Se—I	2,829	0,33	100,5	[92]
	Se—I	2,755	0,25	107,0; 102,0	[93, 94]
	Se—I	2,630	0,13	104,1; 99,0	[93]
PdCl ₂ ·2(C ₂ H ₅) ₂ Se	Se—Pd	2,424	0	100,8; 109,5	[95]
PdCl ₂ ·[CH ₂ SeCH(CH ₃) ₂] ₂	Se—Pd	2,40 2,36	—0,07	105,5; 103,7; 107,4; 104,2	[96]
	Se—Pt	2,43	0	110,5; 107,2	[97]

* $\Delta r = r_{\text{ДА}}^{\text{эксп}} - (r_{\text{Д}} + r_{\text{А}})_{\text{ков}}$.

Таблица 3
Энталпии образования комплексов (ккал/моль)

Селенид	I ₂ [112] 1:1	AlBr ₃ [129] 1:1	SnCl ₄ [128]	
			1:1	1:2
(C ₂ H ₅) ₂ Se	9,9	—	—	—
(C ₃ H ₇) ₂ Se	9,7	29,9	14,3	27,7
(C ₄ H ₉) ₂ Se	10,2	—	14,6	28,4
(C ₆ H ₅) ₂ Se	9,8	30,1	13,9	27,8
(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ Se	9,2	27,4	—	—
C ₆ H ₅ SeCH ₃	7,6	24,9	—	—
C ₆ H ₅ SeC ₃ H ₇	8,4	26,2	—	—
C ₆ H ₅ SeCH ₂ CH=CH ₂	8,0	26,1	—	—
(C ₆ H ₅) ₂ Se	3,6	22,6	—	—
(4-CH ₃ C ₆ H ₄) ₂ Se	—	23,8	—	—

Из температурной зависимости констант равновесия определены термодинамические параметры реакций комплексообразования иода с алициклическими [101] и циклическими селенидами [102, 103], с селенидами ароматического ряда типа замещенных сelenоанизолов [104—109] и дифенилселенидов [100, 110, 111]. В работе [112], наряду с методом электронной спектроскопии, для изучения комплексообразования разнообразных селенидов с иодом использован метод калориметрического титрования. Определены состав, энталпии образования комплексов и изучены их электронные спектры. Значения $-\Delta H$ комплексов ряда селенидов с иодом приведены в табл. 3. Для комплексов селенидов алифатического ряда получены уравнения, связывающие величины $-\Delta H$ с $h\nu_{\text{ппз}}$ и $-\Delta H$ с $\Sigma \sigma^+$ (суммой индуктивных констант заместителей). Показано, что ароматические селениды, так же как и алифатические, выступают по отношению к I₂ в качестве *n*-доноров, причем центром координации является атом селена. Обращает на себя внимание тот факт, что величины $-\Delta H$ комплексов I₂ с ароматическими селенидами меньше по абсолютному значению, чем с алифатическими (табл. 3); помимо различий во влиянии индуктивных эффектов это, по-видимому, связано с затратами энергии за счет нарушения *p*—*p*-сопряжения в ароматических

селенидах. По данным КР-спектроскопии, частота колебаний I—I уменьшается от 215 см⁻¹ в исходной молекуле I₂ до 165 см⁻¹ в комплексе (CH₃)₂Se·I₂ и 160 см⁻¹ в комплексе (C₂H₅)₂Se·I₂ [113]. Частота валентного колебания межмолекулярной связи Se—I в комплексе (C₂H₅)₂Se·I₂ найдена равной 100 см⁻¹ [114]. Эта величина значительно ниже частоты колебания межмолекулярной связи Se—B (256 см⁻¹) комплекса (CH₃)₂Se·BF₃ [115]. Эти различия, по-видимому, связаны с разной прочностью межмолекулярных связей в указанных комплексах. Систематические спектральные исследования комплексов иода с замещенными сelenоанизолами [104—109] позволили выявить ряд общих закономерностей реакций комплексообразования. Установлена линейная зависимость между величинами $-\Delta H$ и константами заместителей в фенильном кольце $\sigma_{m,n}$, а также между $-\Delta H$ и смещением иодной полосы в электронном спектре при комплексообразовании Δv_{I_2} , между изменениями энталпии ΔH и энтропии ΔS в процессах комплексообразования [104—106]. Методом сольватохромии полос переноса заряда изучено влияние различных по природе растворителей на термодинамику образования комплексов сelenоанизолов с иодом [108, 109]. Анализ экспериментальных данных позволил сделать вывод, что наблюдаемые различия в величинах $-\Delta H$ для данного комплекса в различных растворителях обусловлены, в основном, вкладом специфической сольватации молекулы иода. Для молекул донора и комплекса в исследуемом ряду растворителей реализуется, в основном, специфическая сольватация.

Органические селениды дают комплексы с π-акцепторами; наиболее подробно изучены методом электронной спектроскопии комплексы ароматических селенидов и производных сelenофена с тетрациантиленом (ТЦЭ). Наблюдаемые полосы переноса заряда в спектрах этих комплексов относятся к электронным переходам с ВЗМО селенида на НСМО молекулы ТЦЭ. Следует отметить, что в большинстве случаев спектры комплексов ароматических селенидов, так же как и спектры комплексов других π-доноров с ТЦЭ, имеют не одну, а две полосы переноса заряда, соответствующие электронным переходам с наиболее высоких орбиталей [$\pi_s v_{\max}$ (ППЗ₁) и $\pi_{as} v_{\max}$ (ППЗ₂), см. рис. 1] молекулы селенида на НСМО молекулы акцептора. Положение максимума первой ППЗ [v_{\max} (ППЗ₁)] и ее энергия [$h\nu_{\max}$ (ППЗ₁)] непосредственно связаны с энергией ВЗМО и с первым потенциалом ионизации (ПИ₁) соответствующего селенида. Линейная корреляция v_{\max} (ППЗ₁) с ПИ₁ была установлена для комплексов ТЦЭ с сelenофеном и его замещенными [116, 117]. Показано, что гетероциклические соединения селена дают с ТЦЭ более прочные комплексы, чем аналогичные гетероциклы, содержащие серу [118]. Для сelenофенов, содержащих в положении 2 различные заместители, установлена корреляция первого потенциала ионизации с $\sigma_{m,n}$ -константами заместителей [119]. Спектральные исследования комплексов ТЦЭ с замещенными сelenоанизолами, в совокупности с данными фотоэлектронной спектроскопии и квантовохимических расчетов [39, 107, 120—123], позволили установить основные закономерности формирования межмолекулярных связей и свойств комплексов. Рассмотрен вопрос о характере электронных переходов и природе двух наблюдаемых ППЗ в спектрах комплексов, установлены закономерности влияния электронных и стерических эффектов на положение и интенсивность ППЗ, выявлен характер взаимосвязи спектральных параметров с орбитальными характеристиками молекул. На большом экспериментальном материале, относящемся к комплексам ТЦЭ с замещенными сelenоанизолами и фенилсelenоцианидами [124], установлена линейная зависимость между энергией первой ППЗ и электрофильными σ^+ -константами заместителей.

Укажем, что изучение электрохимического окисления замещенных сelenоанизолов [125] также выявило линейную зависимость потенциала $E_{1/2}$ от электрофильных констант заместителей σ^+ . Величина электрохимической реакционной константы ($\rho = -0,28$) оказалась практически равной константе, найденной из спектрофотометрического исследования

комплексов селеноанизолов с ТЦЭ ($\rho = -0,25 \pm 0,03$). Это представляется вполне логичным, поскольку оба указанных метода характеризуют состояние ВЗМО исследуемых соединений. Что касается второй полосы переноса заряда комплексов ТЦЭ с замещенными селеноанизолами, то она в отличие от первой мало подвержена влиянию заместителей [123] и близка по положению и энергии к ППЗ комплекса ТЦЭ с бензолом.

Линейная зависимость между $v_{\max}(\text{ППЗ}_1)$ и ПИ₁ для комплексов ТЦЭ охватывает широкий круг разнообразных электронодоноров, содержащих различные гетероатомы и по данным [126] имеет вид:

$$\text{ПИ}_1 (\text{эВ}) = 5,86 (\pm 0,06) + (1,31 \pm 0,03) \cdot 10^{-4} v_{\max} (\text{ППЗ}_1) (\text{см}^{-1}) \quad (1)$$

Приведенное уравнение широко используется для определения потенциалов ионизации сложных гетероароматических соединений, в том числе и селенсодержащих соединений (таких, как арилселеноацетилены [127], селениды, содержащие карбонильную группу [107] и др.) на основе измерений ППЗ спектров комплексов с ТЦЭ. Таким образом, к настоящему времени довольно обстоятельно изучены методом электронной спектроскопии электронодонорные свойства селенидов по отношению к иоду (σ -акцептор) и ТЦЭ (π -акцептор). Что касается данных о структурных и термодинамических параметрах комплексов селенидов с другими акцепторами, в том числе и σ -акцепторами, то сведения в этой области весьма ограничены. Методом калориметрического титрования определены энталпии образования комплексов ряда селенидов с хлорным оловом (состава 1:1 и 2:1) [128], бромистым алюминием [129] и бромистым бором [130]. Методом газовой диссоциации определена энталпия образования комплекса $(\text{CH}_3)_2\text{Se} \cdot \text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ [131]. Величины $-\Delta H$ (ккал/моль) для ряда комплексов селенидов с бромистым алюминием и хлорным оловом приведены в табл. 3. Как видно, селениды дают с указанными акцепторами достаточно прочные комплексы. Исследования комплексообразующей способности бис-селенидов типа $\text{RSe}(\text{CH}_2)_n\text{SeR}$ по отношению к солям Pt и Pd методами ЯМР ^1H , ^{77}Se , ^{195}Pt УФ- и ИК-спектроскопии позволили решить некоторые вопросы стереохимии образующихся комплексов и выявить взаимосвязь найденных параметров [132]. Методами ЯМР ^1H и ИК-спектроскопии установлено образование H-комплексов ряда селенидов с фенолом [133—135].

