

УДК 541.138:541.49:547.13

ЭЛЕКТРОХИМИЯ СЭНДВИЧЕВЫХ И КЛИНОСЭНДВИЧЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Спрелец В. В.

Обобщены и систематизированы результаты электрохимического исследования гомо- и гетеролигандных сэндвичевых, а также клиносэндвичевых *бис*-циклопентадиенильных комплексов переходных металлов. Показано существование линейного соотношения между редокс-потенциалами этих комплексов и газофазными потенциалами ионизации соответствующих металлов и их ионов. Рассмотрены электрохимические реакции, катализируемые сэндвичевыми и клиносэндвичевыми комплексами, и возможности электросинтеза указанных комплексов и металлокомплексных катализаторов на их основе.

Библиография — 164 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	496
II. Электрохимические реакции сэндвичевых комплексов	497
III. Электрохимическое поведение клиносэндвичевых <i>бис</i> -циклопентадиенильных комплексов	509
IV. Электросинтез сэндвичевых и клиносэндвичевых комплексов переходных металлов и металлокомплексных катализаторов на их основе	515

I. ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические исследования сэндвичевых комплексов (СК) переходных металлов стали развиваться вскоре после синтеза в 1951 г. ферроцена [1]. За прошедший период электрохимическими методами было изучено большое число СК. Применение полярографии, циклической вольтамперометрии и других методов позволяет получить важную информацию об окислительно-восстановительных свойствах этих соединений в конденсированной фазе, т. е. о реакционной способности СК в окислительно-восстановительных реакциях. Эта информация чрезвычайно важна для правильного понимания механизма многих реакций с участием СК, выбора оптимальных условий их синтеза и электросинтеза, а также для решения важных структурных проблем химии рассматриваемого обширного класса комплексов. Кроме того, электрохимические методы дают ценные сведения о распределении электронной плотности в молекулах и об относительном расположении верхних заполненных (ВЗМО) и нижних свободных (НСМО) молекулярных орбиталей.

С момента выхода последних обзоров [2, 3] по электрохимии СК прошло более 10 лет, а систематизированного рассмотрения клиносэндвичевых комплексов (КК) типа Cr_2ML_n (Cr — циклопентадиенил, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) до настоящего времени не проводилось. В последние годы существенно возросло число работ по электрохимическому изучению СК и КК. Отдельные работы в этой области упоминаются в обзорах [4, 5] и монографиях [6–8].

Автор видел свою задачу не столько в том, чтобы привести как можно больше фактического материала, сколько в обнаружении основных закономерностей изменения окислительно-восстановительных свойств СК и КК в зависимости от природы металла и его формальной степени окисления, в нахождении общего для СК и КК параметра, определяющего реакционную способность этих комплексов в окислительно-восстановительных реакциях. В ряде случаев рассмотрены также свойства

первичных продуктов электрохимических превращений СК и КК. В обзор не включены работы, рассмотренные в [2, 3], за исключением тех случаев, когда они были подвергнуты повторному, более корректному анализу.

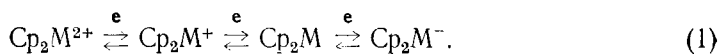
II. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ СЭНДВИЧЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ

Сэндвичевые комплексы — это класс металлоорганических соединений, в которых атом металла расположен между двумя плоско-параллельными (или приблизительно параллельными) ароматическими π -лигандами типа $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^-$, $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$, $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7^+$, $\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8^{2-}$ и т. д. Связь между металлом и лигандами осуществляется за счет перекрывания d -орбиталей металла с π -орбиталями лиганда. Характерной особенностью СК является то, что атом металла в них окружен двумя объемными лигандами и его прямой контакт с молекулами растворителя затруднен. Последнее препятствует проявлению эффектов специфической сольватации. В результате эффекты сольватации при редокс-переходах СК определяются в основном электростатической составляющей, величина которой примерно одинакова для равнозарядных изоструктурных комплексов [7, 9, 10]. Это позволяет изучать и сравнивать реакции электронного переноса в ряду СК в различных растворителях. Реакции переноса чаще всего не осложнены химическими реакциями электрогенерируемых частиц с молекулами растворителя.

Как показывает квантовохимическое рассмотрение СК [11–13], основной вклад их ВЗМО и НСМО, на которых локализуются изменения электронной плотности в результате протекания окислительно-восстановительных реакций (редокс-орбитали), вносят атомные орбитали (АО) металла. Поэтому для СК характерны реакции, протекающие с изменением формальной степени окисления металла.

1. Металлоцены

Для большинства соединений этого класса характерны обратимые одноэлектронные превращения по схеме:



Перенос электрона в этих системах носит внешнесферный характер [2, 3], а обратимость электродных реакций большинства металлоценов позволяет предположить, что при переходе от окисленной формы к нейтральной и далее к восстановленной не происходит существенных изменений координационной сферы и геометрии комплексов, по крайней мере за время электрохимических измерений.

В зависимости от природы металла и растворителя возможность электрохимического генерирования членов редокс-ряда (1) и их устойчивость, особенно устойчивость Cr_2M^{2+} и Cr_2M^- , существенно изменяются. Лишь в последние годы, благодаря использованию чрезвычайно стабильных в анодной и катодной областях потенциалов растворителей, в которых устойчивы наиболее реакционноспособные члены редокс-ряда (1), удалось идентифицировать большинство принципиально возможных продуктов редокс-реакций металлоценов. Рассмотрим электрохимическое поведение металлоценов, принадлежащих разным группам периодической системы.

Элементы IVБ группы устойчивых металлоценов с плоско-параллельным расположением колец не образуют [14, 15].

Из металлоценов VB группы хорошо изучен лишь ванадоцен. Методами полярографии и циклической вольтамперометрии на Hg- и Pt-электродах показано [16–18], что в среде ТГФ Cr_2V претерпевает одноэлектронное обратимое восстановление с образованием метастабильного аниона Cr_2V^- и одноэлектронное обратимое окисление с образованием катиона Cr_2V^+ . Дальнейшее окисление Cr_2V^+ в дикатион Cr_2V^{2+}

протекает необратимо, что, по мнению авторов [16, 17], связано с переходом на стадии генерирования Cr_2V^{2+} от плоско-параллельной к клиноэсдвигеваемой структуре (ЕС-процесс, где E и C соответственно электрохимическая и химическая стадии) за счет взаимодействия с молекулами растворителя или другими подходящими лигандами.

Электрохимическое поведение аналогов ванадоцена — Cr_2Nb и Cr_2Ta — не изучалось из-за их метастабильности [19, 20].

Электрохимия металлоценов VIВ группы подробно изучена на примере Cr_2Cr . Методом циклической вольтамперометрии на Pt-электроде показано [16, 17], что в среде ТГФ и MeCN хромоцен обратимо с переносом одного электрона восстанавливается до аниона Cr_2Cr^- . Препаративный электролиз при потенциалах предельного тока восстановления Cr_2Cr не позволяет, однако, получить и охарактеризовать анион Cr_2Cr^- в растворе, что обусловлено низкой стабильностью последнего. Показано также, что хромоцен может претерпевать обратимое одноэлектронное окисление до нестабильного катиона Cr_2Cr^+ [16, 17, 21].

Методом циклической вольтамперометрии путем двухэлектронного восстановления соответствующих металлоцендихлоридов было осуществлено генерирование и идентификация молибденоцена и вольфрамоцена, обладающих низкой стабильностью (время жизни $\sim 10^{-2}$ с) [22, 23]. Потенциалы редокс-пар $\text{Cr}_2\text{Mo}^0/\text{Cr}_2\text{Mo}^+$ и $\text{Cr}_2\text{W}^0/\text{Cr}_2\text{W}^+$ равны соответственно $-1,25$ и $-1,48$ В¹. Это наиболее легко окисляющиеся металлоцены из всех известных. Если принять для редокс-пары $\text{Cr}_2\text{Cr}^0/\text{Cr}_2\text{Cr}^+$ $E^0 = -0,68$ В [16], можно сделать вывод, что в рамках одной подгруппы периодической системы увеличение атомного номера металла облегчает отрыв электрона от соответствующего металлоцена, а не наоборот, как предполагалось ранее в обзоре [2].

Из бис-циклопентадиенильных комплексов металлов VIВ группы в настоящее время известно лишь соединение марганца, однако манганоцен нельзя отнести к металлоценам из-за его ионного характера [24]. Описан [25] замещенный аналог этого соединения — $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mn}$, в котором связь металл—кольцо ковалентна, и которое обладает металлоценовой структурой. Методом циклической вольтамперометрии на Pt-электроде показано [25], что в среде MeCN перметилманганоцен восстанавливается с переносом одного электрона до аниона $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mn}^-$ и окисляется до катиона $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mn}^+$. Оба процесса электрохимически обратимы, однако о стабильности продуктов не сообщается.

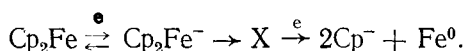
Рениецен, подобно молибденоцену и вольфрамоцену, относится к числу малостабильных металлоценов. Эти металлоцены образуются при фотолизе соответствующих гидридов Cr_2MH в низкотемпературных матрицах и их эсдвигеваемая структура доказана ИК-спектроскопически [26–28]. Рениецен можно генерировать методом циклической вольтамперометрии на Hg-электрод в среде ТГФ путем двухэлектронного восстановления димера $\text{Cr}_2\text{Re} - \text{ReCr}_2$ с последующим окислением образующегося при этом аниона $[\text{CrRe}(\eta^3-\text{C}_5\text{H}_5)]^-$ [29]. Для редокс-пары $\text{Cr}_2\text{Re}^0/\text{Cr}_2\text{Re}^+$ $E^0 = -1,06$ В.

Наиболее изученным представителем металлоценов VIВ группы безусловно является ферроцен — первый из синтезированных металлоценов. Редокс-пара $\text{Cr}_2\text{Fe}^0/\text{Cr}_2\text{Fe}^+$ — одна из наиболее высокообратимых систем. Ее изучению посвящено большое число работ [2, 3]. В последние годы с использованием растворителей, стабильных при высоких катодных и анодных потенциалах, удалось показать, что ферроцен способен окисляться до дикатиона и восстанавливаться до аниона. В расплавах $\text{AlCl}_3/1$ -бутилпиридинийхлорид (мольное соотношение 1:1) катион $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Fe}^+$ на стеклоуглеродном электроде подвергается обратимому одноэлектронному окислению до стабильного дикатиона $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Fe}^{2+}$, охарактеризованного УФ-спектрами [30]. Электрохимическое поведение катиона феррициния и его перметильного замещенного аналога изучалось также в жидком диоксиде серы [31]. Методом циклической

¹ Все потенциалы в обзоре приведены относительно водного насыщенного каломельного электрода.

вольтамперометрии на Pt-электроде показано, что обратимое одноэлектронное окисление Cr_2Fe^+ приводит к образованию нестабильного дикатиона $\text{Cr}_2\text{Fe}^{2+}$, продукты разложения которого частично блокируют электрод. В результате обратимого одноэлектронного окисления декаметилзамещенного аналога в этих условиях образуется высокоспиновый дикатион $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Fe}^{2+}$ (магнитный момент $\mu = 2,73$ М. Б.), который устойчив при -30°C .

Высокая степень очистки растворителя и проведение электрохимических измерений в области температур от -45 до -30°C позволили [32, 33] наблюдать в среде ДМФА или диметоксиэтана на Pt- и стеклоуглеродном электродах обратимое восстановление ферроцена до малостабильного аниона Cr_2Fe^- . Показано также, что увеличение температуры приводит к протеканию двухэлектронного процесса восстановления ферроцена по ECE-механизму через промежуточное образование неидентифицированного интермедиата X [32]:



С целью выяснения природы X было изучено электровосстановление замещенных ферроценов в среде ДМФА и ТГФ в атмосфере CO [34]. Удалось идентифицировать устойчивый анион $\text{CrFe}(\text{CO})_2^-$, который взаимодействует с MeI, образуя $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{Me}$, либо окисляется на Pt-электрод до радикала $\text{CrFe}(\text{CO})_2^\cdot$, быстро димеризующегося в комплекс $[\text{CrFe}(\text{CO})_2]_2$ со связью Fe—Fe. На основании этих данных был сделан вывод, что промежуточный интермедиат X представляет собой смесь $\text{CrFe}^+ + \text{Cr}^-$.

Отмечено [33], что формальная константа скорости гетерогенного переноса электрона на молекулу ферроцена ($k_e \approx 10^{-3}$ см/с) значительно ниже аналогичной константы для пары $\text{Cr}_2\text{Fe}^0/\text{Cr}_2\text{Fe}^+$ ($k_e > 10^{-1}$ см/с). По мнению авторов [33] это различие обусловлено увеличением внутренней энергии реорганизации при образовании Cr_2Fe^- за счет перехода одного из Cr-колец из плоской η^5 -конформации в неплоскую η^4 -конформацию, что позволяет сохранить наиболее энергетически выгодную 18-электронную конфигурацию атома металла в анионе. Следует отметить, что это не единственное возможное объяснение причины уменьшения величины k_e при переходе от редокс-системы $\text{Cr}_2\text{Fe}^0/\text{Cr}_2\text{Fe}^+$ к $\text{Cr}_2\text{Fe}^0/\text{Cr}_2\text{Fe}^-$. При восстановлении ферроцена, в отличие от его окисления, электрон переносится на разрыхляющую МО, что безусловно должно приводить к увеличению энергии активации процесса, а следовательно, и к уменьшению k_e .

