

Электрохимия бисареновых комплексов хрома

Л.П.Юрьева, Л.Н.Некрасов, С.М.Перегудова

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
117813 ГСП–1 Москва, ул.Вавилова, 28, факс (095) 135–5085*

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119899 ГСП–3 Москва, В–234, Ленинские горы, факс (095) 939–0126*

Обобщены результаты исследований процессов анодного окисления и катодного восстановления бисареновых комплексов хрома. Рассмотрены механизмы многостадийных реакций электровосстановления комплексов. Проанализированы два аспекта их реакционной способности – характер передачи электронных эффектов заместителей в лигандах на реакционный центр и изменение свойств ароматических соединений в результате комплексообразования с атомом хрома.

Библиография – 133 ссылки.

Оглавление

I. Введение	135
II. Процессы электрохимического окисления и восстановления в системах $\text{Fc}^+\text{Fc}^{+/0}$ и $\text{Arene}_2\text{Cr}^{2+/+}$	136
III. Катодное восстановление бисареновых комплексов хрома(0)	145
IV. Закономерности изменения реакционной способности аренов под влиянием координации с атомом хрома в реакциях одноэлектронного переноса	152

I. Введение

Характерным свойством π -комплексов переходных металлов является их способность вступать в реакции окисления и восстановления. Такие соединения могут существовать в форме нейтральных молекул и в виде ионов. Это, главным образом, связано с возможностью реализации разных степеней окисления центрального атома металла при сохранении неизменной природы органических лигандов. Если последние также способны к окислительно-восстановительным превращениям, круг редокс-реакций с участием π -комплексов существенно расширяется.

Знание закономерностей редокс-процессов позволяет прогнозировать реакционную способность металлоорганических соединений в различных химических реакциях. Для изучения редокс-процессов наиболее эффективными оказались электрохимические методы. Высокая точность измерения электрических величин и чувствительность электрохимических характеристик процесса к изменениям электронной структуры молекул обеспечивают строгий количественный уровень исследований.

Проблема реакционной способности π -комплексов переходных металлов определенного типа включает две важные задачи: исследование влияния природы органических лигандов и содержащихся в них заместителей на реакционную способность комплексов и установление характера изменения свойств органической молекулы в результате ее координации с атомом металла.

Применительно к редокс-процессам первая задача может быть решена путем нахождения стандартных потенциалов E_0 в зависимости от характера и числа заместителей в лигандах комплекса. На практике вместо термодинамической величины E_0 обычно пользуются потенциалами полуволны $E_{1/2}$ обратимых процессов электровосстановления или электроокисления соответствующих комплексов. Величины $E_{1/2}$ определяют посредством поляризационных измерений, для чего используют различные виды полярографии, вольтамперометрию на вращающихся электродах, циклическую вольтамперометрию и другие методы. Приводимые в литературе значения $E_{1/2}$, как правило, не включают поправку на межфазный скачок потенциала на границе жидкость/жидкость, возникающий в месте соприкосновения растворов разного состава. Отсутствие надежных сведений о величинах межфазных скачков потенциала затрудняет сопоставление результатов, полученных для одной и той же системы в различных растворителях. Возникновение межфазных скачков потенциала, а также возможные различия сольватируемости компонентов окислительно-восстановительной системы в зависимости от природы растворителя приводят к неодинаковым значениям $E_{1/2}$, измеренным в разных растворителях по отношению к постоянному электроду сравнения. Однако упомянутые эффекты не имеют существенного значения, если все измерения для исследуемой серии соединений проводятся в одном и том же растворителе при одинаковых условиях эксперимента.

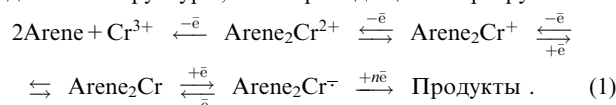
Одним из важнейших в химии π -комплексов переходных металлов является вопрос о влиянии координации органической молекулы с атомом переходного металла на ее свойства. Для выявления общих закономерностей воздействия комплексообразования на реакционную способность «лиганда» проводят сравнительное изучение электрохимического поведения группы некоординированных органических соединений и их π -комплексов.