Анализ данных ИК-фурье-спектроскопического исследования комплекса $\text{H}_2\text{Se} \cdot \text{HF}$ в аргоновой матрице привел к выводу о его пирамидальном строении [136], что согласуется с представлением об участии $4p^2$ -НПЭ атома селена в образовании межмолекулярной H-связи. Неэмпирические квантово-химические расчеты комплекса $\text{H}_2\text{Se} \cdot \text{HCN}$ [137] также указывают на его пирамидальное строение.

Детальное исследование ИК-спектров и спектров КР комплекса $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se} \cdot \text{HCl}$ в аргоновой и азотной матрице выявило тонкие эффекты конформационной изомерии. Показано, что различные поворотные изомеры диэтилселенида дают с HCl разные по прочности комплексы [57]. Наряду с комплексами состава 1:1 обнаружены комплексы состава 1:2 с виличными H-связями. Такой же состав комплексов установлен при взаимодействии диэтилселенида с HCl в CCl_4 [138]. Сделан вывод, что H-связь комплекса в аргоновой матрице сильнее, чем в инертном растворителе.

Высокая чувствительность химсдвига в спектрах ЯМР ^{77}Se была успешно использована при изучении процессов комплексообразования фенилселенилацетата с ферментом α -химотрипсином. Установлен состав комплекса (1:1), определена константа диссоциации [139]. Из приведенного следует, что органические соединения селена, так же как и аналогичные соединения других элементов подгруппы кислорода VI группы, дают достаточно устойчивые комплексы с различными акцепторами. С целью оценить степень сходства и различия в электронодонорных свойствах указанных соединений сопоставим некоторые параметры образуемых ими комплексов. Наиболее достоверной характеристикой

комплексообразующей способности того или иного донора по отношению к данному акцептору является энталпия образования комплекса. Ниже указаны энталпии образования $-\Delta H$ (ккал/моль) ряда комплексов состава 1:1 [129, 130, 135, 140]. Отметим, что количественные данные по комплексообразующей способности соединений теллура (II) практически отсутствуют.

Донор	Акцептор				
	I ₂	Br ₃	AlBr ₃	SnCl ₄	C ₆ H ₅ OH
(C ₂ H ₅) ₂ O	4,3	18,8	36,5	5,8	5,9
(C ₃ H ₇) ₂ S	8,1	22,8	31,1	12,6	4,2
(C ₃ H ₇) ₂ Se	9,7	22,8	29,9	14,6	3,7

Как видно, последовательность изменения величин $-\Delta H$ в ряду эфиры — сульфиды — селениды различна при взаимодействии с различными акцепторами.

Как сказано выше, электронодонорные свойства молекул во многом определяются энергетическим состоянием ВЗМО, которое оценивается первым потенциалом ионизации. Для соединений R₂R¹ элементов подгруппы кислорода ПИ₁ (эВ) составляют:

R	R ¹	O	S	Se	Te
—	—	13,6	10,4	9,75	9,01
CH ₃	CH ₃	10,0	8,65	8,40	7,89
C ₆ H ₅	CH ₃	9,29	8,07	7,99	7,60
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	8,09	7,80	7,79	—

Как видно, ПИ₁ уменьшаются с возрастанием главного квантового числа элемента и изменяются в последовательности O>S>Se>Te. Большое изменение наблюдается при переходе от соединений кислорода к соединениям серы, а различия ПИ₁ соединений серы и селена значительно меньше. Судя по величинам ПИ₁, должен наблюдаться следующий порядок изменения донорных свойств соединений элементов VI группы: O<S<Se<Te. Однако эта последовательность не всегда выполняется. Последнее отчетливо проявляется при сопоставлении порядка изменений величин $-\Delta H$ для комплексов эфиров, сульфидов, селенидов с иодом (Se>S>O) и с фенолом (O>S>Se). Большое значение в формировании межмолекулярной связи имеют условия перекрывания взаимодействующих орбиталей — ВЗМО молекулы донора и НСМО молекулы акцептора. Ниже приведены интегралы перекрывания соответствующих орбиталей (указаны в скобках) ряда модельных донорно-акцепторных связей [130, 140]:

Акцептор	R ₂ O (2sp ²)	R ₂ S (3p)	Донор	R ₂ Se (4p)	R ₃ P=Se (4p)
I (5p)	0,27	0,34	0,41	0,47	
B (2sp ³)	0,34	0,46	0,41	0,50	
Al (3sp ³)	0,40	0,38	0,43	—	
Sn (5sp ³ d)	0,76	0,60	0,63	—	
OH (1s)	0,43	0,36	—	—	

Последовательность изменения интегралов перекрывания для комплексов соединений кислорода, серы, селена с иодом согласуется с порядком изменения ПИ₁, следовательно, энталпия образования комплексов I₂ с селенидами должна быть выше, чем с сульфидами и эфирами, что и наблюдается в эксперименте. Для комплексов с соединениями бора, алюминия, олова последовательность несколько иная, и это находит отражение в энталпиях их образования. Большую роль в формировании межмолекулярных связей играют стерические эффекты. В ряду указанных доноров они уменьшаются с ростом размера центрального атома (O>S>Se), в ряду указанных акцепторов наиболее сильно проявляются в комплексах D.BBr₃ и D.SnCl₄. Таким образом, последователь-

Таблица 4

Структурные параметры соединений со связями $\text{P}=\text{Se}$ и $\text{C}=\text{Se}$

Соединение	Длина связи, Å C—P; P=Se или C=Se	Угол C—P—Se, град	Ссылки
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{Se}$ (XVI)	1,826; 2,106	—	[141]
$(2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}=\text{Se}$ (XVII)	1,834; 2,116	112,7	[142]
$(3\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}=\text{Se}$ (XVIII)	1,820; 2,109	—	[143]
$(3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}=\text{Se}$ (XIX)	1,815; 2,094	113	[144]
$(2\text{-C}_4\text{H}_3\text{O})_3\text{P}=\text{Se}$ (XX)	1,778; 2,094	114,9	[145]
$4\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{=Se})\text{(CH}_3)_2$ (XXI)	1,82; 2,105	113,3	[146]
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{Se}$ (XXII)	— 1,706	—	[147]
$\text{O}=\text{C}=\text{Se}$ (XXIII)	— 1,7098	—	[147]
$\text{S}=\text{C}=\text{Se}$ (XXIV)	— 1,695	—	[147]
$\text{HN}=\text{C}=\text{Se}$ (XXV)	— 1,717	—	[147]
$\text{CH}_3\text{N}=\text{C}=\text{Se}$ (XXVI)	— 1,708	—	[147]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}=\text{C}=\text{Se}$ (XXVII)	— 1,709	—	[148]

ность изменения электронодонорных свойств того или иного ряда соединений определяется совокупным влиянием ряда факторов и может быть различной при взаимодействии с разными акцепторами.

III. СТРОЕНИЕ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ КЛАССА $\text{R}_n\text{E}=\text{Se}$

Интенсивное развитие химии селена в последние годы привлекло внимание исследователей к селеновым аналогам кетонов, фосфиноксидов, амидов карбоновых кислот, т. е. к соединениям, содержащим связи $\text{E}=\text{Se}$. Среди последних к настоящему времени наиболее известны соединения со связями $\text{P}=\text{Se}$ и $\text{C}=\text{Se}$. По данным структурных исследований атом фосфора селенфосфорильных соединений (табл. 4) находится в центре несколько искаженного тетраэдра: средние величины валентных углов SePC и CPC составляют $111\text{--}114^\circ$ и $103\text{--}106^\circ$ соответственно. Кольца ароматических фрагментов исследованных соединений повернуты; углы, составляемые плоскостью кольца с плоскостью $\text{C}=\text{P}=\text{Se}$, различны в разных соединениях, а также варьируют в широких пределах для различных колец в одном соединении, например, от 13 до 56° в соединении (XVII). Исключением является достаточно симметричное (c_s) строение молекулы *tris*(2-фурил)фосфинселенида (XX): наклон всех трех фурильных групп по отношению к плоскости $\text{C}=\text{P}=\text{Se}$ в этом соединении почти одинаков, торсионные углы $\text{O}=\text{C}=\text{P}=\text{Se}$ составляют $48,2$, $46,3$ и $46,7^\circ$. Обращает на себя внимание относительно большое различие в длинах связей $\text{C}=\text{P}$ и $\text{P}=\text{Se}$ для разных фосфинселенидов. Для объяснения наблюдаемых различий привлекаются представления о влиянии стерических эффектов (например, для (XVII) и (XVIII)), индуктивного влияния заместителей (XVIII) и (XIX) и способность к $\text{C}_{(2p),\pi}\text{—P}_{(3d),\pi}$ -связыванию. Так, укорочение связи $\text{C}=\text{P}$ в молекуле *tris*(2-фурил)фосфинселенида (XX) по сравнению с другими триарилфосфинселенидами, согласно [145], обусловлено увеличением степени $\text{C}_{(2p),\pi}\text{—P}_{(3d),\pi}$ -взаимодействия вследствие больших σ -электроноакцепторных свойств 2-фурильной группы по сравнению с фенильной. Укорочение связи $\text{P}=\text{Se}$ в (XIX) и (XX), по сравнению с (XVI)–(XVIII) также приписывается σ -электроноакцепторным свойствам трифторметилфенильной или фурильной группы и вызванному этим увеличению s -характера орбитали атома P в связи с Se [145, 149].

Колебания связи $\text{P}=\text{Se}$ мало характеристичны и изменяются в широком диапазоне в зависимости от состава и строения заместителей

при атоме фосфора. Так, для соединений типа $R_3P=Se$ частоты колебаний, отнесенные к связи $P=Se$ составляют [150]:

R_3	$(CH_3)_3$	$(C_2H_5)_3$	(цикло- $C_6H_{11})_3$	$(C_6H_5)_3$
$\nu_{P=Se}$ (cm^{-1})	441	422	543	560

По данным спектроскопии комбинационного рассеяния значения $\nu_{P=Se}$ соединений $(C_6H_5)_2P(Se)CH_2-P(X)(C_6H_5)_2$ изменяются в пределах 525—535 cm^{-1} при $X=O, S, Se$ или НПЭ атома P [151].