Методом циклической вольтамперометрии изучена кинетика гетерогенного переноса электрона с участием замещенных ферроценов и иона Cr_2Co^+ в среде MeCN на границе раздела полупроводник (*p*-InP)/электролит [35]. Этот полупроводник характеризуется наличием запрещенной зоны, а также областью потенциалов, на границах которой в результате электродных реакций с участием материала электрода изменяется состав оксидных слоев. Для алкилзамещенных ферроценов, потенциал редокс-перехода которых $\text{Cr}_2^*\text{M}^0/\text{Cr}_2^*\text{M}^+$ (Cr^* — замещенный циклопентадиенил) лежит внутри этой области, характерны обратимые электродные реакции, тогда как для ацилзамещенного ферроцена и Cr_2Co^+ , потенциалы E^0 которых соответствуют границам этой области или находятся за ее пределами, характерны необратимые электродные реакции. Более того, для комплексов первого типа (с E^0 , лежащими внутри запрещенной зоны) при выходе потенциала изменения направления поляризации электрода за пределы зоны также становятся характерными необратимые электродные превращения.

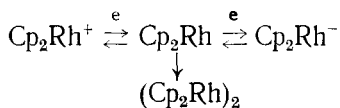
Электрохимическое поведение более тяжелых аналогов ферроцена — рутеноцена и осмоцена — имеет ряд особенностей. На Pt-электрод в среде MeCN рутеноцен подвергается необратимому двухэлектронному окислению, образуя, вероятно, дикатион [2, 3]. В этих же условиях перметилированный рутеноцен обратимо окисляется до стабильного

катиона, охарактеризованного спектрами ЭПР (электронная конфигурация $e_{2g}^3 a_{1g}^2$), однако его дальнейшее окисление является необратимым [36]. Ступенчатое и обратимое на каждой стадии двухэлектронное окисление Cr_2Ru удалось наблюдать методом циклической вольтамперометрии в расплаве AlCl_3 /1-бутилпиридинийхлорид (молярное соотношение больше 1) на стеклоуглеродном электроде [37].

Окисление осмоцена характеризуется ступенчатым и необратимым на каждой из стадий отрывом двух электронов [2, 3]. Препаративное одноэлектронное окисление Cr_2Os приводит к образованию катиона, выделенного в виде соли $\text{Cr}_2\text{Os}^+\text{BF}_4^-$ [2]. Различие в электрохимическом поведении ферроцена, рутеноцена и осмоцена, по мнению авторов [30], связано с тем, что с увеличением атомного номера металла стабильность полузаполненной d^5 -электронной конфигурации однозарядного катиона уменьшается и предпочтительным становится образование двухзарядных катионов. Следует отметить также, что изучение редокс-реакций Cr_2Ru и Cr_2Os следует проводить на твердых электродах, так как на ртути эти реакции осложнены образованием соответствующих ртуть-органических соединений $(\text{Cr}_2\text{M})_2\text{Hg}$ [2, 3].

Изоэлектронным аналогом ферроцена является катион кобальтицина, который образуется в результате обратимого одноэлектронного окисления кобальтоцена [2, 3, 38, 39]. Кобальтоцен может также подвергаться обратимому одноэлектронному восстановлению до аниона Cr_2Co^- [38–41]. В водных растворах Cr_2Co^- устойчив в щелочной среде ($\text{pH} > 8$), а в кислой среде он протонируется по лиганду с образованием циклопентадиен(циклопентадиенил)кобальта, который в свою очередь при $\text{pH} < 4$ химически окисляется протонами среды с выделением H_2 и образованием Cr_2Co^+ [39]. Предполагают, что в кислых средах ионы $(\text{C}_5\text{H}_4\text{COOR})_2\text{Co}^+$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) могут подвергаться электровосстановлению по заместителю с образованием соответствующих альдегидных и спиртовых производных. В неводных средах электрогенерируемый Cr_2Co^- протонируется фенолами по лиганду с образованием $\text{CrCo}(\pi\text{-C}_5\text{H}_6)$, но без образования гидрида [41].

Изучено также электрохимическое поведение более тяжелого аналога кобальтоцена — родиецена [42]. Методами полярографии и циклической вольтамперометрии на Hg- и Pt-электродах показано, что в среде MeCN катион Cr_2Rh^+ восстанавливается по схеме



Промежуточно образующийся родиецен в условиях препаративного электролиза неустойчив и подвергается димеризации. Необратимое электроокисление димера сопровождается регенерацией катиона Cr_2Rh^+ . Надежных данных по редокс-реакциям иридиецена и его ионов нет.

Последним по положению металла в периодической таблице среди изученных соединений класса металлоценов является никелоцен, который восстанавливается наиболее легко среди всех известных металлоценов [16, 17]. Однако механизм этого процесса достаточно сложен. В условиях препаративного электровосстановления Cr_2Ni образует ряд продуктов, один из которых удалось идентифицировать как $\text{CrNi}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_7)$ [17]. При пониженной температуре (-58°C) в среде ДМФА никелоцен претерпевает одноэлектронное восстановление до стабильного в этих условиях аниона Cr_2Ni^- , причем электродная реакция характеризуется медленной стадией переноса заряда. По мнению авторов [17], это связано с тем, что перенос электрона сопровождается изменением сольватной оболочки и/или изменением структуры комплекса (переход к искаженной сэндвичевой структуре²). Электрогенерируемый Cr_2Ni^- реагирует с монооксидом углерода [43] по СЕС-меха-

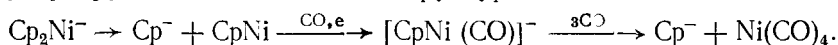
² «Slipped sandwich structure».

Классификация экспериментально зарегистрированных металлоценов и их ионов по электронной конфигурации металла в Cr_2M

d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9
V^+	V Cr^+ Mo^+ W^+	V^- Cr Mo W $\text{Mn}^+ *$ Re^+ Fe^{2+} Ru^{2+}	Cr^- Mn^* Re Fe^+ Ru^+	$\text{Mn}^- *$ Fe Ru Co^+ Rh^+ Ni^{2+}	Fe^- Co Rh Ni^+	Co^- Rh^- Ni	Ni^-

* Приведены данные для $(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Mn}$.

лизму с разрушением сэндвичевой структуры:



Помимо восстановления изучены также процессы электроокисления никелоцена, которые протекают электрохимически обратимо. Так, одно-электронное окисление Cr_2Ni в среде ТГФ, ДМФА и MeCN на Pt-электроде [16, 17] и в расплавах AlCl_3 /1-бутилпиридинийхлорид на стеклоуглеродном электроде [44] приводит к образованию катиона Cr_2Ni^+ . Дальнейшее окисление Cr_2Ni^+ в MeCN на Pt-электроде [45] и в упомянутом выше расплаве [44] также протекает обратимо и завершается образованием дикатиона $\text{Cr}_2\text{Ni}^{2+}$, охарактеризованного УФ-спектром [44]. Этот дикатион чрезвычайно легко реагирует с нуклеофилами.

Таким образом, накоплен обширный экспериментальный материал по редокс-реакциям металлоценов. Наряду с известными ранее редокс-переходами $\text{Cr}_2\text{M}^0/\text{Cr}_2\text{M}^+$ для ряда металлоценов показана возможность осуществления редокс-переходов $\text{Cr}_2\text{M}^0/\text{Cr}_2\text{M}^-$ и $\text{Cr}_2\text{M}^+/\text{Cr}_2\text{M}^{2+}$. Экспериментально установленные формы металлоценов представлены в таблице.

В более ранних работах [8, 16] подобная таблица напоминала по своему виду перевернутый треугольник, высота которого определялась количеством известных металлоценов или их ионов с электронной конфигурацией d^6 , что связано с высокой стабильностью этих 18-электронных комплексов. В настоящее время, благодаря интенсивному исследованию метастабильных металлоценов ранних переходных металлов и высокореакционных ионов Cr_2M^- и Cr_2M^{2+} , вид таблицы существенно изменился.

2. Гомо- и гетеролигандные сэндвичевые комплексы с другими π -лигандами

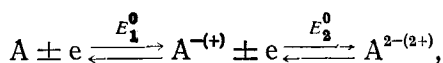
Для всех гомо- и гетеролигандных СК, как и для металлоценов, также характерны редокс-реакции, протекающие с изменением формальной степени окисления металла [2, 5, 8, 46].

бис-(Арен)металлы. Металл в этих нейтральных комплексах формально является нульвалентным, поэтому для них характерны редокс-переходы $(\text{Arene})_2\text{M}^0/(\text{Arene})_2\text{M}^+$. Примерами таких систем являются $(\text{Arene})_2\text{Cr}$ (где $\text{Arene} = \text{C}_6\text{H}_6$, C_6Me_6 , $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5$ и др.) [2, 47, 48] и $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Mo}$ [2].

Изучено также электрохимическое поведение катионных комплексов $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Fe}^{2+}$, $(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Fe}^{2+}$ [49], $(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}^{2+}$ [50] и $(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Co}^{2+}$ [51]. Методами полярографии и циклической вольтамперометрии на Hg- и стеклоуглеродном электродах в протонодонорных и апротонных средах показано, что все эти комплексы претерпевают постадийное и обратимое на каждой из стадий электровосстановление по схеме



На примере $(C_6Me_6)Ru^{2+}$ показано [50], что замена CH_2Cl_2 на более сильно координирующий $MeCN$ приводит к более значительному изменению относительной энергии сольватации (E_s) при переходе $(Arene)_2Ru^{2+}/(Arene)_2Ru^+$, в результате чего электровосстановление дикатиона до нейтрального комплекса осуществляется в одну двух-электронную стадию. Интересно, что восстановление $(C_6Me_6)Ru^{2+}$ описывается EEC -схемой, где химическая стадия представляет собой переход от $(\eta^6-Arene)_2Ru$ к $(\eta^6-Arene)Ru(\eta^4-Arene)$. Здесь уместно также затронуть фундаментальную проблему окислительно-восстановительных реакций — проблему последовательного или постадийного переноса двух электронов. Если представить такую окислительно-восстановительную реакцию в виде схемы

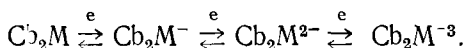


то становится понятным, что величина $\Delta E^0 = E_1^0 - E_2^0$ отражает изменение газофазного потенциала ионизации (I_D) при переходе от A к A^+ (для окисления) или изменение электронного сродства при переходе от A к A^- (для восстановления) и, кроме того, изменение ΔE_s при переходе от $A^+(A^-)$ к $A^{2+}(A^{2-})$. Существенно меньшая величина ΔE^0 по сравнению с ΔI_D обусловлена большей энергией сольватации A^{2+} и A^{2-} по сравнению с A^+ и A^- . В результате сольватационные эффекты могут привести к переходу постадийного механизма ($1e^- + 1e^-$) в кажущийся одностадийный механизм ($2e^-$), как это имеет место в рассмотренном выше случае [50]. Истинный же двухэлектронный перенос, обусловленный тем, что перенос второго электрона энергетически более выгоден, чем перенос первого электрона, наблюдается лишь тогда, когда перенос первого электрона сопровождается структурными изменениями СК (ECE -процесс). Обычно основной вклад в ВЗМО и НСМО сэндвичевых комплексов вносят АО металла, вследствие чего ВЗМО и НСМО имеют d -характер. Это приводит к относительно слабому электронному влиянию заместителей в π -лигандах на величины E_1^0 и E_2^0 [52]. Например, для редокс-пар $(C_6H_{6-x}Me_x)Cr(CO)_3^0/(C_6H_{6-x}Me_x)Cr(CO)_3^-$ при переходе от $x=0$ к $x=6$ E^0 изменяется только на $\sim 0,2$ В [53, 54]. Поэтому трудно ожидать, что введение заместителей в π -лиганд может вызвать переход $1e^- + 1e^- \rightarrow 2e^-$. Явные обратимые двухэлектронные процессы (в электрохимии признаком их протекания может служить разность между потенциалами катодного и анодного пиков на циклических вольтамперограммах, равная 30 мВ) наблюдаются лишь для некоторых СК и полусэндвичевых комплексов. В качестве примера можно привести восстановление $(Arene)Cr(CO)_3$ [54], где реализация $2e^-$ -механизма является следствием $\eta^6 \rightarrow \eta^4$ -гаптоизомеризации аренового лиганда на стадии анион-радикала. Аналогичный $2e^-$ -процесс, сопровождающийся изменением гапто-связывания лиганда, характерен и для восстановления $Sr(\eta^6-C_6Me_6)Ir^{2+}$ [55]. Во всех этих случаях структурные изменения, происходящие на стадии образования продукта одноэлектронного восстановления, приводят к частицам, которые восстанавливаются легче исходных комплексов.