Л.П.Юрьева. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории металлоорганических соединений ИНЭОС.
Л.Н.Некрасов. Доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник кафедры электрохимии МГУ.
С.М.Перегудова. Кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории металлоорганических соединений ИНЭОС.

Дата поступления 27 декабря 1992 г.

Среди π -комплексов переходных металлов особое место занимают бисареновые комплексы хрома. Открытие дибензолхрома и установление его сэндвичевой структуры^{1,2} сыграло чрезвычайно важную роль в становлении и развитии современной металлоорганической химии. Особенности строения комплексов ряда дибензолхрома – наличие лигандов только одного типа, их ароматическая природа и способность существовать в некоординированном состоянии, формально нулевая валентность центрального атома металла в незаряженных комплексах, а также обратимый характер стадий электронного переноса в системах $\text{Arene}_2\text{Cr}^{+/0}$ и $\text{Arene}_2\text{Cr}^{0/-}$ – делают бисареновые комплексы хрома исключительно удобными объектами для решения общих вопросов реакционной способности π -комплексов переходных металлов.

Для бисареновых комплексов хрома характерны разнообразные редокс-процессы, протекающие как с сохранением сэндвичевой структуры, так и приводящие к ее разрушению



Нейтральные комплексы и однозарядные парамагнитные катионы стабильны; напротив, двухзарядные катионы и анион-радикалы неустойчивы, их образование в ходе реакции доказано с помощью электрохимических методов и ЭПР.

Комплексы хрома – единственные среди бисареновых π -комплексов металлов VIA подгруппы, электрохимия которых изучена достаточно подробно. Электрохимическое поведение молибденовых и вольфрамовых аналогов практически не изучено.

Первые электрохимические исследования бисареновых комплексов хрома^{3–15} были осуществлены вскоре после получения дибензолхрома Фишером.¹ В этих работах на примере дибензолхрома и его простейших производных, содержащих в бензольном лиганде алкильные и арильные группировки, изучены редокс-процессы в системах $\text{Arene}_2\text{Cr}^{+/0}$ с использованием метода полярографии на ртутном капленом электроде (РКЭ). Реакции электровосстановления нейтральных комплексов первоначально были описаны всего на двух примерах.^{15,16} По мере развития методов синтеза круг доступных бисаренхромовых комплексов расширился. Это создало предпосылки для систематического изучения реакционной способности большой серии комплексов данного типа как в реакциях анодного окисления, так и в реакциях катодного восстановления. Расширился и круг используемых электрохимических методов. Наряду с полярографией на РКЭ стали широко применяться методы циклической вольтамперометрии (ЦВА), вращающегося дискового электрода (ВДЭ) и вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭК).

В результате изучения поляризационных характеристик окислительно-восстановительных процессов с участием π -комплексов хрома сформулированы закономерности электродных реакций. С помощью корреляционного анализа установлен механизм передачи электронных эффектов заместителей в молекуле комплекса. На основе сравнительных данных о реакционной способности аренов и их хромовых комплексов в реакциях катодного восстановления выявлен характер изменения свойств ароматического соединения в процессе комплексообразования. Применение современных методов электрохимического эксперимента (ЦВА, ВДЭК) позволило установить механизмы многостадийных реакций электровосстановления, идентифицировать нестабильные промежуточные продукты реакции и исследовать пути их превращения.

Краткое изложение работ по электрохимии бисаренхромовых комплексов содержится в ряде публикаций.^{17–26} Задача данного обзора – возможно более полное рассмотрение результатов исследований, проведенных за последние 10–15

лет, а также обсуждение закономерностей электрохимических процессов и сделанных на их основе выводов, имеющих важное значение для химии π -комплексов переходных металлов.