В случае соединений с различными заместителями при атоме фосфора, таких как $(C_2H_5)_2ClP=Se$ [152] или $(RO)_nR_{3-n}P=Se$ ($n=1-3$; $R=CH_3, C_2H_5$) [153, 154], в спектрах наблюдается расщепление полос $\nu_{P=Se}$, что связывают с наличием поворотных изомеров. Соотношение интенсивности соответствующих полос позволяет определить относительное содержание изомеров в смеси и термодинамические параметры равновесия [154].

Исследование электронных спектров соединений $R'R''R'''P=Se$ [155] показало, что сelenофосфорильная группа, как и тиофосфорильная, обладает хромоформными свойствами. Прослеживается взаимосвязь между положением длинноволновой полосы (230—280 нм), которую относят к $n-\pi^*$ -переходу, и природой заместителей у атома фосфора.

Весьма важными характеристиками химической связи являются ее полярность, поляризуемость и анизотропия поляризуемости. Связь $P=Se$ относится к достаточно полярным, величина дипольного момента ее зависит от природы заместителей и для соединений типа $R_3P=Se$ составляет [156]:

R_3	$(C_6H_5)_3$	$[(CH_3)_2N]_3$	CH_3Cl_2
$\mu_{P=Se}$ (Д)	3,73	3,88	2,89

Наблюдается линейная корреляция величин дипольных моментов связей $P=Se$ и индуктивных констант заместителей [156]. Методами дипольных моментов и эффекта Керра определены поляризуемость и анизотропия поляризуемости связи $P=Se$ в циклическом сelenофосфате $CH_3-C(CH_2O)_3P=Se$ [157].

Ценная информация о природе связи $P=Se$ получена методом ЯМР на ядрах $^1H, ^{31}P$ и особенно на ядрах ^{77}Se [145, 149, 151, 158, 159]. Показано, что величины химсдвигов δ ^{77}Se и константа спин-спинового взаимодействия $^1J(^{31}P-^{77}Se)$ в значительной мере зависят от природы и стереохимии заместителей у атома фосфора. Электроноакцепторные заместители в соединениях типа $R_3P=Se$ приводят к увеличению $^1J(^{31}P-^{77}Se)$, в то время как электронодонорные и объемистые заместители ее уменьшают [159]. Для ряда соединений $(XC_6H_4)_3P=Se$ установлена линейная зависимость между $^1J(^{31}P-^{77}Se)$ и константами заместителей [158].

Известно, что константа спин-спинового взаимодействия между непосредственно связанными атомами повышается преимущественно за счет Ферми-контактного взаимодействия момента ядра и спина электрона s -орбитали. Это обстоятельство позволило рассмотреть наблюдаемые изменения величин $^1J(^{31}P-^{77}Se)$ в ряду аналогичных соединений с точки зрения влияния заместителей на степень заселенности $3s$ -орбитали атома фосфора [145, 159]. На основе данных о величинах $^1J(^{31}P-^{77}Se)$, относящихся к соединениям класса $Ar_3P=Se$, сделан вывод об электроноакцепторной природе 2-тиенильных и 2-фурильных групп в соответствующих фосфинсelenидах [145, 159].

Стабильные соединения со связями $C=Se$ получены сравнительно недавно [160—162] и менее изучены. Результаты структурных исследований показывают, что длины связей $C=Se$, так же как и связей $P=Se$ (см. табл. 4) в различных соединениях близки между собой, различия не превышает $\pm 0,01 \text{ \AA}$.

Спектроскопия ЯМР сelenорганических соединений, содержащих связи $C=Se$, показала необычайно высокую чувствительность химиче-

ского сдвига ^{77}Se к электронному состоянию атома селена [161—163]. Величина $\delta^{77}\text{Se}$ ряда подобных соединений намного, иногда на ~ 2000 м. д., превышает $\delta^{77}\text{Se}$ диметилселенида и весьма чувствительна к структурным и электронным особенностям молекул [161]. Измерениями спектров ЯМР ^{13}C и ^{77}Se ряда гетероциклических соединений, имеющих связи $\text{C}=\text{Se}$ установлено, что $\delta(\text{C}=\text{Se})$ гораздо чувствительнее (более, чем в 70 раз) к влиянию структурных и электронных эффектов, чем $\delta(\text{C}=\text{Se})$ [163]. Таким образом, ЯМР на ядрах ^{77}Se открывает широкие перспективы изучения строения подобных селенорганических соединений. Что касается вопроса о координационных свойствах соединений класса $\text{R}_n\text{E}=\text{Se}$, то исследования в этой области относятся, в основном, к соединениям со связями $\text{P}=\text{Se}$. Методом ИК-спектроскопии установлено смещение полосы поглощения $\nu_{\text{P}=\text{Se}}$ в низкочастотную область при комплексообразовании. Величина смещения зависит от состава и строения молекул фосфинселенидов, а также и от свойств акцептора. Так, для комплексов трифенилфосфинселенида с пятифтористым tantalом [164] и иодофенилацетилсном [165] $\Delta\nu_{\text{P}=\text{Se}}$ составила 20 и 21 см^{-1} соответственно. Смещение полосы $\nu_{\text{P}=\text{Se}}$ на 13—14 см^{-1} наблюдалось в спектрах комплексов ряда бидентатных фосфинселенидов с роданидом ртути [166]. Методом УФ-спектроскопии и калориметрии определены термодинамические параметры реакций комплексообразования фосфинселенидов с I_2 [167, 168] и SnCl_4 [167, 169]. Ниже приведены энталпии образования ($-\Delta H$ ккал/моль) исследованных комплексов состава 1:1 и для сопоставления указаны величины $-\Delta H$ соответствующих комплексов с $\text{R}_3\text{P}=\text{O}(\text{S})$

Донор	Акцептор	Донор	Акцептор
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}=\text{O}$	I_2	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}=\text{O}$	7,3
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}=\text{S}$	SnCl_4	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}=\text{S}$	8,1
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}=\text{Se}$	13,0	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}=\text{Se}$	12,8

Как видно, фосфинселениды дают с I_2 и SnCl_4 достаточно прочные комплексы. Донорные свойства атома селена в соединениях $\text{R}_3\text{P}=\text{Se}$ несколько выше, чем в соответствующих соединениях R_2Se . Что касается вопроса об относительной комплексообразующей способности в ряду соединений $\text{R}_3\text{P}=\text{X}$, $\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$, то, судя по величинам $-\Delta H$ для комплексов с I_2 наблюдается последовательность $\text{Se} > \text{S} > \text{O}$. Такой же ряд установлен методом УФ-спектроскопии для комплексов с I_2 , ICl , IBr [170]. Обратная последовательность наблюдается для комплексов с хлорным оловом: $\text{O} > \text{S} \geqslant \text{Se}$. Измерения $\Delta\nu_{\text{оп}}$, $\Delta\nu_{\text{хи}}$ в ИК-спектрах ряда протонодоноров (нафтол, фенол, пиридин, галогенированные спирты) при взаимодействии с соединениями $(\text{C}_6\text{H}_5)_n\text{P}=\text{O}(\text{S})(\text{Se})$ показали, что их способность к образованию Н-комплексов также изменяется в ряду $\text{O} > \text{S} > \text{Se}$ [171]. Поскольку различия во влиянии стерических факторов в процессах комплексообразования с участием этих соединений, по-видимому, невелики, основной причиной обращения ряда их донорных свойств в Н-комплексах и комплексах со SnCl_4 по сравнению с I_2 , являются условия перекрывания взаимодействующих орбиталей молекул донора и акцептора, о чем сказано выше. Комpleксы фосфинселенидов ряда $(\text{C}_6\text{H}_5)_n(\text{C}_4\text{H}_9)_{3-n}\text{P}=\text{Se}$ ($n=1-3$) с HgX_2 и CdX_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) изучались методом ЯМР ^{31}P [172]. Показано, что константа спин-спинового взаимодействия $^1J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$ уменьшается при комплексообразовании; это согласуется с данными ИК-спектроскопии ($\Delta\nu_{\text{P}=\text{Se}}$).

Электронодонорные свойства соединений со связями $\text{C}=\text{Se}$ практически не изучены. В работе [173] методом УФ-спектроскопии исследовались реакции комплексообразования ряда циклических селеноамидов с иодом. Из температурной зависимости констант равновесия определены энталпии образования комплексов, которые в зависимости от природы заместителей изменяются в достаточно широких пределах (6,0—12,0 ккал/моль).

IV. СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫЕ СВОЙСТВА ДИСЕЛЕНИДОВ

Диселениды $R—Se—Se—R$, подобно другим соединениям подгруппы кислорода с диэлементными связями, имеют скошенную конформацию (рис. 2). По данным структурного анализа (табл. 5) межплоскостной угол $C—Se—Se/Se—C (\theta)$ в зависимости от состава и строения R составляет $75—90^\circ$. Длины связей $Se—C_{sp^3}$ ($1,95—2,02 \text{ \AA}$) молекул диселенидов алифатического ряда больше, чем $Se—C_{sp^2}$ ($1,91—1,93 \text{ \AA}$) в ароматических диселенидах (табл. 5). Причина наблюдаемых различий, по-видимому, аналогична рассмотренным выше при анализе длин связей в моноселенидах. Длина связи $Se—Se$ изменяется в зависимости от состава и строения радикалов R в довольно широких пределах от $2,28$ до $2,33 \text{ \AA}$ для указанных в табл. 5 диселенидов и отличаются от $2,34 \text{ \AA}$ — длины ординарной $Se—Se$ -связи элементарного селена [182].