Редокс-пары $(Arene)_2Cr^0/(Arene)_2Cr^+$ наряду с ферроценом [56] рекомендованы ИЮПАК в качестве внутренних стандартов и «пилотных» ионов для сопоставления значений $E_{1/2}$, измеренных в различных растворителях. Большой радиус и сферичность молекулы, растворимость обеих редокс-форм, высокая обратимость редокс-реакции, практически полное отсутствие эффектов специфической сольватации вследствие экранирования металла объемными лигандами и незначительное изменение электростатической составляющей ΔE_s при переходе от одного растворителя к другому (вследствие низкого поверхностного заряда комплексов) делают системы $(Arene)_2Cr^0/(Arene)_2Cr^+$, наряду с гетерополианионами [57] и *трис*-дипиридилными комплексами переходных металлов [58], более перспективными в качестве стандартных редокс-систем, чем металлоцены [10].

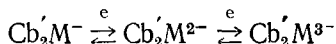
Имеются сведения о возможности адсорбции $(Agene)_2Cr^+$ на Hg-электрод в водной среде [59]. Предполагают, что адсорбция обусловлена положительным зарядом комплекса, эффектом «выжимания», наличием неспаренного электрона, π -электронным взаимодействием катиона с электродом и влиянием аниона фона.

Металлокарбораны. В этих комплексах, как и в других СК, переходный металл связан с дикарболлильными лигандами по π -типу [60, 61]. Исследование электрохимического поведения (постоянно- и переменноточковая полярография, циклическая вольтамперометрия, препаративный электролиз) дикарболлильных комплексов железа [60], кобальта [38, 60], родия [42], никеля [38, 60], палладия [62], меди [62] и золота [62] в апротонных средах показало, что в отличие от Cr-лиганда дикарболлильный лиганд $(Cb=\eta^6-(3)-1,2-C_2B_8H_{14})$ стабилизирует металл как в высшем, так и в низшем состояниях окисления. Общую схему редокс-превращений этих комплексов можно представить в следующем виде:



Единственным исключением в ряду дикарболлильных комплексов является дикарболлид платины, который, как показано методом циклической вольтамперометрии в среде ДМСО и ДМФА, подвергается обратимому двухэлектронному переходу Cb_2Pt^0/Cb_2Pt^{2-} с последующим квазиобратимым переходом Cb_2Pt^{2-}/Cb_2Pt^{3-} при более катодных потенциалах [63]. Двухэлектродный характер электродного процесса Cb_2Pt^0/Cb_2Pt^{2-} , вероятно, связан с переносом первого электрона на разрыхляющую НСМО и, возможно, с сольватационными эффектами сильно координирующих растворителей, в которых проводили измерения.

Синтезированы и электрохимически охарактеризованы комплексы Ti, V, Cr, а также Mn, Fe и Co с другим дикарболлильным лигандом $Cb'=\eta^6-(4)-1,6-C_2B_{10}H_{12}$ [64, 65]. Для них также характерны обратимые редокс-переходы

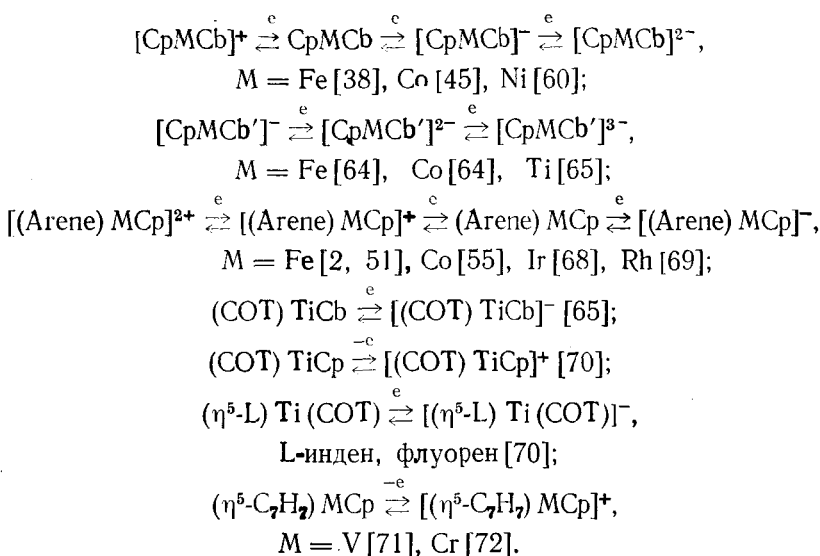


Металлокарбораны также можно рекомендовать в качестве стандартных редокс-систем, хотя они и менее доступны.

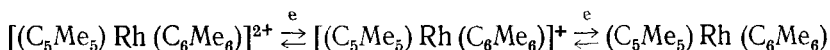
Другие гомолигандные сэндвичевые комплексы. Методами вольтамперометрии и кулонометрии на Pt-электроде показано, что в среде ТГФ и CH_2Cl_2 *бис*-(азаборалинил)металлы $[\eta^5-C_3H_5B(Me)NR]_2M$ ($R=H, Et, Bu, SiMe_3$; $M=Co, Fe$) претерпевают обратимое одноэлектронное окисление до соответствующих катионов, стабильность которых зависит от природы R и M [66].

бис-(Циклооктатетраен)уран $(COT)_2U$ в среде ТГФ, MeCN, C_6H_5CN и CH_2Cl_2 на Hg-, Pt- и стеклоглеродном электродах при температурах ниже $10^\circ C$ окисляется в одну обратимую двухэлектронную стадию до дикатиона по ECE-механизму, согласно которому перенос первого электрона приводит к образованию нестабильного катиона $(COT)_2U^+$, претерпевающего быстрые структурные и/или сольватационные изменения с образованием нового более легко окисляющегося катиона [67]. При повышении температуры или уменьшении скорости развертки потенциала электрогенерируемый дикатион реагирует с исходным «ураноценом», образуя димерный дикатион $(COT)_4U_2^{2+}$, который способен к необратимому одноэлектронному окислению с отщеплением циклооктатетраена и образованием $(COT)_3U_2^{3+}$.

Смешаннолигандные сэндвичевые комплексы. Гетеролигандные СК по электрохимическим свойствам аналогичны своим гомолигандным аналогам. Для них также характерны обратимые одноэлектронные реакции, протекающие с изменением формальной степени окисления металла. Методами полярографии, циклической вольтамперометрии и препаративного электролиза в неводных, главным образом, средах установлена возможность редокс-переходов

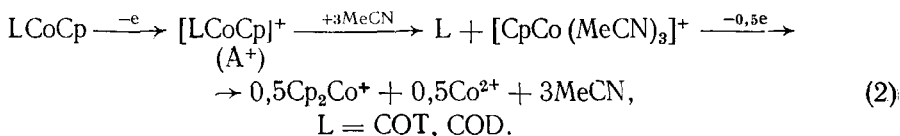


Изучение электросинтеза η^4 -ареновых комплексов металлов электро-восстановлением соответствующих η^6 -ареновых комплексов, а также электрохимическое исследование $\eta^6 \rightleftharpoons \eta^4$ -гапто-изомеризации — предпо-лагаемой ключевой стадии реакций каталитического гидрирования аре-нов [73], замещения лигандов [74] и изомеризации комплексов [75] — методом полярографии, циклической вольтамперометрии и препаратив-ного электролиза показало [55], что в неводных средах (CH_2Cl_2 , MeCN , ДМФА и др.) комплекс $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\text{C}_6\text{Me}_6)]^{2+}$ при $\text{M}=\text{Rh}$ восстанавли-вается в две одноэлектронные стадии, а при $\text{M}=\text{Ir}$ — в одну двухэлект-ронную стадию до соответствующих нейтральных комплексов, которые по данным ПМР представляют собой соединения строения $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M} \cdot (\eta^4\text{-C}_6\text{Me}_6)$. Предполагают, что приводящая к термодинамической ста-бильности этих комплексов $\eta^6 \rightarrow \eta^4$ -гапто-изомеризация ($k \approx 10^3 \text{ с}^{-1}$; энер-гия стабилизации $\sim 38 \text{ кДж/моль}$) происходит на стадии переноса вто-рого электрона и сопровождается переходом от малостабильного 20-электронного к стабильному 18-электронному комплексу. $\eta^6 \rightleftharpoons \eta^4$ -Гап-то-изомеризация облегчается при переходе от 3d-металлов к 4d- и 5d-металлам. На примере редокс-переходов



показано, что увеличение донорного числа растворителя по Гутману от 0 до 30 снижает $\Delta E^0 = E^{2+}/E^+ - E^+/E^0$ от 0,37 до 0,09 В за счет большего влияния эффектов сольватации на величину E^{2+}/E^+ и практически не влияет на кинетику гапто-изомеризации.

В работе [76] электрохимически изучено окислительное расщепле-ние полиолефиновых СК кобальта — $(\text{COT})\text{CoCr}$ и $(\text{COD})\text{CoCr}$ (где COD — циклооктадиен) в среде сильно (MeCN) и слабо (CH_2Cl_2) коор-динирующих растворителей. В MeCN эти комплексы претерпевают не-обратимое электроокисление, сопровождающееся расщеплением связи полиолефин—металл, которое можно описать схемой



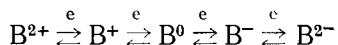
В то же время в CH_2Cl_2 перенос первого электрона является обратимым, а катион A^+ более стабилен (он охарактеризован спектром ЭПР на при-мере соединения с $\text{L}=\text{COD}$), хотя и претерпевает дальнейшее превра-щение, согласно (2). Обсуждается возможность изомеризации $1,5\text{-COT} \rightleftharpoons 1,3\text{-COT}$ в катионе A^+ .

С целью изучения возможности электрохимического осуществления принципиально возможной реакции отрыва гидрид-иона от $[\text{CrM}(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]^+$ (где $\text{M}=\text{Fe}, \text{Ru}$; $\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8$ — η^6 -циклогептатриен) с превращением их в $[\text{CrM}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]^{2+}$ методом циклической вольтамперометрии в среде MeCN изучено электроокисление $[\text{CrM}(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]^+$ [77]. Несмотря на то, что электроокисление действительно направлено по координированному циклогептатриену с превращением его в $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7^+$, пассивация электрода продуктами разложения комплексов препятствует препаративному электросинтезу $[\text{CrM}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]^{2+}$. Отмечено также, что при $E < -1$ В комплексы $[\text{CrM}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]^{2+}$ претерпевают направленное по металлу одноэлектронное восстановление, которое однако является электрохимически необратимым.

В работе [78] изучены редокс-свойства моно- и дифосаферроценов в среде CH_2Cl_2 , $\text{H}_2\text{COSOCHMe}$, MeCN , ДМФА и других неводных растворителей. Подобно ферроцену эти СК претерпевают обратимое одноэлектронное восстановление до малостабильных анионов и одноэлектронное окисление до катионов, стабильность которых существенно зависит от природы растворителя. Анализ спектров ЭПР катионов фосаферроценов позволил сделать вывод о преимущественной локализации неспаренного электрона на атоме металла. Характер изменения редокс-свойств при переходе от Cr_2Fe к фосаферроценам (анодный сдвиг E^0 при восстановлении и окислении составляет соответственно 0,39 и 0,19 В) обусловлен изменением энергии редокс-МО при замене CH -группы в Cr -лиганде на атом фосфора.

Стандартные потенциалы редокс-реакций большинства гомо- и гетеролигандных СК сведены в таблицы, имеющиеся в работах [23, 79, 80].

Биядерные сэндвичевые комплексы. Методом циклической вольтамперометрии показано [81], что в среде ДМФА дикатионы $\{(\eta^6, \mu^2\text{-C}_{10}\text{H}_8)[(\eta^6\text{-C}_6\text{R}_6)\text{Fe}]^2\}^{2+}$ ($\text{R}=\text{H}, \text{Me}$; C_{10}H_8 —фульвален), обозначаемые далее B^{2+} , способны к разделенным на шкале потенциалов редокс-переходам



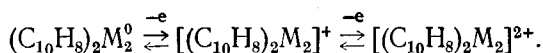
с промежуточным образованием смешанновалентных комплексов $[\text{Fe}(2+)\text{Fe}(1+)](\text{B}^+)$ и $[\text{Fe}(1+)\text{Fe}(0)](\text{B}^-)$. Комплексы B^+ и B^0 охарактеризованы по магнитной восприимчивости, а также спектрами ЭПР и ЯМР. Электронный обмен между ядрами Fe в B^+ осуществляется со скоростью $> 10^9 \text{ c}^{-1}$ при 4,2 К, в этом процессе участвует фульваленовый лиганд.