II. Процессы электрохимического окисления и восстановления в системах $\text{Arene}_2\text{Cr}^{+/0}$ и $\text{Arene}_2\text{Cr}^{2+}/+$

Обратимость стадии одноэлектронного переноса



в протонных^{3–9, 11–13} и апротонных^{10, 14, 27–30} средах характерна для всех известных в настоящее время бисареновых комплексов хрома. Это подтверждают данные, полученные методами полярографии, ЦВА, ВДЭ и ВДЭК, согласно которым потенциалы полуволны $E_{1/2}^{+/0}$ окисления нейтральной формы комплекса и восстановления соответствующего катиона одинаковы, а наклон поляризационных кривых равен 0.06 В, что близко к теоретической величине для обратимого одноэлектронного процесса. Такое же значение в большинстве работ приводится для разности потенциалов катодного (пк) и анодного (па) пиков на циклической вольтамперограмме

$$\Delta E_n = E_{\text{па}} - E_{\text{пк}}$$

при отношении высот пиков, близком к единице:³¹ $i_{\text{пк}}/i_{\text{па}} \approx 1$. На поляризационных характеристиках процессов, включая значения $E_{1/2}$, не сказываются природа материала электрода, состав и концентрация электролита фона. Предельные токи на поляризационных кривых имеют диффузионный характер.

Встречающиеся в некоторых работах данные, формально не соответствующие обратимости процесса, например, разность потенциалов катодного и анодного пиков на циклических вольтамперограммах, значительно превышающая таковую для обратимой реакции,^{32,33} по всей вероятности есть результат недостаточной корректности эксперимента и наличия омических падений потенциала в растворе, что убедительно подтверждается³¹ сопоставлением значений ΔE_n , измеренных с компенсацией омических падений потенциала ($\Delta E_n = 0.06$ В) и без компенсации ($\Delta E_n = 0.12 \div 0.14$ В).

Обратимость электродных реакций, обнаруживаемая с помощью упомянутых экспериментальных методов, – следствие высокого значения плотности стандартных токов обмена i_0 в исследуемых системах или, что то же самое, высоких значений гетерогенных констант скорости стадии электронного переноса при равновесном потенциале k_s . В этих случаях кинетика суммарного процесса целиком определяется кинетикой стадий массопереноса, а потенциалы электрода в каждой точке поляризационной кривой в соответствии с термодинамической формулой Нернста для электродного потенциала – логарифмом отношения приэлектродных концентраций (активностей) окисленной и восстановленной форм электрохимически активного вещества. Определить кинетические параметры непосредственно стадии электронного переноса (i_0 , k_s , коэффициенты переноса α и β для катодной и анодной реакций соответственно) можно, используя методы, позволяющие снять диффузионные ограничения и исследовать кинетику. Так, согласно³⁴, значения k_s для системы бис(бифенил)хром^{+/0}, полученные в процессе импедансных измерений методом переменного-токовой полярографии в семи различных растворителях, находятся в интервале от 0.3 (бензонитрил) до 4 см/с (ацетонитрил). Такие величины отвечают плотности стандартных токов обмена $\sim 30 \div 400$ А/см² и характеризуют очень высокую степень обратимости реакции.

Коэффициент переноса α для этой системы оказался равным 0.5 ± 0.03 .

С приведенными данными согласуются результаты измерения констант скорости гомогенного электронного обмена в растворах циклогексана и бензола между окисленной и восстановленной формами метилзамещенных дибензолхрома ($k_{\text{ex}} \approx 3 \cdot 10^8$ л/(моль·с)), найденных методами ПМР и ЭПР, а также низкие значения энергии активации ($U_f = 8.6$ кДж/моль), характерные для диффузионно контролируемых реакций.³⁵ Аналогичные данные получены для других производных дибензолхрома в ДМСО.²⁸