Основными причинами скошенной конформации диселенидов (рис. 2) являются: а) взаимное отталкивание $4p^2$ -неподеленных пар электронов атомов селена; б) возможность дополнительного $p_\pi—d_\pi$ - $Se—Se$ -связывания; в) взаимное отталкивание групп R . Квантовохимические расчеты

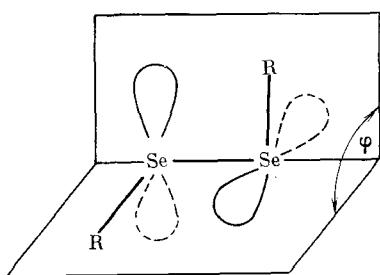


Рис. 2. Пространственная структура органических диселенидов [177]

барьера вращения относительно диселенидной связи в диметилдиселениде, проведенные методом ППДП/2 с оптимизацией геометрии [183], расширенным методом Хюккеля [184], а также неэмпирические расчеты с использованием различных базисов [185] показали, что он достаточно высок. Так, по данным указанных работ энергия перехода скошенной конформации ($\theta \approx 90^\circ$) в *цис*-форму ($\theta = 0^\circ$) составляет 6 [184], 11,19 [185], 18,09 [185] ккал/моль, энергия перехода в *транс*-форму ($\theta = 180^\circ$) составляет 3 [184], 4,86 [185], 11,51 [185] ккал/моль.

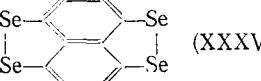
Аналогичные расчеты барьера вращения относительно диселенидной связи в молекуле $CF_3Se—SeCF_3$ дали соответственно 45 ккал/моль для *цис*-формы и 15 ккал/моль для *транс*-формы [184]. Определение барьеров вращения (ккал/моль) на основе температурной зависимости спектров ЯМР ^1H ряда ароматических диселенидов дало следующие результаты:

$C_6H_5CH_2Se—SeC_6H_5$	6,3	[186]
$(C_6H_5CH_2)_2Se_2$	<5,6	[186]
$[2,4,6-(трем-C_4H_9)_3C_6H_2]_2Se_2$	12,5	[187]

Отмечается [186], что барьер вращения в диселенидах \sim на 20% ниже, чем в соответствующих дисульфидах. Большая длина связи $Se—Se$, по сравнению с длиной связи $S—S$, по-видимому, уменьшает степень взаимодействия в диселенидной связи, по сравнению с дисульфидной. Это обстоятельство можно использовать для объяснения меньшей стабильности полиселенидов (например, триселенидов) по сравнению с полисульфидами. В работе [188] высказано предположение, что объемистые радикалы типа $[(CH_3)_3Si]_3C$ могут стабилизировать полиселенидные мостики. Определена структура триселенида $[(CH_3)_3Si]_3C—Se—Se—Se—[Si(CH_3)_3]_3$.

Измерения дипольных моментов ароматических диселенидов [189—193] привели к выводу, что в инертных растворителях, так же как и в кристалле, диселениды имеют свернутую конформацию, величина диэдриального угла $72—85^\circ$. Измерения температурной зависимости дипольных моментов дифенилдиселенида и его симметрично-дизамещенных (CH_3 , F, Br) подтвердили представление о склонной конформации молекул в растворе (бензол, 298°) и некоторую осцилляцию или вращение групп $ArSe$ относительно связи $Se—Se$ при повышении температуры

Структурные параметры диселенидов

Диселенид	$r, \text{ \AA}$ C—Se Se—Se	Угол C—Se—C, град	$\theta,$ град	Метод	Ссылки
$(\text{CH}_3\text{Se})_2$ (XXVIII)	1,954	2,326	98,9	87,5	ЭГ [174]
$(\text{CF}_3\text{Se})_2$ (XXIX)	2,018	2,292	98,0	—	ЭГ [175]
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHSe}]_2$ (XXX)	1,97	2,285	100,1	82	PCA [176]
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{Se})_2$ (XXXI)	1,93	2,29	106 \pm 2	82	PCA [177]
$(\text{C}_6\text{F}_5\text{Se})_2$ (XXXII)	1,910	2,319	98,7	75,3	PCA [178]
$(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Se})_2$ (XXXIII)	1,915	2,328	101,6	80,3	PCA [179]
$(4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{Se})_2$ (XXXIV)	1,93	2,333	101,1	74,5	PCA [180]
	1,910	2,364	—	—	PCA [181]

[191]. Данные дипольных моментов и констант Керра дизамещенных дифенилдиселенидов были использованы для оценки не только диэдриальных углов θ , но и углов поворота фенильных колец (Φ) относительно плоскости C—Se—Se в исследуемых диселенидах [190, 192]. Показано, что при введении заместителей электронодонорного характера ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$, OCH_3 , CH_3) в положения 4,4'-фенильных колец величина угла Φ возрастает пропорционально электронодонорной силе заместителя. Напротив, сильные электроноакцепторные заместители (например, NO_2) приводят к уплощению фрагмента 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}$ (угол $\Phi \simeq 0$). Установлена линейная зависимость между $\cos^2\Phi$ и σ^+ заместителя. Наблюдаемая экзальтация поляризуемости диарилдиселенидов в зависимости от природы заместителя интерпретируется с точки зрения возможности сопряжения двух ароматических фрагментов через диселенидный мостик [189, 192]. На возможность взаимодействия π -системы электронов фенильных колец с диселенидным мостиком указывают данные квантовохимических расчетов (Дель-Ре, ОСП-ППП), дипольных моментов и величин π -зарядов на атомах дифенилдиселенида и ряда его 4,4'-дизамещенных [194]. Веским доводом в пользу внутримолекулярного π -электронного взаимодействия с участием диселенидного мостика диарилдиселенидов могут служить наблюдаемые изменения интегральной интенсивности полос поглощения Se—Se-связи в спектрах комбинационного рассеяния в зависимости от природы и положения [орто, мета, пара] заместителей [195]. Электронодонорные заместители, повышающие электронную плотность диселенидной связи, а следовательно, и ее поляризуемость, приводят к росту интенсивности соответствующей полосы в спектре комбинационного рассеяния. В ряду заместителей CH_3 , OCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ она оказалась максимальной для 4,4'-диметиламинодифенилдиселенида. Уменьшение интенсивности при переходе от *пара*- к *орт*- или *мета*-замещенным дифенилдиселенидам свидетельствует об уменьшении степени взаимодействия диселенидного мостика с заместителями по типу $\pi\pi$ -сопряжения в указанной последовательности изомеров [195]. Доводом в пользу $\pi\pi$ -электронного взаимодействия диселенидного мостика с ароматическими фрагментами диарилдиселенидов служит также установленная линейная зависимость интенсивности полос КР-спектра, отнесенных к Se—Se-связи, от угла поворота фенильного кольца. Что касается частот колебаний связи Se—Se, то для различных диселенидов они лежат в области 270—300 cm^{-1} [195—200].

Спектры УФ диселенидов алифатического ряда имеют одну полосу поглощения в области 310 нм [201]. Появление этой полосы обычно связывают с электронным переходом с ВЗМО, образованной n^- -комбинацией атомной орбитали НПЭ атомов селена на антисвязывающую σ^* -орбиталь диселенидного мостика. Спектры УФ ароматических диселенидов имеют три полосы поглощения в области ~ 250 , 270 и 330 нм [202].

Спектральная характеристика длинноволновой полосы, по-видимому, аналогична полосе, наблюдаемой в спектрах алифатических диселенидов. Что касается электронных переходов в области более коротких волн, то они аналогичны полосам поглощения селеноанизола и, вероятно, связаны с переносом электронной плотности от диселенидного мостика на ароматические фрагменты.

Вопрос о формировании молекулярных орбиталей и природе электронных переходов в ароматических диселенидах и их изологах рассмотрен в работе [202].

Ценная информация о характере внутримолекулярных электронных взаимодействий в диселенидах получена методом ЯМР ^{77}Se [203, 204] и, особенно, при совместном исследовании ЯМР ^{13}C и ^{77}Se [205]. Сопоставление величин $\delta^{13}\text{C}(4)$ и $\delta^{13}\text{C}(3,5)$ дифенилдиселенида с $\delta^{13}\text{C}$ бензола показало, что группа $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeSe}$ выступает по отношению к фенильному кольцу как π -донор и σ -акцептор, повышая экранирование $\text{C}(4)$ и понижая экранирование $\text{C}(3,5)$. Выявлена специфика влияния заместителей в фенильных кольцах на экранирование атомов селена диселенидов [205].

Сведения о комплексообразующей способности диселенидов весьма ограничены. Методом спектрофотометрии исследованы реакции комплексообразования ряда 4,4'-дизамещенных дифенилдиселенидов с иодом в гептане [206, 207]. Показано, что диарилдиселениды независимо от соотношения компонентов в растворе дают с I_2 комплексы состава 1:1. В отличие от этого в системе диметилдиселенид — I_2 установлено образование комплексов не только состава 1:1, но и 1:2 [206]. Различное поведение диалкил- и диарилдиселенидов в реакциях с I_2 в какой-то степени отражает различие в их электронном состоянии. Расчеты распределения электронной плотности методами Дель-Ре и МОХ показали, что эффективный ($\sigma + \pi$) электронный заряд на каждом атоме селена молекулы дифенилдиселенида значительно ниже, чем σ -заряд на атоме селена в молекуле диметилдиселенида [206]. Данные этого расчета свидетельствуют о большей локализации электронной плотности на атомах селена в диметилдиселениде, чем в дифенилдиселениде. Это обстоятельство, с одной стороны, подтверждает гипотезу о $\pi\text{--}\pi$ -сопряжении в ароматических соединениях селена, а с другой — объясняет различия в донорных свойствах диселенидов ароматического и алифатического рядов.