Окислительно-восстановительные свойства моно- и бис-(металл)-циклофановых комплексов рутения [50, 82] и железа [83] в неводных средах (ТГФ, CH_2Cl_2 , CH_3COSH , ДМФА и др.) изучены методами циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии и препаративного электролиза. Наряду с $\eta^6 \rightleftharpoons \eta^4$ -гапто-изомеризацией аренового лиганда, сопровождающей поэтапное двухэлектронное восстановление дикатионов $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\eta^6\text{-L})]^{2+}$ (L —циклофаны) [50, 82], происходит восстановление комплекса $[(\text{CrFe})_2(\eta^6\text{-L})]^{2+}$ через две близкие по потенциалам стадии [83]. Этот процесс приводит к образованию малостабильных комплексов $[\text{Fe}(2+)\text{Fe}(1+)]$ и $[\text{Fe}(1+)\text{Fe}(1+)]$, которые разрушаются с выбросом циклофанов и образованием сольватированного фрагмента CrFe , диспропорционирующего на ферроцен и Fe^0 . Предполагают [83], что меньшая стабильность нейтральных циклофановых комплексов по сравнению с $\text{CrM}(\text{Agene})$ обусловлена меньшей степенью перекрывания орбиталей циклофанового лиганда и АО металла вследствие стерической напряженности циклофановой структуры.

Рассмотрим теперь металлоценофаны общей формулы $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{—CH}_2]_2\text{M}^1\text{M}^2$, где $\text{M}^1, \text{M}^2=\text{Fe}, \text{Ru}$; Fe, Ru [84]. В среде бензонитрила соединение с $\text{M}^1=\text{M}^2=\text{Fe}$ претерпевает направленное по каждому из ферроценовых фрагментов окисление в две обратимые одноэлектронные стадии, что свидетельствует об отсутствии значительных

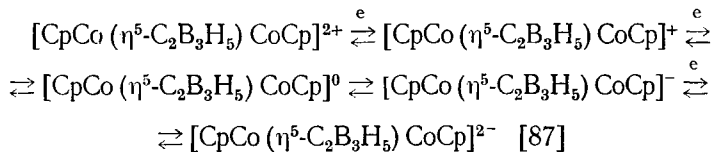
взаимодействий между этими фрагментами. Отсутствует такое взаимодействие и в комплексе с $M^1 = \text{Fe}$, $M^2 = \text{Ru}$, так как он претерпевает направленное по ферроценовому фрагменту квазиобратимое одноэлектронное окисление и направленное по рутеноценовому фрагменту необратимое двухэлектронное окисление. При $M^1 = M^2 = \text{Ru}$ оба металлоценовых фрагмента, вероятно, сильно взаимодействуют друг с другом, вследствие чего комплекс подвергается квазиобратимому двухэлектронному окислению при потенциалах, сдвинутых в катодную область на 0,54 В по сравнению с потенциалом окисления рутеноцена. На основании анализа спектров ПМР продукта окисления сделан вывод, что окисление направлено по одному рутеноценовому фрагменту [84].

Электрохимия бис-(фульвален)диметаллов $(C_{10}H_8)_2M_2$ ($M = \text{V}$, Cr , Fe , Co , Ni) изучена в среде MeCN [85]. Методом циклической вольтамперометрии на Pt -электроде показано, что большая часть этих комплексов способна к редокс-переходам

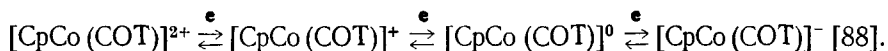


Для трехъярусных СК также характерны редокс-переходы с изменением формальной степени окисления металла [86—88], причем за счет увеличения числа атомов металла существенно возрастает число возможных редокс-переходов.

Примерами таких систем являются



и



Поведение других полиядерных СК в редокс-превращениях описано в работах [2—8, 61, 86, 89—91].

Закладывая рассмотрение окислительно-восстановительных реакций СК, отметим, что автор не ставил перед собой нереальной задачи дать исчерпывающие сведения обо всех работах в этой обширной области. В частности, здесь практически не затронут вопрос о влиянии электронных эффектов заместителей на редокс-свойства СК, с которым можно ознакомиться в работах [2—6, 90]. Там, где это возможно, цитируются самые свежие работы, в которых имеются упоминания о более ранних публикациях на ту же тему. Автор преследовал цель показать, что количественные характеристики окислительно-восстановительных реакций рассмотренного класса комплексов определяются в первую очередь природой входящего в них атома металла. Обнаружение количественной взаимосвязи между редокс-свойствами СК и соответствующих металлов позволило бы, не прибегая к дополнительным физико-химическим исследованиям, по табличным данным для металлов предварительно оценить редокс-свойства соответствующих комплексов. Эта проблема предсказания реакционной способности металлокомплексов по свойствам входящих в них металлов (даже для отдельных классов комплексов и отдельных типов реакций) имеет фундаментальное значение.

3. Линейное соотношение между редокс-потенциалами сэндвичевых комплексов и газофазными потенциалами ионизации металлов

В работе [79] предложена модель, позволяющая оценить вклад энергий d -орбиталей металла в редокс-орбитали комплексов. Эта модель использована для выявления тенденций в поведении редокс-потенциалов октаэдрических и псевдооктаэдрических комплексов, в частности метал-

лоценов. Однако рассмотрение изменения величин E^0 как функции числа d -электронов металла, заряда комплекса, типа лигандного окружения, характера заполнения редокс-МО, энергии спаривания электронов и т. д. проведено на чисто описательном уровне. Известны попытки найти корреляцию между величинами $E_{1/2}$, металлоценов и газофазными потенциалами ионизации металлов (ПИ), однако они носили ограниченный характер, так как сопоставление проводили лишь для одного редокс-перехода $\text{Cr}_2\text{M}^0/\text{Cr}_2\text{M}^-$ и для ограниченного круга металлов (V, Cr, Fe, Ni) [17]. Была также предпринята попытка найти корреляцию [16] между величинами $E_{1/2}$ редокс-перехода $\text{Cr}_2\text{M}^0/\text{Cr}_2\text{M}^+$ ($\text{M}=\text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) и потенциалами ионизации комплексов в газовой фазе, однако для некоторых металлоценов наблюдалось значительное отклонение от прямолинейной зависимости, задаваемой уравнением [6, 92]

$$E_{1/2} = 0,92 I_D - 6,20.$$

Хотя потенциалы ионизации сейчас измерены для большого числа СК [13], такая корреляция вряд ли пригодна для предсказания их редокс-свойств, особенно если речь идет о еще не синтезированных или неустойчивых комплексах, для которых величины I_D не известны. Кроме того, в литературе отсутствуют надежные данные о вторых, третьих и последующих потенциалах ионизации комплексов, в то время как величины ПИ металлов легко доступны [93].

Совершенно иной подход предложен в работах [23, 80, 94], в которых было установлено и обосновано существование линейного соотношения между величинами стандартных потенциалов *всех возможных редокс-превращений* СК (см., например, уравнение (1) для металлоценов) и ПИ соответствующих металлов. Наличие такого соотношения обусловлено тем, что основной вклад в ВЗМО и НСМО сэндвичевых комплексов вносят АО металлов [11—13, 95], поэтому величины E^0 для реакций электронного переноса в ряду СК, затрагивающих именно ВЗМО и НСМО [2, 3], должны фактически отражать изменение окислительного состояния металла, мерой которого является ПИ [23]. Кроме того, СК сохраняют свою плоско-параллельную структуру независимо от формальной степени окисления металла и энергии сольватации компонентов редокс-пар, например $\text{Cr}_2\text{M}^x/\text{Cr}_2\text{M}^{x-1}$, слабо зависит от природы металла, так как проявлению эффектов специфической сольватации препятствует объемное лигандное окружение СК. В результате эффекты сольватации при редокс-переходах СК связаны в основном с электростатической составляющей E_s , величина которой примерно одинакова для равнозарядных изоструктурных комплексов [9, 57, 94]. Поэтому изменение E_s при переходе, например, от Cr_2M^x к $\text{Cr}_2\text{M}^{x-1}$ вносит примерно одинаковый вклад в величину E^0 для различных металлов. Кроме того, преимущественно электростатический характер влияния E_s на величины E^0 для СК позволяет проводить сравнение редокс-потенциалов СК, измеренных в различных растворителях [23]. Совокупность этих причин приводит к существованию линейного соотношения между E^0 и ПИ для всех возможных редокс-реакций гомо- и гетеролигандных СК [23, 80, 94]. Однако в некоторых случаях, например для отдельных *бис*-(арен)металлов [47, 48], редокс-реакции которых протекают с переносом электрона на лиганд, такое линейное соотношение не выполняется.

На рис. 1, 2 приведены зависимости E^0 —ПИ соответственно для металлоценов и металлокарборанов. Вполне отчетливо видно симбатное изменение величин E^0 и соответствующих ПИ (с ростом ПИ возрастает и E^0), однако некоторые точки существенно отклоняются от прямой. Все эти отклонения относятся к редокс-переходам, затрагивающим наиболее стабильную 18-электронную конфигурацию комплекса. Отклонение величин E^0 для редокс-переходов d^5/d^6 в сторону более положительных потенциалов, чем этого следует ожидать, исходя из соответствующих ПИ металлов, не вполне понятно, если учесть порядок заполнения электронами редокс-орбиталей металлоценов. Однако такие отклонения ха-

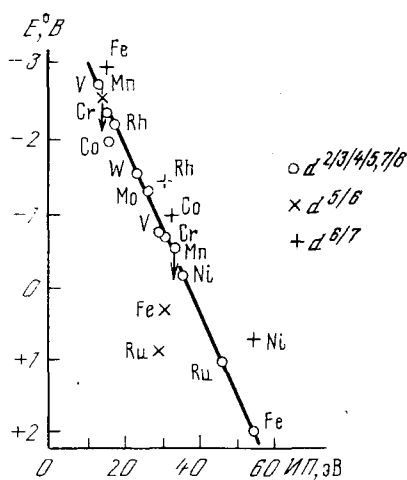


Рис. 1

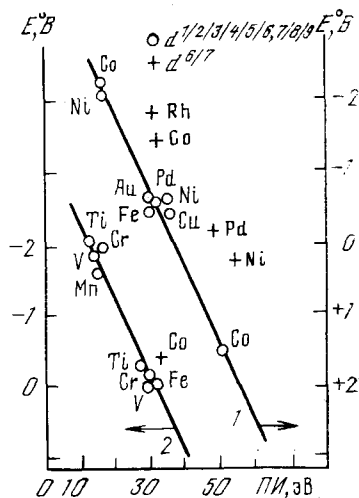


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость E^0 для редокс-переходов d^x/d^{x+1} в ряду металлоценов от соответствующих газопазных потенциалов ионизации металлов [23]. В случае манганоена приведены значения E^0 для $(C_5Me_5)_2Mn$; стрелками показан сдвиг E^0 с учетом эффектов заместителей

Рис. 2. Зависимости E^0 для редокс-переходов d^x/d^{x+1} в ряду металлокарборанов Cb_2M (1) и $Cb_2'M$ (2) от соответствующих газопазных потенциалов ионизации металлов [23]

рактжны лишь для металлоценов подгруппы железа, и по всей видимости они обусловлены экстраординарной стабильностью металлоценов этой подгруппы. Что же касается редокс-переходов d^6/d^7 , то, поскольку в этом случае перенос электрона происходит на разрыхляющую e_g^* -орбиталь СК [11—13, 95], ясно, что величины E^0 для этих электронных переходов должны закономерно отклоняться в сторону более отрицательных потенциалов, так как перенос электрона на данную орбиталь требует дополнительных затрат энергии, чтобы преодолеть энергию расщепления в кристаллическом поле лигандов. Вероятно, по степени отклонения E^0 в случае редокс-переходов d^6/d^7 можно оценить величину расщепления между несвязывающими (a_{1g}) и разрыхляющими (e_g^*) орбиталями СК.

Из рис. 1, 2 видно, что для СК трех различных типов характерен одинаковый наклон зависимостей E^0 —Π, равный $\sim 0,1$ В/эВ. Это позволяет предсказывать по величинам Π металлов редокс-свойства различных СК, если известна величина E^0 хотя бы для одного из редокс-переходов одного из комплексов данного типа. Фактически это равнозначно созданию единой редокс-шкалы СК переходных металлов, что особенно важно для таких СК, которые слабо охарактеризованы электрохимически, еще не синтезированы или настолько неустойчивы, что их электрохимическое изучение невозможно. Такой подход позволяет выразить потенциал любого возможного редокс-перехода гетеро- и гомолигандных СК простым уравнением

$$E^0 = \sum_{i=1,2} a_i + 0,1 \text{ ПИ.}$$

Рассчитаны [23] константы a_i для основных типов π-лигандов (в В): Ср — —2,08, $\eta^6-C_6H_6$ — —0,73, $\eta^7-C_7H_7$ — +1,52, η^8-COT — —3,61, Сб — —2,05, Сб' — —1,70. Рисунок 3 графически иллюстрирует правомерность предложенного подхода (пунктиром обозначены зависимости E^0 —Π, рассчитанные на основании ранее найденных констант a_i).