Методом спектрофотометрии исследованы комплексы дифенилдиселенида и его дизамещенных с тетрацианэтilenом [207, 208]. Показано, что в исследуемых системах образуются комплексы состава 1:1. Спектры комплексов, подобно спектрам комплексов ТЦЭ с диарилмоноселенидами, имеют две ППЗ. Положение ППЗ₁ зависит от природы заместителей в ароматических фрагментах. Установлена линейная зависимость между $h\nu_{\text{max}}(\text{ППЗ}_1)$ и $\Sigma\sigma^+$. Положение ППЗ₂ в спектрах всех комплексов приблизительно одинаково (380—390 нм). Спектральная характеристика комплексов ТЦЭ с диарилдиселенидами использована, в соответствии с уравнением (1), для оценки потенциалов ионизации последних. Получены потенциалы ионизации большой группы n -дизамещенных дифенилдиселенидов. Потенциал ионизации дифенилдиселенида, найденный по корреляционному уравнению (1) (8,2 эВ) [208], хорошо согласуется с величиной ПИ₁ 8,3 эВ, определенной методом ФЭС [193]. Методом ФЭС определены потенциалы ионизации ряда соединений с диэлементными связями типа $(\text{CH}_3)_2\text{XYCH}_3$, где X=P, As, Y=S, Se. Экспериментальные величины ПИ₁ сопоставлены с рассчитанными (ППДП/2) энергиями ВЗМО. Показано, что первые две полосы ФЭС обусловлены отрывом электронов с орбиталей, представленных линейной комбинацией орбиталей заселенных НПЭ соответствующих гетероатомов [209].

Методом ИК-спектроскопии оценена теплота образования комплекса дифенилдиселенида с фенолом. Показано, что донорные свойства атома селена в диселениде значительно ниже, чем в моноселениде: 1,9 и 3,3 ккал/моль соответственно [135].

Методами криометрии, калориметрии и диэлектрометрии изучались реакции комплексообразования ряда диарилдиселенидов с треххлористым галлием. Установлено, что независимо от соотношения реагентов в указанных системах образуются комплексы состава 1:1. Только один из атомов селена диселенидного мостика образует донорно-акцепторную связь с галогенидом галлия. Большие величины дипольных моментов и теплот образования комплексов (табл. 6) позволяют отнести их к комплексам типа nu подобно комплексам моноселенидов с бромистым алюминием [129]. Как видно из табл. 6, донорные свойства атома селена в диарилдиселенидах, характеризуемые величинами $-\Delta H_K^0$, зависят от характера заместителей в кольце. Электронодонорные заместители (CH_3) увеличивают прочность межмолекулярной связи $\text{Se} \rightarrow \text{Ga}$, атомы галогенов (F, Cl, Br) уменьшают ее. Несмотря на ограниченность данных, прослеживается взаимосвязь величин $-\Delta H_K^0$ с константами заместителей σ [210]. Наблюдается также корреляция величин $-\Delta H_K^0$ и потенциалов ионизации диселенидов, полученных на основе данных спектрофотометрии КПЗ с ТЦЭ [207]. Попытка определить термодинамические параметры реакций комплексообразования диарилдиселенидов с более сильным акцептором — бромистым алюминием — привела к открытию нового способа генерирования и стабилизации селенсодержащих радикалов, о чем будет сказано ниже.

Таким образом, анализ литературы по координационным свойствам органических диселенидов приводит к выводу, что в этой области сделаны лишь первые шаги.

V. СВОБОДНЫЕ СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИЕ РАДИКАЛЫ

Свободные радикалы, содержащие неспаренный электрон на атоме селена, мало изучены. До последнего времени выражались сомнения в возможности участия селенцентрированных радикалов в химических реакциях. Так, в обзоре [2] отмечается, что литература по получению и химии органоселеновых радикалов очень мала, и из ее анализа делается вывод об отсутствии сколь-либо четких доказательств участия селен-органических радикалов в рассматриваемых процессах. Аналогичное

Таблица 6

Потенциалы ионизации диселенидов (эВ), дипольные моменты (μ_K , Д) и энталпии образования ($-\Delta H_K^0$, кДж/моль) их комплексов с GaCl_3 (бензол, 298 К) [210]

Комплекс	ПИ1 диселенида [207]	μ_K	$-\Delta H_K^0$
$(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Se}_2 \cdot \text{GaCl}_3$	8,07	8,6	87
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se}_2 \cdot \text{GaCl}_3$	8,21	7,5	82
$(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{Se}_2 \cdot \text{GaCl}_3$	8,28	—	80
$(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{Se}_2 \cdot \text{GaCl}_3$	8,28	6,2	79
$(4\text{-BrC}_6\text{H}_4)_2\text{Se}_2 \cdot \text{GaCl}_3$	—	6,5	77

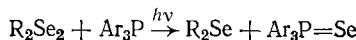
заключение о недоказанности существования селенорганических радикалов сделано в монографии [211]. Вместе с тем, фотохимические реакции с участием селенорганических соединений приобретают все большее значение в современном органическом синтезе, и механизм подобных реакций обсуждается с позиций образования селенцентрированных радикалов [212]. Селенцентрированные радикалы зафиксированы методом ЭПР при низкотемпературном фотолизе ряда органических селенидов и диселенидов [213—215]; определены величины g -фактора, показано, что для радикалов, содержащих селен, он больше (2,095—2,099), чем для серосодержащих радикалов (2,06) [214]. Отмечается, что спектр ЭПР продуктов фотолиза селенорганических соединений в ряде случаев значительно сложнее соответствующих спектров соединений серы. Приводятся доказательства того, что в отличие от соединений серы фотолиз и

Таблица 7

g-Фактор и ширина линии (Гс) в спектрах ЭПР систем диарилдиселенид — бромистый алюминий — бензол, 298 К [210]

Диселенид	Номер сигнала в спектре ЭПР		
	I	II	III
(C ₆ H ₅) ₂ Se ₂	2,0761 (23,75)	2,0300 (9,60)	2,0021 (1,67)
(4-FC ₆ H ₄) ₂ Se ₂	2,0694 (17,50)	2,0332 (5,83)	2,0025 (6,25)
(4-ClC ₆ H ₄) ₂ Se ₂	2,0730 (23,30)	2,0380 (11,70)	2,0027 (5,42)
(4-BrC ₆ H ₄) ₂ Se ₂	2,0744 (24,17)	2,0319 (12,50)	2,0026 (4,58)

радиолиз некоторых соединений селена и, в частности, диселенидов сопровождается разрывом не только связи Se—Se, но и связи C—Se и соответственно образованием радикалов R[·], RSe[·] и RSe—Se[·] [213, 215, 216]. Этим отличается фотохимия диселенидов от фотохимии дисульфидов, где наблюдается разрыв только связи S—S с образованием радикалов RS[·]. Интересные результаты получены при изучении фотолиза ряда селенидов и диселенидов в присутствии нитрозодурола, используемого в качестве ловушки радикальных частиц [217]. Для ряда систем методом ЭПР зафиксирован селенилнитроксидный радикал. Выявлены различия в механизме исследуемого процесса в зависимости от состава и строения селенорганического соединения. Так, показано, что дибензилдиселенид и дифенилдиселенид при УФ-облучении в присутствии нитрозодурола реагируют по разному: в первом разрывается связь C—Se, во втором — связь Se—Se [217]. Наряду с этим, проведенные исследования фотохимических реакций ряда диселенидов с третичными фосфинами [218, 219] привели к выводу, что независимо от природы R в молекуле R₂Se₂ (CH₃, C₂H₅, CH₂C₆H₅, C₆H₅) и состава фосфина [CH₃(C₆H₅)₂P, (CH₃)₂C₆H₅P, (C₆H₅)₃P] реакция



проходит по цепному механизму и первичным актом во всех случаях является разрыв диселенидной связи. Указанная реакция рекомендована как метод синтеза соответствующих фосфинселенидов и селенидов, поскольку дает почти количественный выход продуктов в мягких условиях.

Из изложенного следует, что свободные селенорганические радикалы, также как и серосодержащие радикалы, образующиеся при фотолизе и радиолизе, малостабильны. Они наблюдаются лишь при низких температурах в твердых матрицах. Повышение стабильности свободных радикалов обычно достигается увеличением степени делокализации электронной спиновой плотности, а также стерическим экранированием атомов, несущих неспаренный электрон [211]. В качестве нового эффективного метода генерирования и стабилизации свободных радикалов, содержащих гетероатом, в работах [220—222] предложен метод комплексообразования. Так, по реакции диарилдисульфидов с сильными электроноакцепторами (галогениды алюминия, галлия) были впервые получены стабильные серосодержащие радикалы класса ArS[·]·MX₃. Основой образования подобных радикал-комплексов является ослабление дисульфидной связи при комплексообразовании, а при достаточно сильных взаимодействиях и гомолитический разрыв последней. Методами квантовой химии показано, что свободный электрон радикал-комплекса локализован, в основном, на атоме серы. Изучены свойства и реакционная способность ряда радикал-комплексов RS[·]·MX₃ [223, 224]. Исследования подобных реакций диарилдиселенидов с бромистым алюминием и треххлористым галлием в бензole или циклогексане показали [210, 225], что первой стадией является образование комплексов донорно-акцепторного типа состава 1:1. Эта стадия, как и все реакции комплексо-

образования, является очень быстрой. Вторая стадия, приводящая к разрыву соответствующих связей при присоединении второй молекулы галогенида к комплексу состава 1:1, более медленная. Скорость ее зависит от природы акцептора и характера арильного фрагмента диселенида. Как указано выше, относительно малая скорость второй стадии реакции диарилдиселенидов с треххлористым галлием позволила измерить теплоты образования и дипольные моменты комплексов состава $\text{Ar}_2\text{Se}_2 \cdot \text{GaCl}_3$, образующихся на первой стадии [210]. Свежеприготовленные бензольные растворы комплексов диарилдиселенидов с треххлористым галлием не дают сигналов в спектрах ЭПР. При стоянии растворов, содержащих избыток треххлористого галлия, наблюдается выпадение яркоокрашенного масла и появление сигналов в спектрах ЭПР, свидетельствующих о наличии парамагнитных частиц. При взаимодействии диарилдиселенидов с более сильным акцептором электронов (бромистый алюминий) в бензоле или циклогексане выделение парамагнитных продуктов наблюдается в момент смешения компонентов. Спектры ЭПР систем $\text{Ar}_2\text{Se}_2 \cdot \text{AlBr}_3$ —бензол характеризуются тремя синглетами. В табл. 7 указаны значения g -факторов и ширина линий ЭПР-спектров. Большие величины g -факторов синглетов I ($\sim 2,070$) и II ($\sim 2,030$), значительно отличаются от g -фактора свободного электрона (2,0023); большая ширина линий позволяет отнести их к радикалам, содержащим тяжелый атом, в данном случае селен. В свете сказанного о возможности разрыва связей C—Se и Se—Se в молекуле диарилдиселенида наблюдаемый синглет I ($g \approx 2,07$) отнесен к радикал-комплексу $\text{ArSeSe}^{\cdot} \cdot \text{AlBr}_3$, а синглет II ($g \approx 2,03$) — к радикал-комплексу $\text{ArSe}^{\cdot} \cdot \text{AlBr}_3$. Подтверждением правильности такого отнесения является сигнал спектра ЭПР системы $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se} \cdot \text{AlBr}_3$ —бензол, где возможен разрыв только связи C—Se и образование радикал-комплекса $\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}^{\cdot} \cdot \text{AlBr}_3$. В спектре этой системы обнаружен синглет с g -фактором 2,034, который отнесен к синглету II (радикал-комплекс $\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}^{\cdot} \cdot \text{AlBr}_3$). Третий синглет в спектрах ЭПР систем $\text{Ar}_2\text{Se}_2 \cdot \text{AlBr}_3$ —бензол как по величине g -фактора, так и по форме отличается от синглетов, относящихся к селенцентрированным радикалам. Судя по величине g -фактора, который близок к g -фактору свободного электрона, этот синглет относится к стабилизированному углеводородному радикалу, образующемуся при гомолитическом разрыве связи C—Se.

Предлагаемая трактовка механизма взаимодействия диарилдиселенидов с бромистым алюминием была подтверждена методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Вытеснение радикалов из комплексов, образующихся в системе $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se}_2 \cdot \text{AlBr}_3$ —бензол более сильным донором ($\text{D} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}$) приводит к образованию комплексов $\text{D} \cdot \text{AlBr}_3$ и продуктов взаимодействия вытесненных свободных радикалов. Методом ГЖХ в реакционной смеси найдены дифенилдиселенид, дифенилселенид и бифенил. Другие продукты, в том числе $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, не обнаружены. Подобно тиильным радикал-комплексам $\text{ArS}^{\cdot} \cdot \text{MX}_3$, селенсодержащие радикал-комpleксы обладают высокой стабильностью, спектры ЭПР образцов, запаянных в ампулы (в отсутствие влаги) не изменяются в течение длительного времени (несколько месяцев). По аналогии с радикал-комплексами $\text{ArS}^{\cdot} \cdot \text{MX}_3$ [223] стабильность селенорганических радикал-комплексов обусловлена, по-видимому, проявлением следующих эффектов: а) уменьшение электронной плотности на атоме селена при образовании донорно-акцепторной связи за счет неподеленной пары электронов атома селена и вакантной орбитали атома металла и, как следствие, понижение уровня орбитали неспаренного электрона; б) стерическое экранирование атома селена, несущего свободный электрон, молекулой акцептора MX_3 .

Образование радикал-комплексов при взаимодействии диарилдиселенидов с галогенидами металлов III группы наблюдалось не только при проведении реакции в растворе, но и при сплавлении соответствующих компонентов. Судя по спектрам ЭПР природа радикал-комплексов, образующихся в расплаве и в растворе, одинакова [210].

Таким образом, проведенные исследования [210, 225] показали, что реакции комплексообразования диарилселенидов и диарилдиселенидов с сильными акцепторами электронов могут служить источником стабильных селенцентрированных радикалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бенгаль К. Химия селена, теллура, полония. М.: Атомиздат, 1971.
2. Organic selenium compounds: their chemistry and biology./Ed. Klayman D. L. et al. N. Y.: Wiley-Interscience, 1973.
3. Selenium/Eds. Zingaro R. A. et al. N. Y.: WNR, 1974.
4. Горьков Л. П./Успехи физ. наук. 1984. Т. 144. С. 381.
5. Буздин А. И., Булаевский Л. Н./Там же. 1984. Т. 144. С. 415.
6. Алдошина М. З., Атовмян Л. О., Гольденберг Л. М. и др./Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. С. 1140.
7. Kobayashi H., Kato R., Kobayashi A., Sasaki I./Chem. Lett. 1985. Р. 535.
8. Шибаева Р. П., Каминский В. Ф./Кристаллография. 1984. Т. 29. С. 466.
9. Травень В. Ф., Родин О. Г., Редченко В. В. и др./Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. С. 2650.
10. Дягилева Л. М., Александров Ю. А., Диденкулова И. И., Цыганова Е. И./Там же. 1986. Т. 56. С. 1798.
11. Рябчиков Д. И., Назаренко И. И./Успехи химии. 1964. Т. 33. С. 108.
12. Livingston S. E./Anart. Rev. 1965. V. 19. Р. 386.
13. Murray S. G., Hartley F. R./Chem. Rev. 1981. V. 81. Р. 365.
14. Thomas C. H./J. Chem. Phys. 1973. V. 59. Р. 70.
15. Beecher J. F./J. Mol. Spectrosc. 1966. V. 21. Р. 414.
16. Marsden C. J., Sheldrick G. M./J. Mol. Struct. 1971. V. 10. Р. 405.
17. Marsden C. J., Sheldrick G. M./Ibid. 1971. V. 10. Р. 413.
18. Appa Rao G. V. N., Seshasayee M., Aravamudan G., Sowrirajan S./Acta Crystallogr. C. 1983. V. 39. Р. 620.
19. Зарипов Н. М., Голубинский А. В., Чмутова Г. А., Вилков Л. В./Журн. структ. химии. 1978. Т. 19. С. 894.
20. Зарипов Н. М., Попик М. В., Вилков Л. В., Маннафов Т. Г./Там же. 1980. Т. 21. С. 37.
21. Blackmore W. R., Abrahams S. C./Acta Crystallogr. 1955. V. 8. Р. 323.
22. McDonald W. S., Pettit L. D./J. Chem. Soc. 1970. Р. 2044.
23. Зарипов Н. М., Голубинский А. В., Соколов С. В. и др./Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. С. 664.
24. Baiwir M., Llabres G., Didebarg O. et al./Acta Crystallogr. B. 1975. V. 31. Р. 2188.
25. Marsh R. E., McCullough J. D./J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. Р. 1106.
26. Mammi M., Carazzolo G., Valle G., Del Pra A./Z. Kristallogr. 1968. B. 127. S. 401.
27. Hope H., Knobler C., McCullough J. D./Acta Crystallogr. B. 1970. V. 26. Р. 628.
28. Chiesi Villa A., Nardelli M., Palmery C./Ibid. 1969. V. 25. Р. 1374.
29. Brown D. S., Mistry T. K., Massey A. G./J. Organomet. Chem. 1986. V. 308. Р. 207.
30. Pinto B. M., Sandoval-Ramirez J., Sharma R. D. et al./Can. J. Chem. 1986. V. 64. Р. 732.
31. Катаева Л. М., Катаев Е. Г., Маннафов Т. Г./Теорет. и эксперим. химия. 1968. Т. 4. С. 689.
32. Бацанов С. С./Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР. 1962. С. 64.
33. Chang F. C., Young V. Y., Prather J. W., Cheng K. L./J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom. 1986. V. 40. Р. 363.
34. Gradoch S., Whiteford R. A./J. Chem. Soc. Farad. Trans. 2. 1972. V. 68. Р. 281.
35. Чмутова Г. А. Строение и реакционная способность органических соединений/Под ред. Арбузова Б. А. М.: Наука, 1978. С. 221.
36. Tschmutova G., Bock H./Z. Naturforsch. 1976. B. 31b. S. 1611.
37. Bock H./Angew. Chem. 1977. B. 89. S. 631.
38. Modello A., Bock H./Z. Naturforsch. 1981. B. 36a. S. 1344.
39. Чмутова Г. А., Вторина Н. Н., Бок Г. О./Докл. АН СССР. 1979. Т. 244. С. 1138.
40. Травень В. Ф., Степанов Б. И./Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 897.
41. Родин О. Г., Травень В. Ф., Редченко В. В. и др./Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. С. 2537.
42. Чмутова Г. А., Сорокина Л. А./Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. С. 807.
43. Катаева Л. М., Рыдованский Ю. В., Латыпова В. З., Катаев Е. Г./Журн. общ. химии. 1981. Т. 51. С. 2685.
44. Reineck I., Nohre C., Lodin P. et al./Chem. Scr. 1983. V. 22. Р. 209.
45. Baker A. D., Armen G. H., Gang Guang-di et al./J. Org. Chem. 1981. V. 46. Р. 4127.
46. Friegе H., Klessinger M./Chem. Ber. 1979. B. 112. S. 1614.
47. Ратовский Г. В., Панов А. М., Глухих В. И. и др./Журн. общ. химии. 1981. Т. 51. С. 1504.
48. Панов А. М. Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: ИГУ, 1983.
49. Верещагин А. Н., Чмутова Г. А., Черюканова Г. Я., Катаев Е. Г./Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. С. 1244.
50. Le Fevre R. J. W., Saxby J. D./J. Chem. Soc. B. 1966. Р. 1064.