Существование линейной зависимости между реакционной способностью СК в окислительно-восстановительных реакциях и потенциалами

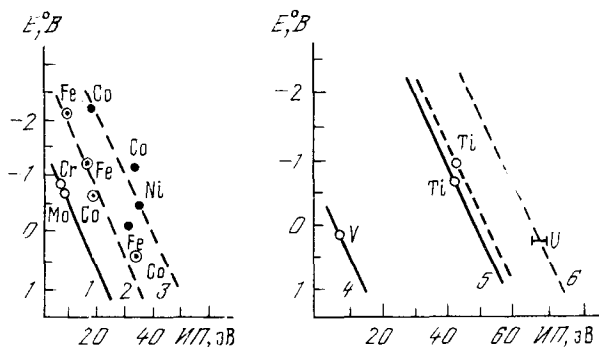


Рис. 3. Зависимости E^0 от ПИ для редокс-переходов d^n/d^{n+1} в ряду различных гомо- и гетеролигандных сэндвичевых комплексов [23]. 1 — $(\text{Arene})_2\text{M}$, 2 — $(\text{Arene})\text{MCr}$, 3 — CrMCb , 4 — CrMC_7H_7 , 5 — $(\text{C}_8\text{H}_8)\text{MCb}$, 6 — $(\text{C}_8\text{H}_8)_2\text{M}$.

Пунктиром обозначены зависимости, рассчитанные на основании найденных ранее величин a_i .

ионизации металла позволяет более систематически исследовать области термодинамической устойчивости соединений этого типа в зависимости от природы металла, понять причины несвойственного для СК двухэлектронного характера окислительно-восстановительных реакций некоторых комплексов, выбрать оптимальные условия для синтеза и исследования физико-химических характеристик СК, оценить возможность синтеза различных СК, определить редокс-свойства малостабильных и еще не синтезированных СК и т. д. Рассмотрению этих вопросов посвящена работа [23]. Кроме того, в ней, а также в работе [94] обсуждаются вопросы, связанные с применением линейных соотношений между E^0 и ПИ для оценки реакционной способности октаэдрических металлокомплексов в окислительно-восстановительных реакциях и рассматриваются факторы, определяющие угол наклона этих зависимостей.

III. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КЛИНОСЭНДВИЧЕВЫХ бис-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ

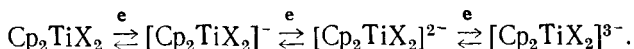
Повышенный интерес к механизму электровосстановления металлоцендихлоридов обусловлен тем, что эти соединения являются компонентами каталитических систем, применяющихся для полимеризации, гидрирования, изомеризации олефинов [96, 97], а продукты их восстановления активируют малые молекулы типа молекулярного азота [98], CO [99—104], способствуя восстановлению последних, и т. д. Каталитическая активность систем на основе комплексов Cr_2MCl_2 проявляется, как правило, при низких степенях окисления металла, поэтому изучение механизма восстановления этих комплексов является важной задачей.

Квантовохимический анализ [12] показывает, что в КК, как и в СК, основной вклад в ВЗМО и НСМО комплексов вносит АО металла, поэтому соединения этого типа также, очевидно, могут подвергаться редокс-превращениям с изменением формальной степени окисления металла, т. е. с изменением электронной плотности в основном на атоме металла.

Из КК металлов IVB группы наиболее хорошо изучен (в отношении электрохимических свойств) титаноцендихлорид. Однако несмотря на наличие большого количества работ [105—111], до последнего времени отсутствовало единое мнение о детальном механизме его восстановления.

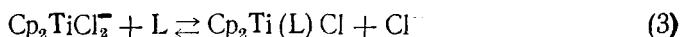
Методами полярографии и циклической вольтамперометрии (Pt и стеклоуглеродный электроды), препаративного электролиза и спектроскопии ЭПР изучено восстановление Cr_2TiX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) в среде ТГФ [105]. Предполагают, что восстановление осуществляется в три обратные

мые одноэлектронные стадии:



Анион $\text{Cr}_2\text{TiX}_2^-$ устойчив в растворе и может быть получен препаративно, а дианион $\text{Cr}_2\text{TiX}_2^{2-}$ нестабилен и тут же превращается в Cr_2TiX^- с отщеплением X^- . Парамагнитные комплексы $\text{Cr}_2\text{TiX}_2^-$ и $\text{Cr}_2\text{TiX}_2^{2-}$ охарактеризованы спектрами ЭПР. Вывод об электрохимической и химической обратимости стадии переноса первого электрона и о стабильности аниона $\text{Cr}_2\text{TiX}_2^-$ в растворе в отсутствие влаги и кислорода подтвержден и в последующих работах [106, 107].

На основании данных циклической вольтамперометрии, препаративного электролиза и спектроскопии ЭПР найдено [108—110], что, хотя в апротонной среде Cr_2TiCl_2 и претерпевает электрохимически обратимое восстановление до аниона $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2^-$, последний нестабилен и быстро теряет Cl^- , который заменяется на молекулу растворителя или другой подходящий лиганд (L) с образованием комплекса $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{L})\text{Cl}$. Комплекс $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{L})\text{Cl}$ в свою очередь способен к обратимому одноэлектронному окислению до $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{L})\text{Cl}^+$, который превращается в исходный Cr_2TiCl_2 в присутствии избытка Cl^- [109]. С усилением донорных свойств L в ряду $\text{TГФ} < \text{Py} < \text{ДМФА}$ скорость прямой реакции



возрастает, а обратной падает. Комплекс $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{TГФ})\text{Cl}$ охарактеризован спектром ЭПР [108].

Электровосстановление Cr_2TiCl_2 было также изучено в расплаве AlCl_3 /1-бутилпиридинийхлорид [37]. Предполагалось, что продуктом первой обратимой одноэлектронной стадии является комплекс $\text{Cr}_2\text{Ti} \cdot [\text{Al}_2\text{Cl}_7]$ с двумя мостиковыми связями $\text{Ti}-\text{Cl}-\text{Al}$.

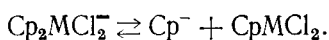
Замена Cl^- на более электроотрицательный лиганд NCS^- значительно облегчает восстановление Cr_2TiX_2 [111]. При этом электрогенируемый $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{NCS})_2^-$ (охарактеризован спектром ЭПР) стабилен в среде ТГФ и CH_2Cl_2 при комнатной температуре. Необратимость первой стадии восстановления в среде ДМФА связывают с необратимой димеризацией аниона, образующего диамагнитный димерный комплекс $\text{Ti}(\text{III})$.

Данные [112] находятся в основном в согласии с результатами [108—110]. Согласно этим данным, электрогенируемый анион $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2^-$ нестабилен и быстро, но обратимо дегалогенируется по уравнению (3) с образованием Cr_2TiCl^3 . Дальнейшее одноэлектронное восстановление Cr_2TiCl приводит к образованию неидентифицированного «титаноцена Cr_2Ti », способного, по мнению авторов [110—112], к одноэлектронному восстановлению. В работе [110], однако, высказывается предположение, что продуктом восстановления Cr_2TiCl является не «титаноцен», а димерный комплекс $\text{Ti}(\text{II})$.

Из более тяжелых аналогов Cr_2TiX_2 изучены в процессах электровосстановления дихлориды цирконоцена [105, 112—115] и гафноцена [112, 114, 115]. В среде ТГФ эти металлоцендихлориды претерпевают обратимое одноэлектронное восстановление с образованием чрезвычайно стабильных, особенно при пониженных температурах (от -40 до -20°C), анионов $\text{Cr}_2\text{MCl}_2^-$, которые охарактеризованы спектрами ЭПР [113—115]. Анионы $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2^-$ и $\text{Cr}_2\text{HfCl}_2^-$ в области чрезвычайно катодных потенциалов (от $-2,95$ до $-3,05$ В) претерпевают дальнейшее необратимое одноэлектронное восстановление, вероятно, до соответствующих «металлоценов» [112]. При комнатной температуре электрогенируемые анионы $\text{Cr}_2\text{MCl}_2^-$ частично дегалогенируются с образованием более легко восстанавливающихся монохлоридов [112]. Скорость дегалогенирования $\text{Cr}_2\text{MCl}_2^-$ в зависимости от природы металла уменьшается в ряду $\text{Ti} > \text{Hf} > \text{Zr}$, тогда как скорость обратной реакции (3)

³ Здесь и далее для простоты в формулах монохлоридных комплексов Cr_2MCl координированная молекула растворителя не указывается.

увеличивается в ряду $\text{Hf} \leq \text{Zr} \ll \text{Ti}$ [112]. Наряду с дегалогенированием может происходить гибель циркониевого и гафниевого анионов $\text{Cr}_2\text{MCl}_2^-$ по реакции [113, 115]



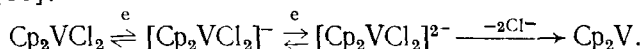
Изучено электрохимическое поведение мостиковых $(\text{CH}_2)_x(\text{C}_5\text{H}_4)_2 \cdot \text{TiCl}_2$ ($x=1\div 3$) и замещенных титаноцендихлоридов в среде ТГФ [116, 117]. При одинаковом механизме восстановления величины $E_{1/2}$ восстановления моноклоридных мостиковых комплексов сдвинуты в область более катодных потенциалов на 0,05—0,3 В по сравнению с немостиковыми аналогами. Предполагается [116], что влияние мостиковых заместителей на $E_{1/2}$ обусловлено не индуктивным, а стерическим эффектом.

Обратимое одноэлектронное восстановление диалкильных производных титаноцена и цирконоцена — Cr_2MR_2 ($\text{R}=\text{Me}$, PhCH_2) — в среде ТГФ приводит к образованию соответствующих нестабильных анионов, которые гибнут с отщеплением R^- или Cr^- [113, 118—120]. В среде ТГФ {2,3-бис-(метиле)бицикло[2.2.2]октан}цирконоцен претерпевает одноэлектронное восстановление до соответствующего анион-радикала, относительно стабильного при -20°C (охарактеризован спектром ЭПР), но разрушающегося с разрывом связи цирконоцен—диен при повышении температуры [121]. Ссылки на другие работы по электровосстановлению диалкилметаллоценов можно найти в обзорах [4, 5].

Обратимым одноэлектронным восстановлением Cr_2TiR_2 ($\text{R}=\text{C}\equiv\text{CPh}$) в ТГФ получен устойчивый при -30°C анион $\text{Cr}_2\text{TiR}_2^-$, который при нагревании до 25°C медленно и обратимо отщепляет Cr^- с образованием CrTiR_2 , реагирующего в свою очередь с $\text{Cr}_2\text{TiR}_2^-$ с образованием CrTiR_2^- [122].

Электрогенерируемый в среде ТГФ Cr_2TiCl реагирует с бензо[с]циннолином ($\text{RN}=\text{NR}$) с образованием биядерного комплекса $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{Cl}) \cdot \text{N}(\text{R})\text{N}(\text{R})(\text{Cl})\text{TiCr}_2$. Эта реакция рассматривается [123] в качестве модельной при активации двойной связи $\text{N}=\text{N}$.

Электрохимия металлоцендихлоридов VB группы изучена на примере соединений ванадия и ниобия. Однако в литературе нет общего мнения о детальном механизме и стабильности продуктов электровосстановления этих КК. Так, на основании данных по полярографическому восстановлению Cr_2VCl_2 в ТГФ предложена следующая схема восстановления [16]:

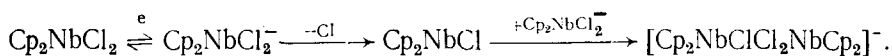


Утверждают [16], что анион $[\text{Cr}_2\text{VCl}_2]^-$ стабилен и может быть получен препаративным электровосстановлением. Совпадение значений $E_{1/2}$ третьей волны на полярограмме Cr_2VCl_2 и волны восстановления ванадоцена позволило сделать вывод, что продуктом двухэлектронного восстановления Cr_2VCl_2 является ванадоцен.

В отличие от этого в работе [18] сделан вывод, что перенос первого электрона на Cr_2VCl_2 сопровождается образованием аниона $\text{Cr}_2\text{VCl}_2^-$, который, однако, чрезвычайно нестабилен и быстро, но обратимо отщепляет Cl^- с образованием моноклорида Cr_2VCl , который и восстанавливается до ванадоцена. Данные [124] подтверждают правильность этого вывода.

Исследование процесса восстановления бис-циклопентадиенильных комплексов ванадия с различного рода хелатирующими лигандами показало, что продуктом двухэлектронного постадийного восстановления этих комплексов является ванадоцен [125].

При электровосстановлении ниобоцендихлорида в ТГФ наблюдали обратимую одноэлектронную волну, отвечающую образованию аниона $\text{Cr}_2\text{NbCl}_2^-$ [126, 127]. На основании данных циклической вольтамперометрии и препаративного электровосстановления предполагается [127], что электровосстановление Cr_2NbCl_2 протекает по ECE-схеме и завершается образованием димерного μ -хлоридного комплекса, стабильного при -30°C .