51. Avent A. G., Emsley J. W., Longerty M. et al.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1986. P. 487.
52. Вульфсон С. Г., Тейтельбаум А. Б., Маннафов Т. Г., Верещагин А. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. С. 99.
53. Чмутова Г. А., Баутина И. В., Верещагин А. Н.//Там же. 1976. С. 2469.
54. Яркова Э. Г., Сафиуллина Н. Р., Чмутова Г. А., Баутина И. В.//Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. С. 2025.
55. Чмутова Г. А., Баутина И. В., Белялов Р. У., Верещагин А. Н.//Журн. орган. химии. 1981. Т. 17. С. 2249.
56. Hamada K., Morishita H.//Spectroscopy Lett. 1977. V. 10. P. 367.
57. Maes G., Graendifourze M.//J. Mol. Spectrosc. 1985. V. 114. P. 280.
58. Lardon M.//J. Amer. Chem. Soc. 1970 V. 92. P. 5063.
59. McFarlane W., Wood R. J.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972. P. 1397.
60. Валеев Р. Б., Калабин Г. А., Кушнарев Д. Ф.//Журн. орган. химии. 1980. Т. 16. С. 2482.
61. Калабин Г. А., Кушнарев Д. Ф., Маннафов Т. Г.//Там же. 1980. Т. 16. С. 505.
62. Пройдаков А. Г., Калабин Г. А., Бузилова С. Р. и др.//Там же. 1981. Т. 17. С. 2414.
63. Калабин Г. А., Пройдаков А. Г., Радченко С. И.//Там же. 1980. Т. 16. С. 512.
64. Johannsen I., Henriksen L., Eggert H.//J. Org. Chem. 1986. V. 51. P. 1657.
65. Гроновиц С., Конар А., Абронин И. А., Литвинов В. П.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 1286.
66. Duddeck H., Wagner P., Gegner S.//Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. P. 1205.
67. Luthra N. P., Dunilar R. B., Odom J. D.//J. Magn. Res. 1982. V. 46. P. 152.
68. Kalabin G. A., Kushnarev D. F.//Magnetic Resonance and Related Phenomena/Ed. Kundla E. Berlin: Springer-Verlag, 1979. S. 492.
69. Baiwir M., Llabres G., Luxen A. et al.//Org. Magn. Res. 1984. V. 22. P. 312.
70. Konar A., Litvinov V. P.//Chem. Scr. 1983. V. 22. P. 22.
71. Abronin I. A., Djumanazarova A. Z., Litvinov V. P., Konar A.//Ibid. 1982. V. 19. P. 75.
72. Laiinen R. S., Pakkanen T. A.//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1986. P. 1381.
73. Калабин Г. А., Кушнарев Д. Ф.//Журн. структ. химии. 1979. Т. 20. С. 617.
74. Käpieneska-Trela K., Biedrzycka Z., Machnicki R. et al.//J. Organomet. Chem. 1986. V. 314. P. 53.
75. Nakaniishi W., Ikeda G.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1983. V. 56. P. 1661.
76. Comblin W.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 6616.
77. Eggert H., Nielsen O., Henriksen L.//Ibid. 1986. V. 108. P. 1725.
78. Бжезовский В. М., Калабин Г. А., Чмутова Г. А., Трофимов Б. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. С. 586.
79. Калабин Г. А., Бжезовский В. М., Кушнарев Д. Ф. и др.//Там же. 1980. С. 1002.
80. Калабин Г. А., Кушнарев Д. Ф., Чмутова Г. А., Кащурникова Л. В.//Журн. орган. химии. 1979. Т. 15. С. 24.
81. Калабин Г. А., Бжезовский В. М., Кушнарев Д. Ф., Пройдаков А. Г.//Там же. 1981. Т. 17. С. 1143.
82. Reynolds W. F., McCollan R. A.//Can. J. Chem. 1977. V. 55. P. 536.
83. Бжезовский В. М., Кушнарев Д. Ф., Трофимов Б. А. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 2507.
84. Кондратенко Н. В., Попов В. И., Коломейцев А. А. и др.//Журн. орган. химии. 1980. Т. 16. С. 1215.
85. Чмутова Г. А., Карелов А. А., Втюрина Н. П.//Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. С. 2275.
86. Чмутова Г. А., Катаева Л. М., Подковырина Н. С., Катаев Е. Г.//Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. С. 2409.
87. Синеговская Л. М., Фролов Ю. Л., Гусарова Н. К. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 115.
88. Радченко С. И., Комаров В. Я., Ионин Б. И.//Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. С. 244.
89. Giorgiani S., Passerini A., Zingalest A.//Spectrosc. Lett. 1984. V. 17. P. 115.
90. Giorgiani S., Passerini A., Passerini R.//Ibid. 1983. V. 16. P. 775.
91. Hope H., McCullough J. D.//Acta Crystallogr. 1964. V. 17. P. 712.
92. Chao G. I., McCullough J. D.//Ibid. 1961. V. 14. P. 940.
93. Knobler C., McCullough J. D.//Inorg. Chem. 1968. V. 7. P. 365.
94. Maddox H., McCullough J. D.//Inorg. Chem. 1966. V. 5. P. 522.
95. Skakke P. E., Rasmussen S. E.//Acta Chem. Scand. 1970. V. 24. P. 2634.
96. Whitfield H. J.//J. Chem. Soc. A. 1970. P. 113.
97. Barnes J. C., Hunter G., Lown M. W.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977. P. 458.
98. Pauling L.//The Nature of the Chemical Bond. N. Y.: Cornell University Press, 1945. P. 164.
99. Гурьянова Е. Н.//Журн. структ. химии. 1975. Т. 16. С. 143.
100. McCullough J. D., Eckerson B. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 2954.
101. Tideswell N. W., McCullough J. D.//Ibid. 1957. V. 79. P. 1031.
102. McCullough J. D., Zimmermann I. C.//J. Phys. Chem. 1961. V. 65. P. 888.
103. McCullough J. D., Brunner A.//Inorg. Chem. 1967. V. 6. P. 1251.
104. Газизов И. Г., Чмутова Г. А.//Журн. общ. химии. 1980. Т. 50. С. 2063.
105. Газизов И. Г., Чмутова Г. А.//Там же. 1982. Т. 52. С. 1607.
106. Газизов И. Г., Софин Д. Х., Чмутова Г. А.//Там же. 1984. Т. 54. С. 302.
107. Газизов И. Г., Мударисова Р. Х., Чмутова Г. А.//Там же. 1981. Т. 51. С. 910.

108. Сафин Д. А., Чмутова Г. А., Соломонов Б. Н.//Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. С. 1871.
109. Сафин Д. Х., Чмутова Г. А.//Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. С. 2564.
110. Santini S., Reichenbach G., Mazzucato U.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1974. P. 494.
111. Mendrevel C., Nesfantu L.//Bull. Inst. Politechn. Bucuresti. Ser. chim-met. 1978. V. 40. N 2. Р. 33.
112. Смоленцев А. В., Гольдштейн И. П., Гурьянова Е. Н. и др.//Докл. АН СССР. 1974. Т. 219. С. 1416.
113. Cataliotti R. S., Paliani G., Santini S., Zgierski M. Z.//J. Molec. Struct. 1986. V. 142. Р. 171.
114. Tveter T., Klaebroe P., Nielsen C. J.//Spectrochem. acta. 1984. V. A40. P. 351.
115. Le Calke J., Lascombe J.//Ibid. 1968. V. A24. P. 737.
116. Aloisi G. G., Santini S., Savelli G.//J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1. 1975. V. 71. Р. 2045.
117. Fringuelli F., Mariano G., Taticchi A. et al.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1976. Р. 276.
118. Djumanazarova A. Z., Litvinov V. P., Konar A.//Chem. Scr. 1982. V. 20. Р. 214.
119. Reinecke I., Nohre C., Loden P. et al.//Ibid. 1983. V. 22. Р. 209.
120. Чмутова Г. А., Вторина Н. Н., Салаватуллина Р. М.//Журн. общ. химии. 1976. Т. 46. С. 933.
121. Вторина Н. Н., Чмутова Г. А.//Там же. 1978. Т. 48. С. 2564.
122. Чмутова Г. А., Вторина Н. Н., Комина Т. В. и др.//Там же. 1979. Т. 49. С. 192.
123. Чмутова Г. А., Вторина Н. Н., Газизов И. Г.//Там же. 1979. Т. 49. С. 2546.
124. Чмутова Г. А., Баутина И. В.//Там же. 1981. Т. 51. С. 1657.
125. Латыпова В. З., Каргин Ю. М., Жуков В. В. и др.//Там же. 1985. Т. 55. С. 2050.
126. Чмутова Г. А., Вторина Н. Н., Бок Г.//Докл. АН СССР. 1979. Т. 244. С. 1138.
127. Латыпова В. З., Яковлева О. Г., Рыдванский Ю. В. и др.//Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 848.
128. Гольдштейн И. П., Смоленцев А. В., Гурьянова Е. Н., Катаева Л. М.//Там же. 1977. Т. 47. С. 1199.
129. Смоленцев А. В., Гольдштейн И. П., Гурьянова Е. Н. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. С. 1673.
130. Гольдштейн И. П., Гурьянова Е. Н., Кучерук Л. В., Кремер Е. Д.//Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. С. 2568.
131. Coates G. E.//J. Chem. Soc. 1951. Р. 2003.
132. Gulliver D. J., Hope E. G., Levason W. et al.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1985. Р. 1265.
133. Шахгельдиев М. А., Алиев И. А., Агаева Э. А.//Докл. АН СССР. 1984. Т. 40. С. 47.
134. Погорелый В. К., Кухтенко И. И., Луцкий А. Е.//Теорет. и эксперим. химия. 1974. Т. 10. С. 824.
135. Жданова А. Н., Эпштейн Л. М., Колоскова Н. М. и др.//Там же. 1978. Т. 14. С. 684.
136. Arlinghaus R. T., Andzaws L.//Inorg. Chem. 1985. V. 24. Р. 1523.
137. Hinchliffe A.//J. Mol. Struct. Theochem. 1986. V. 136. Р. 193.
138. Graindourze M., Maes G.//J. Mol. Spectrosc. 1985. V. 114. Р. 97.
139. Mullen G. P., Dunlap R. B., Odom J. D.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. Р. 7187.
140. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П.//Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. С. 341.
141. Codding P. W., Kerr K. A.//Acta Crystallogr. B. 1979. V. 35. Р. 1261.
142. Cameron T. S., Dahlen B.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1975. Р. 1737.
143. Cameron T. S., Howlett K. D., Miller K.//Acta Crystallogr. B. 1978. V. 34. Р. 1639.
144. Allen D. W., March L. A., Nowell J. W.//J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 1984. Р. 483.
145. Allen D. W., Nowell J. W., Taylor B. F.//Ibid. 1985. Р. 2505.
146. Ткачев В. В., Атовян Л. О., Швец А. А., Осипов О. А.//Журн. структ. химии. 1984. Т. 25. С. 161.
147. Sakaizumi T., Yasukawa A., Miyamoto H. et al.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1986. V. 59. Р. 1614.
148. Sakaizumi T., Jida K., Ohashi O., Jamaguchi J.//Ibid. 1986. V. 59. Р. 1991.
149. McFarlane W., Rycroft D. S.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973. Р. 2162.
150. Zingaro R. A.//Inorg. Chem. 1963. V. 2. Р. 192.
151. Grim S. O., Walton E. D.//Ibid. 1980. V. 19. Р. 1982.
152. Шагидуллин Р. Р., Вандюкова И. И., Нуретдинов И. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. С. 801.
153. Шагидуллин Р. Р., Вандюкова И. И., Нуретдинов И. А., Давлетшина Х. Х.//Докл. АН СССР. 1975. Т. 225. С. 886.
154. Вандюкова И. И., Шагидуллин Р. Р., Нуретдинов И. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. С. 1390.
155. Шагидуллин Р. Р., Чернова А. В., Нуретдинов И. А. и др.//Там же. 1976. С. 184.
156. Шагидуллин Р. Р., Вандюкова И. И., Нуретдинов И. А.//Там же. 1978. С. 1407.
157. Нимаева Э. А., Пацановский И. И., Нуретдинов И. А., Пудовик А. Н.//Там же. 1979. С. 2160.
158. Pinnel R. P., Megerle C. A., Manna S. L., Kroon P. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. Р. 977.
159. Allen D. W., Taylor B. F.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982. Р. 51.
160. Collins S., Back T. G., Rauk A.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. Р. 6589.
161. Cullen E. R., Guziec F. S., Murphy Ch. J. et al.//Ibid. 1981. V. 103. Р. 7055.
162. Cullen E. R., Guziec F. S., Murphy Ch. J. et al.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1982. Р. 473.