При комнатной температуре одноэлектронное восстановление ниобоцендихлорида приводит к образованию $(\text{Cr}_2\text{NbCl})_2$, а в присутствии $\text{L}=\text{Ph}_3\text{P}$ и $(\text{PhO})_3\text{P}$ — к образованию $\text{Cr}_2\text{Nb}(\text{L})\text{Cl}$ [128]. Дальнейшее одноэлектронное восстановление $(\text{Cr}_2\text{NbCl})_2$ сопровождается быстрой диссоциацией генерируемого аниона на Cr_2NbCl и $\text{Cr}_2\text{NbCl}_2^-$; в результате дегалогенирования $\text{Cr}_2\text{NbCl}_2^-$, как предполагают авторы [128], образуется метастабильный ниобоцен, быстро гибнущий в ходе последующих реакций. Ранее [129] образование ниобоцена в качестве первичного метастабильного продукта амальгамного восстановления Cr_2NbCl_2 было зарегистрировано спектром ЭПР.

Обратимое одноэлектронное окисление ниобоцендихлорида в среде ТГФ приводит к получению нестабильного катиона $\text{Cr}_2\text{NbCl}_2^+$, претерпевающего превращение в Cr_2NbCl^+ в результате восстановительного элиминирования атома хлора [130].

Дитиолоновые комплексы $(\text{Cr}_2\text{NbS}_2\text{C}_2\text{R}_2)^+$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Ph}$), как установлено методом циклической вольтамперометрии в среде ТГФ, претерпевают восстановление в две обратимые одноэлектронные стадии соответственно до нейтрального соединения и моноаниона. Комплекс $\text{Cr}_2\text{NbS}_2\text{C}_2\text{R}_2$ может быть получен препаративным электролизом [131].

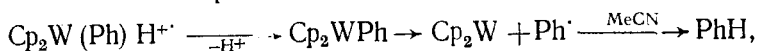
Комплекс $[\text{Cr}_2\text{TaL}]^+[\text{L} - 1,2\text{-бис-(диметилфосфино)этан}]$ по данным, полученным методом циклической вольтамперометрии, в апротонной среде (CH_2Cl_2 , MeCN , CH_3COCH_3) окисляется в две обратимые одноэлектронные стадии соответственно до $[\text{Cr}_2\text{TaL}]^{2+}$ (охарактеризован спектром ЭПР) и $[\text{Cr}_2\text{TaL}]^{3+}$ [132].

В отличие от металлоцендихлоридов IVB и VB групп комплексы Cr_2MCl_2 ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) в апротонной среде восстанавливаются до соответствующих нестабильных металлоценов в одну двухэлектронную стадию [22, 23]. Это обусловлено тем, что первый электрон в комплексах IVB и VB групп переносится на несвязывающую орбиталь, тогда как в металлоцендихлоридах VIB группы аналогичный перенос происходит на разрыхляющую МО. С одной стороны, это приводит к катодному сдвигу волны Cr_2MCl_2 ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) по сравнению с первыми волнами восстановления комплексов IVB и VB групп, так как электрон переносится на разрыхляющую МО, энергия которой существенно выше [12], а, с другой стороны, к сильной дестабилизации образующегося аниона $\text{Cr}_2\text{MCl}_2^-$, который быстро и необратимо дегалогенируется с образованием комплекса M(III) , восстанавливающегося легче исходного металлоцендихлорида [22]. В работе [124] показано, что таким продуктом является Cr_2M^+ . Таким образом, восстановление металлоцендихлоридов VIB группы осуществляется по ECE-механизму с $E_1^0 < E_2^0$.

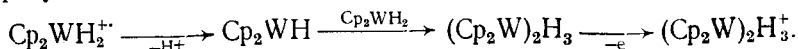
Изучено электроокисление комплексов Cr_2MX_2 ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SR}$, где $\text{R}=\text{Alk}$) [133]. В среде MeCN эти комплексы обратимо одноэлектронно окисляются до метастабильных катионов Cr_2MX_2^+ , в которых по реакции восстановительного элиминирования с выбросом X^{\cdot} происходит замещение лиганда, в результате чего образуются комплексы $[\text{Cr}_2\text{M}(\text{MeCN})\text{X}]^+$. Потенциалы редокс-пар $\text{Cr}_2\text{MX}_2^0/\text{Cr}_2\text{MX}_2^+$ зависят только от природы M , но не X , на основании чего предполагают, что при окислении затрагивается несвязывающая МО комплексов, основной вклад в которую вносит АО металла. Электрогенерируемые катионы $[\text{Cr}_2\text{MSR}]^+$ могут также димеризоваться с образованием $[\text{Cr}_2\text{M}(\mu\text{-SR})_2\text{MCr}_2]^{2+}$. Изучены также редокс-свойства триядерного гетерометаллического комплекса $\text{Cr}_2\text{Ti}[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{FeCr}]_2$ [133].

Электроокисление гидридов Cr_2WH_2 и $\text{Cr}_2\text{W(Ph)H}$ в среде MeCN изучено методом циклической вольтамперометрии и препаративного электролиза [134]. Указанные соединения претерпевают обратимое одноэлектронное окисление до соответствующих нестабильных катион-радикалов (время жизни от 10^{-3} до 20 с; охарактеризованы спектром

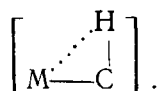
ЭПР), стабилизация которых осуществляется либо по реакции восстановительного элиминирования



либо в результате аддитивной димеризации



Изучено окисление $\text{Cr}_2\text{WR}^1\text{R}^2$ (где $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alk}, \text{Ar}, \text{Cl}$) в среде MeCN [135]. Предполагают, что в электрогенерируемых катионах $[\text{Cr}_2\text{WR}^1\text{R}^2]^+$ происходит агостическое взаимодействие



Данные по электрохимическому поведению КК лантаноидов и актиноидов весьма ограничены. В работах [136, 137] показано, что

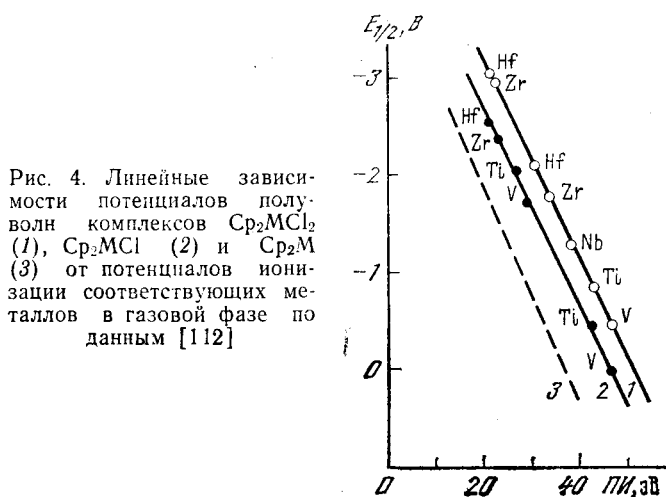


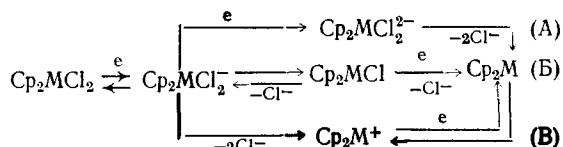
Рис. 4. Линейные зависимости потенциалов полуволн комплексов Cr_2MCl_2 (1), Cr_2MCl (2) и Cr_2M (3) от потенциалов ионизации соответствующих металлов в газовой фазе по данным [112]

$(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{UCl}_2$ в среде ТГФ и MeCN претерпевает обратимое одноэлектронное восстановление до аниона, однако данные о стабильности этого аниона противоречивы. Сообщается также [138], что Cr_3UX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Me}$) подвержены обратимому одноэлектронному восстановлению в ТГФ с образованием стабильного аниона Cr_3UX^- . Наконец, методом циклической вольтамперометрии показано, что в MeCN происходит обратимое одноэлектронное восстановление $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{NpCl}_2$ до аниона [139].

Согласно квантовохимическим расчетам [12], качественно структура граничных МО клиносэндвичевых комплексов Cr_2MCl_2 и Cr_2MCl практически одинакова для различных металлов и во всех случаях доминирующий вклад АО металла в редокс-орбитали комплексов сохраняется. Поэтому можно ожидать, что величины $E_{1/2}$ бис-циклопентадиенилди-хлоридных комплексов металлов IVB и VB групп, для которых характерны одноэлектронные реакции восстановления и окисления, также будут линейно связаны с соответствующими ПИ металлов. Это нашло свое подтверждение в работах [94, 112]. Так, из приведенной на рис. 4 зависимости $E_{1/2}$ от ПИ для металлоцендихлоридных комплексов [112] видно, что величины $E_{1/2}$ не только для обратимых редокс-пар $\text{Cr}_2\text{MCl}_2^0/\text{Cr}_2\text{MCl}_2^-$, но и для необратимых реакций восстановления анионов $\text{Cr}_2\text{MCl}_2^-$ хорошо укладываются на прямую. Это обусловлено сохранением клиносэндвичевой структуры в комплексах Cr_2MCl_2 , $\text{Cr}_2\text{MCl}_2^-$ и образующемся в качестве первичного продукта его восстановления ди-анионе $\text{Cr}_2\text{MCl}_2^{2-}$. Своя линейная зависимость существует и для несколько отличающихся по структуре монохлоридов Cr_2MCl (рис. 4). На

том же рисунке пунктиром показана аналогичная зависимость для металлоценов. Видно, что наклон всех трех зависимостей практически одинаков ($\sim 0,1$ В/эВ), что, вероятно, связано с сохранением доминирующего вклада АО металла в редокс-орбитали СК и КК и сходными изменениями энергии сольватации при редокс-переходах комплексов всех трех типов. Несовпадение же линейных соотношений для комплексов разного типа обусловлено энергетическими различиями между соответствующими редокс-орбиталями комплексов, что связано с изменением угла наклона между цикlopентадиенильными кольцами и наличием электроотрицательных лигандов Cl^- [94, 112].

На основании установленного в работе [112] линейного соотношения между $E_{1/2}$ и ПИ и рассмотрения характера редокс-МО комплексов предложен единый механизм электровосстановления металлоцендихлоридов IVB—VIB групп [124], который может быть представлен в виде схемы:



Путь А реализуется в случае $\text{M}=\text{Zr}$ и Hf при пониженных температурах, путь Б — в случае $\text{M}=\text{Ti}$ и V и в случае $\text{M}=\text{Zr}$ и Hf при комнатной температуре, а путь В — при $\text{M}=\text{Mo}$, W . При образовании металлоценов, время жизни которых соизмеримо с длительностью электрохимического измерения ($\text{M}=\text{V}$, Mo , W), становится возможным их дальнейшее восстановление до малостабильных анионов [22, 124].

Заканчивая рассмотрение электрохимических реакций бис-циклопентадиенильных комплексов, кратко остановимся на реакционной способности электрогенерируемых частиц по отношению к малым молекулам и некоторым другим субстратам. Продукты электровосстановления металлоцендихлоридов часто активируют инертные молекулы, в частности CO [99—103, 140, 141], CO_2 [140], N_2 [98], в окислительно-восстановительных реакциях, внедряются по связи $\text{C}-\text{H}$ [142], участвуют в реакциях окислительного присоединения олефинов с образованием металлоциклов [143], т. е. играют важную роль во многих синтетических реакциях. Пока такого рода работ сравнительно немного, однако относительная легкость электрохимического генерирования частиц в нестандартных валентных состояниях, в том числе и нестабильных, открывает немалые возможности для изучения реакционной способности низковалентных продуктов восстановления СК и КК в реакциях с различными субстратами.

Продукты электровосстановления титаноцендихлорида реагируют с CO , образуя $[\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{CO})\text{Cl}_2]^-$ и $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$, причем выход последнего по току составляет $\sim 100\%$ [107]. Авторы [103], однако, полагают, что продуктом одноэлектронного восстановления Cr_2TiCl_2 в атмосфере CO является не 19-электронный анион $[\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{CO})\text{Cl}_2]^-$, а 17-электронный комплекс $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{CO})\text{Cl}$. Это подтверждается тем, что существенно более стабильные анионы $\text{Cr}_2\text{MCl}_2^-$ ($\text{M}=\text{Zr}$, Hf) не реагируют с CO [103, 112].

Представляет интерес изучить возможность электрохимически индуцируемого внедрения CO по связи металл—углерод в алкильных производных металлоценов, поскольку подобного рода реакция наблюдалась [144] при электровосстановлении $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{Me}$ в среде ТГФ в присутствии Ph_3P и в качестве продукта образовывался ацильный комплекс $\text{CrFe}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})(\text{COMe})$.

В работе [110] кратко упоминается о взаимодействии электрогенерируемого «титаноцена» с молекулярным азотом. В среде ТГФ и в присутствии N_2 и H_2 наблюдался катодный сдвиг второй волны восстановления мостиковых титаноцендихлоридов [117], который приписывали электровосстановлению неидентифицированных гидридных и диазотных

комплексов «титаноцена». Наконец, утверждается [145], что в среде ТГФ или MeOH продукты электровосстановления Cr_2TiCl_2 катализируют электровосстановление N_2 до NH_3 с выходом по току $\sim 2\%$. Однако фиксация азота не подтверждалась холостым опытом (Ar) и опытами с $^{15}\text{N}_2$.

Методами циклической вольтамперометрии и препаративного электролиза показано, что в среде ТГФ Cr_2VL ($\text{L}=\text{CO}$, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$) вступают в реакцию обратимого одноэлектронного восстановления до соответствующих анионов, которые быстро разлагаются до металла, L и Cr^- , вероятно, через промежуточное образование CrVL [146, 147].

В присутствии доноров протонов (фенолы, диэтилбарбитуровая кислота) в неводных средах (ТГФ, ДМФА, ДМСО и др.) ванадоцен катализирует амальгамное восстановление CO в углеводороды C_1-C_4 [99—103]. В качестве комплекса катализатор—субстрат выступает $\text{Cr}_2\text{V}(\text{CO})$, претерпевающий в ходе каталитического цикла одноэлектронное восстановление до аниона $\text{Cr}_2\text{V}(\text{CO})^-$, в результате последующего протонирования и восстановления которого образуется метильный комплекс Cr_2VMe . Протолиз этого интермедиата приводит к образованию метана, а наращивание цепи осуществляется путем внедрения CO по связи V—Me. Вследствие быстрого последующего протонирования аниона $[\text{Cr}_2\text{V}(\text{CO})]^-$ перенос первого электрона на комплекс катализатор—субстрат осуществляется против градиента стандартного потенциала [102]. Эта реакция рассматривается в качестве своеобразного электрохимического аналога реакции Фишера—Тропша, протекающей при комнатной температуре и атмосферном давлении CO. Отмечается [103], что и другие металлоцены Cr_2M ($\text{M}=\text{Nb}$, Mo , W) образуют восстанавливающиеся карбонильные комплексы, которые, например, в случае $\text{M}=\text{Mo}$ и W , удается наблюдать полярографически [22]. Однако дезактивация нестабильных металлоценов в ходе каталитического процесса препятствует их использованию в качестве катализаторов конверсии CO в углеводороды.

Электрохимические реакции комплексов бис-(фульвален)диванадия с CO и MeCN, протекающие с изменением формальной степени окисления, рассмотрены в работе [85].

IV. ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ СЭНДВИЧЕВЫХ И КЛИНОСЭНДВИЧЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Основным способом электросинтеза СК и КК является взаимодействие катодно генерируемых карбанионов с образующимися на растворяющемся аноде катионами переходных металлов [8, 148]. В последнее время таким способом получены бис-циклопентадиенильные производные марганца, железа, кобальта [148], дикарболилльные комплексы железа, кобальта, никеля [148, 149]. Карбонильные комплексы циклопентадиенильных производных марганца, железа, кобальта, титана и ванадия образуются при генерировании Cr^- электровосстановлением циклопентадиена в апротонной среде и в атмосфере CO при анодном генерировании ионов переходных металлов [8, 148].

Обзор [150] посвящен синтезу СК с циклоолефиновыми лигандами и реакциям функционализации СК путем электрофильного присоединения галогеналкилов и CO_2 к электрогенерируемым анионам металлоценов с получением монозамещенных ценовых соединений или путем анодного замещения атомов водорода в ферроцене алкильными или алкилкарбокисильными радикалами, которые получают посредством анодного декарбоксилирования анионов монокарбоновых и дикарбоновых кислот и полуэфиров дикарбоновых кислот. Отдельные примеры функционализации металлоценов и других СК можно найти в работах [4, 5, 151].

Обзор [152] посвящен химическому синтезу на основе металлоценов различных комплексов, в том числе катализаторов циклоолигомеризации и тримеризации алкинов и нитрилов, а также гидрирования алкенов

и аренов. Ключевой стадией этих реакций является восстановление Cr_2M щелочным металлом до аниона Cr_2M^- с последующим замещением одного или обоих Cr-лигандов на олефин, арен, фосфин, CO, N_2 и т. д. Восстановление щелочным металлом вполне можно заменить электрохимическим восстановлением, что позволит существенно расширить возможности электросинтеза металлокомплексных катализаторов.

* * *

В заключение следует отметить, что использование растворителей, стабильных в областях чрезвычайно анодных и катодных потенциалов, значительно расширило наши представления о возможных окислительно-восстановительных реакциях сэндвичевых и клиносэндвичевых комплексов, а установление линейного соотношения между стандартными потенциалами редокс-реакций комплексов этого класса и газофазными потенциалами ионизации соответствующих металлов позволило найти удобный параметр, определяющий реакционную способность СК и КК в окислительно-восстановительных реакциях. Механизмы электродных реакций с участием СК и КК изучены достаточно подробно. В то же время существует ряд перспективных направлений, в которых еще имеется много нерешенных проблем. К таким направлениям относятся электрохимия КК актиноидов и лантаноидов, реакционная способность интермедиатов редокс-реакций СК и КК по отношению к различного рода реагентам (электрофилам, нуклеофилам, малым молекулам и т. д.), электросинтез СК и КК и металлокомплексных катализаторов на их основе. Представляет интерес также исследование электродных реакций СК и КК в отсутствие фоновых электролитов с использованием техники ультрамикроэлектродов [153]. Это позволит еще более существенно расширить рабочую область потенциалов (от -4 до $+5$ В), генерировать и идентифицировать частицы с необычными формальными степенями окисления металла, а также избежать нежелательного взаимодействия генерируемых частиц с компонентами фонового электролита. Наконец, перспективными представляются исследования в области низких температур (криоэлектрохимия), которые вероятно позволят идентифицировать многие метастабильные промежуточные продукты электрохимических реакций СК и КК и изучить их свойства.

* * *

За время подготовки настоящего обзора резко возросло число работ по использованию СК в качестве промоторов реакций переноса электрона от электрода на различного рода неорганические и органические субстраты. В обзорах [154—156] рассматриваются катализируемые СК железа реакции восстановления кислорода, нитрат-иона, карбонильных и других органических соединений, а также индуцируемые переносом заряда при катализе СК реакции замещения лигандов, *цис* — *транс*-изомеризации, хелатирования, деметаллирования, миграционного внедрения монооксида углерода по связи углерод—металл в металлокомплексах и металлоорганических соединениях.

Окислительно-восстановительные реакции СК железа с полиароматическими углеводородами (L — дифенил, нафталин, фенантрен, трифенилен, пирен, перилен, каронен) общей формулы $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\eta^6\text{-L})]^+$ (R=H, Me) изучены в [157]. Методом циклической вольтамперометрии показано [158], что в среде неводных растворителей двухэлектронное восстановление двухъярусных биядерных дикатионов $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}]_2 \cdot (\eta^{12}, \mu^2\text{-L})\}^{2+}$ (L — дифенил, 9,10-дигидрофенантрен, трифенилен) до соответствующих нейтральных комплексов является постадийным и протекает через промежуточное образование смешанновалентных комплексов $[\text{Fe}(1+)\text{Fe}(2+)]$. Изучены редокс-реакции ферроцензамещенных фосфазенов и полифосфазенов [159], дифероценового комплекса, содержащего в качестве мостика, связывающего два ферроценорывых

фрагмента, октаэтилпорфирилат германия [160]. Окислительно-восстановительные превращения полиядерных гомо- и гетеролигандных СК переходных металлов, в частности мостиковых диметаллоценов, *бис*-(фульвален)диметаллов, металлоценофанов, многоярусных СК, рассмотрены в обзоре [161].

На основании сравнительного изучения электроокисления $(C_5Me_5)_2M$ ($M=Fe, Ru, Os$) до соответствующих катионов в среде $MeCN$ отмечается [162], что изменение величин $E_{1/2}$ окисления изученных металлоценов в ряду $Fe < Os < Ru$ симбатно изменению величин потенциалов ионизации комплексов и энергий атомной ионизации соответствующих металлов. В работе [163] методом циклической вольтамперометрии в среде ТГФ при температуре $-90 \div -70^\circ C$ показано, что анионы кобальтоцена и никелоцена при потенциалах более катодных, чем -3 В, способны к дальнейшему одноэлектронному восстановлению с образованием нестабильных дианионов Sr_2M^{2-} . В аналогичных условиях при изучении механизма электровосстановления пентаметил- и *трет*-бутилзамещенных титаноцен- и цирконоцендихлоридов зафиксировано образование соответствующих замещенных титаноцена и цирконоцена [164]. Таким образом, предложенный в работах [163, 164] криоэлектрохимический подход к изучению окислительно-восстановительных реакций СК и КК позволил расширить редокс-ряд (1) для металлоценов еще на один член — Sr_2M^{2-} , а также установить принципиально важный факт существования неизvestных ранее металлоценов IVБ группы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Page A., Wilkinson G. // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 6149.
2. Денисович Л. И., Губин С. П. // Успехи химии. 1977. Т. 46. С. 50.
3. Губин С. П., Денисович Л. И. // Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1978. Т. 13. С. 94.
4. Pickett C. J. // Electrochemistry. L.: London Chem. Soc., 1983. V. 8. P. 81.
5. Pickett C. J. // Ibid. 1984. V. 9. P. 162.
6. Губин С. П., Шульпин Г. Б. Химия комплексов со связями металл—углерод. Новосибирск: Наука, 1984. 280 с.
7. Китаев Ю. П., Троенгельская Т. В., Будников Г. К. Промежуточные продукты в электрохимических реакциях. М.: Наука, 1982. 215 с.
8. Томилов А. П., Черных И. Н., Каргин Ю. М. Электрохимия элементоорганических соединений. Элементы I, II, III групп периодической системы и переходные металлы. М.: Наука, 1985. 254 с.
9. Бейтс Р. // Электрохимия металлов в неводных растворах. М.: Мир, 1974. С. 305.
10. Grintzner G., Kuta J. // Pure Appl. Chem. 1982. V. 54. P. 1527.
11. Armstrong D. R., Fortune R., Perkins P. G. // J. Organometal. Chem. 1976. V. 111. P. 197.
12. Lauher J. W., Hoffman R. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 98. P. 1729.
13. Green J. C. // Structure and Bonding. Berlin: Springer, 1981. V. 43. P. 37.
14. Bercaw J. E., Marvich R. H., Bell L. G., Brintzinger H. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 1219.
15. Alt H., Rausch M. D. // Ibid. 1974. V. 96. P. 5936.
16. Holloway J. D. L., Geiger W. E. // Ibid. 1979. V. 101. P. 2038.
17. Holloway J. D. L., Bowden W. E., Geiger W. E. // Ibid. 1977. V. 99. P. 7089.
18. Mugnier Y., Moise C., Laviron E. // Nouv. J. Chim. 1982. V. 6. P. 197.
19. Lemenovskii A. A., Fedin V. P. // J. Organometal. Chem. 1977. V. 132. P. 11.
20. Lemanovskii A. A., Fedin V. P. // Ibid. 1977. V. 132. P. 14.
21. Holloway J. D. L., Senftleber F. C., Geiger W. E. // Anal. Chem. 1978. V. 50. P. 1010.
22. Стрелец В. В., Кухаренко С. В., Соловейчик Г. Л. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 1484.
23. Strelets V. V., Kukharensko S. V. // Nouv. J. Chim. 1984. V. 12. P. 785.
24. Методы элементоорганической химии. Подгруппа меди, скандия, титана, ванадия, хрома, марганца. Лантаноиды и актиноиды. Т. 1, 2/Под ред. А. Н. Несмеянова, К. А. Кочешкова. М.: Наука, 1974. 971 с.
25. Smart J. C., Robbins J. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 3936.
26. Grebenik P., Downs A. J., Green M. L. H., Perutz R. N. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979. P. 742.
27. Chetwynd-Talbot J., Grebenik P., Perutz R. N. // Inorg. Chem. 1982. V. 21. P. 3647.
28. Chetwynd-Talbot J., Grebenik P., Perutz R. N., Powell M. H. A. // Ibid. 1983. V. 22. P. 1675.
29. Кухаренко С. В., Ищенко В. М., Соловейчик Г. Л., Стрелец В. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 483.
30. Gale R. J., Singh P., Job R. // J. Organometal. Chem. 1980. V. 199. P. C44.
31. Sharp P. R., Bard A. J. // Inorg. Chem. 1983. V. 22. P. 2689.