163. Poleschner H., Radeglia R., Meger H.//*Org. Magn. Res.* 1984. V. 22. P. 480.
164. Ильин Е. Г., Игнатов М. Е., Швец А. А., Буслаев Ю. А.//*Докл. АН СССР.* 1978. Т. 243. С. 1182.
165. Queignec-Cabanetos M., Queignes R., Wojtkowiak B.//*C. r. Acad. sci. C.* 1978. V. 287. P. 219.
166. Sarjit Singh Sandhu, Tarlok Singh//*J. Inorg. Nucl. Chem.* 1977. V. 39. P. 1086.
167. Гольдштейн И. П., Кучерук Л. В., Кремер Е. Д. и др.//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1978. С. 1825.
168. Bruno P., Caselli M., Fragale C., Magzino S.//*J. Inorg. Nucl. Chem.* 1977. V. 39. P. 1757.
169. Кучерук Л. В., Гольдштейн И. П., Курамшин И. Я. и др.//*Журн. общ. химии.* 1977. Т. 47. С. 2386.
170. Zingaro R. A., McGlothlin R. E., Meyers E. A.//*J. Phys. Chem.* 1962. V. 66. P. 2579.
171. Lüüs R., Ruostesuo P., Salminen U.//*Finn. Chem. Lett.* 1985. N 3—4. P. 146.
172. Grim S. O., Walton E. D., Satek L. C.//*Can. J. Chem.* 1980. V. 58. P. 1476.
173. Devillanova F. A., Verani G.//*Tetrahedron.* 1981. V. 37. P. 1803.
174. Anmonio P. D., George C., Lowrey A. H., Karle J.//*J. Chem. Phys.* 1971. V. 55. P. 1071.
175. Marsden C. J., Sheldrick G. M.//*J. Mol. Struct.* 1971. V. 10. P. 419.
176. Palmer H. T., Palmer R. A.//*Acta Crystallogr. B.* 1969. V. 25. P. 1090.
177. March R. E.//*Ibid.* 1952. V. 5. P. 458.
178. Woodard C. M., Brown D. S., Lee J. D., Massey A. G.//*J. Organomet. Chem.* 1976. V. 121. P. 333.
179. Van den Bossche G., Spirlet M. R., Dideberg O., Dupont L.//*Acta Crystallogr. C.* 1984. V. 40. P. 1979.
180. Kruse F. H., March R. E., McCullough J. D.//*Ibid.* 1957. V. 10. P. 201.
181. Stark J. C., Reed R., Acampora L. A. et al.//*Organometallics.* 1984. V. 3. P. 732.
182. Абрахамс С.//*Успехи химии.* 1958. Т. 27. С. 107.
183. Renugopalakrishnan V., Wyssbrod H. R., Walter R., Druyan R.//*J. chim. phys.* 1982. V. 77. P. 1362.
184. Миняев Р. М., Минкин В. И., Захаров И. И., Садеков И. Д.//*Теорет. и эксперим. химия.* 1973. Т. 9. С. 816.
185. Renugopalakrishnan V., Walter R.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1984. V. 106. P. 3413.
186. Andersen J. E., Henriksen L.//*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985. P. 1397.
187. Kessler H., Rundel W.//*Chem. Ber.* 1968. B. 101. S. 3350.
188. Sladky F., Bildstein B., Rieker C. et al.//*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985. P. 1800.
189. Sindlar K., Exner O.//*Coll. Czech. Chem. Commun.* 1972. V. 37. P. 2734.
190. Вульфсон С. Г., Сорокина Л. А., Катаева Л. М., Верещагин А. Н.//*Докл. АН СССР.* 1974. Т. 216. С. 837.
191. Pappalardo G., Irigolic K. J., Grigsby R. A.//*J. Organomet. Chem.* 1977. V. 133. P. 311.
192. Винокурова Р. И., Сорокина Л. А., Пацановский И. И. и др.//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1979. С. 1024.
193. Colonna F. P., Distefano G., Galasso V. et al.//*J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* 1981. P. 281.
194. Сорокина Л. А., Подковырина Н. С., Катаева Л. М.//*Журн. физ. химии.* 1974. Т. 48. С. 1020.
195. Катаева Л. М., Шагидуллин Р. Р., Олифиренко И. В. и др.//*Журн. прикл. спектроскопии.* 1982. Т. 36. С. 954.
196. Green W. H., Harvey A. B.//*J. Chem. Phys.* 1968. V. 49. P. 3586.
197. Clark E. R., Mas-Al-Turaini//*J. Organomet. Chem.* 1977. V. 134. P. 181.
198. Hamada K., Morishita H.//*Spectrosc. Lett.* 1980. V. 13. P. 185.
199. Frankiss S. G.//*J. Mol. Struct.* 1969. V. 3. P. 89.
200. Allum K. G., Greighton J. A., Green J. S. et al.//*Spectrochim. acta. A.* 1968. V. 24. P. 927.
201. Боголюбов Г. М., Шлык Ю. Н.//*Журн. общ. химии.* 1969. Т. 39. С. 1759.
202. Винокурова Р. И., Сорокина Л. А., Олифиренко И. В. и др.//*Там же.* 1983. Т. 53. С. 599.
203. McFerlane W.//*J. Chem. Soc. A.* 1969. P. 670.
204. Gombler W.//*J. Magn. Res.* 1983. V. 53. P. 69.
205. Калябин Г. А., Кушнарев Д. Ф., Катаева Л. М. и др.//*Журн. орган. химии.* 1978. Т. 14. С. 2478.
206. Сорокина Л. А., Чеботарь Т. И., Катаева Л. М.//*Журн. физ. химии.* 1976. Т. 50. С. 775.
207. Винокурова Р. И., Катаева Л. М., Сорокина Л. А. и др. 1979. Деп. в ОНТИТЭХИМ. Черкассы, № 2741-70.
208. Винокурова Р. И. Дис. ... канд. хим. наук. Казань: Казань. ун-т. 1979.
209. Böhm M. C., Eckert-Marsik M., Gleiter R. et al.//*Chem. Ber.* 1981. B. 114. S. 2300.
210. Olifirenko I. V., Romm I. P., Guryanova E. N. et al.//*J. Organomet. Chem.* 1984. V. 265. P. 27.
211. Розанцев Э. Г., Шолле В. Д. Органическая химия свободных радикалов. М.: Химия, 1979.
212. Martens J., Praefcke K.//*J. Organomet. Chem.* 1980. V. 198. P. 321.
213. Schmidt U., Muller A., Markau K.//*Chem. Ber.* 1964. B. 97. S. 405.
214. Windle J. J., Wiersma A. K., Tappel A. L.//*J. Chem. Phys.* 1964. V. 41. P. 1996.
215. Chu J. U. C., Marsh D. C., Gunter W. H. H.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1975. V. 97. P. 4905.
216. Bergman J., Eklund N., Ericson T. E., Lind J.//*Acta Chem. Scand. A.* 1978. V. 32. P. 455.

217. *Franzi R., Geoffroy M.*//*J. Organomet. Chem.* 1981. V. 218. P. 321.
218. *Cross R. J., Millington D.*//*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975. P. 455.
219. *Brown D. H., Cross R. J., Millington D.*//*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977. P. 159.
220. Ганюшин Л. А., Гурьянова Е. Н., Ромм И. П., Лобанова Л. А.//*Журн. общ. химии.* 1979. Т. 49. С. 2090.
221. Гурьянова Е. Н., Ромм И. П., Ганюшин Л. А. и др.//*Докл. АН СССР.* 1979. Т. 248. С. 108.
222. Вязгина А. А., Ромм И. П., Гурьянова Е. Н. и др.//*Журн. общ. химии.* 1983. Т. 53. С. 1368.
223. Ромм И. П., Вязгина А. А., Троицкий В. В. и др.//*Журн. физ. химии.* 1985. Т. 59. С. 121.
224. Вязгина А. А., Ромм И. П., Гурьянова Е. Н. и др.//*Докл. АН СССР.* 1984. Т. 278. С. 649.
225. Ромм И. П., Олифиренко И. В., Гурьянова Е. Н. и др.//*Журн. общ. химии.* 1983. Т. 53. С. 477.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова, Москва