32. Mugnier Y., Moise C., Tirouflet J., Laviron E.//J. Organometal. Chem. 1980. V. 186. P. C49.
33. Ito N., Saji T., Aoyagui S.//Ibid. 1983. V. 247. P. 301.
34. El Murr N., Chaloyard A.//Ibid. 1980. V. 193. P. 60.
35. Koval C. A., Austermann R. L., Turner J. A., Parkinson B. A.//J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132. P. 613.
36. Koelle U., Salzer A.//J. Organometal. Chem. 1983. V. 243. P. C27.
37. Gale R. J., Job R.//Inorg. Chem. 1981. V. 20. P. 42.
38. Geiger W. E., Smith D. E.//J. Electroanal. Chem. 1974. V. 50. P. 31.
39. El Murr N.//Transit. Metal Chem. 1981. V. 6. P. 321.
40. Geiger W. E.//J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2632.
41. Geiger W. E., Bowden W. L., El Murr N.//Inorg. Chem. 1979. V. 18. P. 2358.
42. El Murr N., Sheats J. E., Geiger W. E., Holloway J. D. L.//Ibid. 1979. V. 18. P. 1443.
43. Payne J. D., El Murr N.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. P. 1137.
44. Gale J. R., Job R.//Inorg. Chem. 1981. V. 20. P. 4.
45. Wilson R. J., Warren L. F., Hawthorne M. F.//J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 758.
46. Connely N. O., Geiger W. E.//Adv. Organometal. Chem. 1984. V. 23. P. 2.
47. Юрѣва Л. П., Некрасов Л. Н., Перегудова С. М.//Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. С. 876.
48. Nekrasov L. N., Yur'eva L. P., Peregudova S. M.//J. Organometal. Chem. 1982. V. 238. P. 185.
49. Braitsch D. M., Kumaran R.//Ibid. 1975. V. 84. P. C37.
50. Finke R. G., Voegeli R. H., Laganis E. D., Boekelheide V.//Organometallics. 1983. V. 2. P. 347.
51. Koelle V., Fuss B., Rajasekharan M. V. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 4152.
52. Albright T. A., Burdett J. K., Whango M. H. Orbital interactions in chemistry. N. Y.: Wiley, 1985. 362 p.
53. Reike R. D., Arney J. S., Rich W. E. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 5951.
54. Milligan S. N., Reike R. D.//Organometallics. 1983. V. 2. P. 171.
55. Bowyer W. J., Geiger W. E.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 5657.
56. Gagne R. R., Koval C. A., Lisensky G. C.//Inorg. Chem. 1980. V. 19. P. 2854.
57. Keita B., Nadjo L.//J. Electroanal. Chem. 1987. V. 230. P. 267.
58. Mayer U., Kotočova A., Gutmann V.//Ibid. 1979. V. 103. P. 409.
59. Герович В. М., Подгорная М. И., Дамаскин Б. Б.//Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 1340.
60. Hawthorne M. F., Young D. C., Andrews T. D. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 879.
61. Захаркин Л. И., Калинин В. Н.//Успехи химии. 1974. Т. 43. С. 1207.
62. Warren L. F., Hawthorne M. F.//J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 4823.
63. Кириллова Н. И., Гусев А. И., Алексеев Н. В. и др.//Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. С. 1148.
64. Dustin D. F., Dunks G. B., Hawthorne M. F.//J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 1109.
65. Salestine C. G., Hawthorne M. F.//Inorg. Chem. 1976. V. 15. P. 2872.
66. Linden J. G. M., van der Schrauwen C. A. M., Schitz J. E. J. et al.//Inorg. chim. acta. 1984. V. 81. P. 137.
67. Butcher C. A., Pagni R. M., Chambers J. Q.//J. Organometal. Chem. 1980. V. 199. P. 223.
68. El Murr N.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981. P. 251.
69. Moinet C., Roman E., Astruc D.//J. Electroanal. Chem. 1981. V. 121. P. 241.
70. Samuel E., Guery D., Vedel J.//J. Organometal. Chem. 1984. V. 263. P. C43.
71. Gulick W. M., Geske D. H.//Inorg. Chem. 1967. V. 6. P. 1320.
72. Furlani C., Furlani A., Sestili L.//J. Electroanal. Chem. 1965. V. 9. P. 140.
73. Muetterties E. L., Bleeke J. R.//Account Chem. Res. 1979. V. 12. P. 324.
74. Weber S. R., Brintzinger H. H.//J. Organometal. Chem. 1977. V. 127. P. 45.
75. Lamanna W., Brookhart M.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 3490.
76. Moraczewski J., Geiger W. E.//Organometallics. 1982. V. 1. P. 1385.
77. McNair A. M., Boyd D. C., Bohling D. A. et al.//Inorg. Chem. 1987. V. 26. P. 1182.
78. Lemoine P., Gross M., Braunstein P. et al.//Organometallics. 1984. V. 3. P. 1303.
79. Gaal H. L. M., van Linden J. G. M. van der//Coord. Chem. Revs. 1982. V. 47. P. 41.
80. Стрелец В. В., Кухаренко С. Б.//Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. С. 894.
81. Desbois M.-H., Astruc D., Guillin J. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 5280.
82. Laganis E. D., Voegeli R. H., Swann R. T. et al.//Organometallics. 1982. V. 1. P. 1415.
83. Bowyer W. J., Geiger W. E., Boekelheide V.//Ibid. 1984. V. 3. P. 1079.
84. Diaz A. F., Mueller-Westerhoff U. T., Nazzari A., Tanner M.//J. Organometal. Chem. 1982. V. 236. P. C25.
85. Smart J. C., Pinsky B. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 1009.
86. Lemoine P.//Coord. Chem. Revs. 1982. V. 47. P. 55.
87. Brennan D. E., Geiger W. E.//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 3399.
88. Moraczewski J., Geiger W. E.//Ibid. 1978. V. 100. P. 7429.
89. Fabbri C., Sacconi L.//Inorg. chim. acta. 1979. V. 36. P. L407.

90. Kotz J. C.//Topics in organic electrochemistry/Ed. A. J. Fry, W. B. Britton. N. Y.: Plenum Press, 1986. P. 83.
91. Отас I.//Coord. Chem. Revs. 1982. V. 42. P. 31.
92. Kochi J. K.//Organometallic mechanisms and catalysis. N. Y.: Acad. Press, 1978. 432 p.
93. Радциг А. А., Смирнов Б. М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. С. 68.
94. Стрелец В. В., Кухаренко С. В.//Металлоорг. химия. 1988. Т. 1. С. 692.
95. Muetterties E. L., Bleeke J. R., Wucherer E. J., Albright T. A.//Chem. Rev. 1982. V. 82. P. 499.
96. Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьяковский Ф. С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976. С. 415.
97. Соловейчик Г. Л., Булычев Б. М.//Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 72.
98. Вольпин М. Е., Шур В. Б.//Новое в химической фиксации азота. М.: Мир, 1983. С. 77.
99. Стрелец В. В., Царев В. Н., Ефимов О. Н.//Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. С. 646.
100. Стрелец В. В., Царев В. Н.//Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. С. 73.
101. Стрелец В. В., Царев В. Н.//Там же. 1984. Т. 25. С. 821.
102. Стрелец В. В., Царев В. Н.//Там же. 1985. Т. 26. С. 1344.
103. Стрелец В. В., Кухаренко С. В., Царев В. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 258.
104. Tatsumi K., Nakamura A., Hofmann P. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 4440.
105. El Murr N., Chaloyard A., Tirouflet J.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980. P. 446.
106. El Murr N., Chaloyard A.//J. Organometal. Chem. 1981. V. 212. P. C39.
107. El Murr N., Chaloyard A.//Ibid. 1982. V. 231. P. 1.
108. Mugnier Y., Moise C., Laviron E.//Ibid. 1981. V. 204. P. 61.
109. Mugnier Y., Moise C., Laviron E.//Ibid. 1981. V. 210. P. 69.
110. Mugnier Y., Fakhr A., Fauconet M. et al.//Acta chim. scand. B. 1983. V. 37. P. 423.
111. Losada J., Moran M.//J. Organometal. Chem. 1984. V. 276. P. 13.
112. Кухаренко С. В., Соловейчик Г. Л., Стрелец В. В.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 1020.
113. Samuel E., Guery D., Vedel J., Basile F.//Organometallics. 1985. V. 4. P. 1073.
114. Fakhr A., Mugnier Y., Gautheron B., Laviron E.//J. Organometal. Chem. 1986. V. 302. P. C7.
115. Fakhr A., Mugnier Y., Gautheron B., Laviron E.//Nouv. J. Chim. 1986. V. 10. P. 601.
116. Стрелец В. В., Соловейчик Г. Л., Сизов А. И. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 2493.
117. Schwembin H., Trischler W., Kieselee H., Brintzinger H. H.//J. Organometal. Chem. 1985. V. 293. P. 353.
118. Etienne M., Choukroun R., Gervais D.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984. P. 915.
119. Lappert M. F., Pickett C. J., Riley P. I., Yarrow P. I. W.//Ibid. 1981. P. 805.
120. Chaloyard A., Darmond A., Tirouflet J., El Murr N.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980. P. 214.
121. Erker G., Engel K., Krüger C. et al.//Z. Naturforsch. B. 1985. B. 40. S. 150.
122. Koch L., Fakhr A., Mugnier Y. et al.//J. Organometal. Chem. 1986. V. 314. P. C17.
123. Renaud S., Mugnier Y., Ronllet L., Laviron E.//Ibid. 1986. V. 309. P. C11.
124. Кухаренко С. В., Стрелец В. В.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 297.
125. Bond A. M., Gasey A. T., Thackeray J. R.//Inorg. Chem. 1974. V. 13. P. 84.
126. Fakhr A., Mugnier Y., Broussier R. et al.//J. Organometal. Chem. 1983. V. 255. P. C8.
127. Fakhr A., Mugnier Y., Broussier R., Gautheron B.//Ibid. 1984. V. 269. P. 53.
128. Fakhr A., Mugnier Y., Broussier R. et al.//Ibid. 1986. V. 317. P. 201.
129. Lemenovskii A. A., Fedin V. P.//Ibid. 1977. V. 132. P. C14.
130. Fakhr A., Mugnier Y., Broussier R., Gautheron B.//J. Organometal. Chem. 1985. V. 279. P. C15.
131. Viard B., Amaudrut J., Sala-Pala J. et al.//Ibid. 1985. V. 292. P. 403.
132. Bond A. M., Bixler J. W., Mocellin E. et al.//Inorg. Chem. 1980. V. 19. P. 1760.
133. Kotz J. C., Vining W., Coco W. et al.//Organometallics. 1983. V. 2. P. 68.
134. Klinger R. J., Huffman J. C., Kochi J. K.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 208.
135. Asaro M. F., Cooper S. R., Cooper N. J.//Ibid. 1986. V. 108. P. 5187.
136. Finke R., Gaughan G., Voegeli R.//J. Organometal. Chem. 1982. V. 229. P. 179.
137. Reeb R., Mugnier Y., Dormond A., Laviron E.//Ibid. 1982. V. 239. P. C1.
138. Mugnier Y., Dormond A., Laviron E.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. P. 257.
139. Sonnenberger D. C., Gaudiello J.//Less Common Metals. 1986. V. 126. P. 411.
140. Silver M. E., Eisenstein O., Fay R. C.//Inorg. Chem. 1983. V. 22. P. 759.
141. Wolczanski P. T., Bercaw J. E.//Account Chem. Res. 1980. V. 13. P. 121.
142. Tang Wong K. L., Thomas J. L., Brintzinger H. H.//J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 3694.
143. Moran M., Santos-Garcia J. J., Masanger J. R., Fernandez V.//J. Organometal. Chem. 1985. V. 295. P. 327.
144. Miholova D., Vlček A. A.//Ibid. 1982. V. 240. P. 413.
145. Becker J. Y., Avraham S., Posin B.//J. Electroanal. Chem. 1987. V. 230. P. 143.
146. Moise C., El Murr N., Riveccie M., Tirouflet J.//C. r. Acad. sci. (Paris). 1978. T. 287. P. 329.

147. El Murr N., Moise C., Riveccie M., Tirouflet J.//Inorg. chim. acta. 1979. V. 32. P. 189.
148. Широкий В. Л.//XI Всесоюз. совещ. по электрохимии органических соединений: Тез. докл. Львов, 1986. С. 19.
149. Эрдман А. А., Зубрейчук З. П., Широкий В. Л. и др.//Там же. С. 259.
150. Денисовиц Л. И., Черных И. Н.//Ион-радикалы в электродных процессах. М.: Наука, 1983. С. 147.
151. Pavlik I., Klikorka J.//Chem. listy. 1987. V. 81. P. 907.
152. Jonas K.//Pure Appl. Chem. 1984. V. 56. P. 63.
153. Bard A., Fleischmann M., Rolinson J.//J. Electroanal. Chem. 1984. V. 168. P. 299.
154. Astruc D.//Account. Chem. Res. 1986. V. 19. P. 377.
155. Astruc D.//Comments Inorg. Chem. 1987. V. 6. P. 61.
156. Astruc D.//Angew. Chem. Inter. Ed. 1988. V. 27. P. 643.
157. Lacoste M., Astruc D.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987. P. 667.
158. Lacoste M., Varret F., Toupet L., Astruc D.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 6504.
159. Saraceno R. A., Ewing A. G.//Abstr. Pap. Pittsburg Conf. and Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Atlantic City, N. J., March 9—13, 1987. Pittsburg, Pa. 1987. P. 54.
160. Kadish K. M., Xu Q. Y., Barbe J.-M.//Inorg. Chem. 1987. V. 26. P. 2665.
161. Geiger W. E., Connelly N. G.//Adv. Organometal. Chem. 1985. V. 24. P. 87.
162. Денисовиц Л. И., Петерлейтнер М. Г., Кравцов Д. Н. и др.//Металлоорган. химия. 1988. Т. 1. С. 301.
163. Кухаренко С. В., Колдашева Е. М., Стрелец В. В.//Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. С. 112.
164. Кухаренко С. В., Соловейчик Г. Л., Стрелец В. В.//Металлоорган. химия. 1989. Т. 2. С. 395.

Институт химической физики АН СССР,
Черноголовка