Высокое значение плотности тока обмена — одно из необходимых условий для возможности использования той или иной окислительно-восстановительной пары в качестве системы сравнения для измерения электродных потенциалов. Это обстоятельство, как и выполнение ряда других условий (близость к сферической форме и большой радиус частиц, низкий заряд иона, стабильность обеих форм редокс-систем и их растворимость в различных растворителях, неизменность геометрии лигандов после электронного переноса³⁶) позволили комиссии по электрохимии ИЮПАК рекомендовать систему бис(бифенил)хром⁺⁰ наряду с системой ферроцен/ферриций для использования в качестве электрода сравнения (выносного или в виде внутреннего стандарта) при электрохимических измерениях в неводных растворителях.³⁷ Специальными исследованиями показано,^{37, 38} что разность потенциалов между обеими названными выше системами в 22 органических растворителях практически постоянна, а отклонение от среднего значения 1.124 В составляет ± 12 мВ при погрешности измерений ± 4 мВ. Этот результат свидетельствует о практически полном отсутствии эффектов специфической сольватации катионов и незначительном изменении электростатической составляющей при переходе от одного растворителя к другому. Редокс-пара бис(бифенил)хром⁺⁰ оказалась наилучшей системой сравнения в неводных средах. Появилась возможность для корректного сопоставления параметров электродных реакций, исследуемых в различных органических растворителях методами потенциометрии, вольтамперометрии и полярографии. Сводная таблица значений потенциалов полувольтных процессов электровосстановления большого числа катионов металлов, измеренных по отношению к рассматриваемому электроду сравнения в 38 органических растворителях, опубликована в статье⁴³. Использование бис(бифенил)хрома для аналогичных целей в водных растворах нецелесообразно в связи с неустойчивостью его катионной формы, нерастворимостью нейтрального комплекса и сильно выраженными адсорбционными явлениями.³⁹

Полученные на основе электрохимических измерений данные по энтропии реакций электровосстановления катионов бис(бифенил)хрома⁴⁰ и дибензолхрома³⁴ в ряде растворителей дают информацию о температурной зависимости соответствующих стандартных редокс-потенциалов. Установлено, что энтропия этих реакций линейно снижается с ростом акцепторного числа растворителя.⁴⁰

Изменение зарядности бисареновых комплексов хрома в процессе одноэлектронного переноса сопровождается лишь очень небольшой реорганизацией внутренней сферы частицы. Так, длина связи хром—углерод при переходе от восстановленной к окисленной форме дибензолхрома меняется^{41, 42} всего на 0.012 Å, а свободная энергия внутрисферной реорганизации ΔG_{is}^+ составляет ~ 0.8 кДж/моль, что по крайней мере в 20 раз ниже значения свободной энергии реорганизации внешней сферы (растворителя). Это позволило авторам работы³⁴ использовать дибензолхром в качестве одного из модельных объектов для проверки теории реорганизации растворителя, лежащей в основе современных подходов к трактовке элементарного акта переноса электрона в гомогенных окислительно-восстановительных и

электрохимических реакциях в конденсированных системах.^{44–45}

Дибензолхром и его замещенные — интересные объекты исследования адсорбции органических катионов на границе раздела фаз. Малая растворимость солей бисареновых комплексов хрома в воде — одна из главных причин сильной адсорбции катионов на электродах в водных средах.⁴ С этим связано появление адсорбционных волн (волн Брдижки) на полярограммах, полученных в водных растворах иодидов некоторых алкильных замещенных дибензолхрома.^{7–9}

Адсорбция катионов дибензолхрома и бис-(бифенил)хрома на границах водный раствор/ртуть и раствор/воздух изучена^{46, 47} методами электрокапиллярных кривых и максимального давления воздуха в пузырьке. Адсорбируемость этих частиц обуславливается рядом факторов: их положительным зарядом, эффектом выжимания на границу раздела фаз из-за нарушения структуры воды, взаимодействием π -электронов ароматической системы с поверхностью электрода, наличием неспаренного электрона. Сильное влияние на адсорбцию оказывает также природа аниона фона. При сопоставлении адсорбционных свойств катионов дибензолхрома, бис(бифенил)хрома и тетраэтиламмония установлено, что наличие неспаренного электрона и системы π -электронов в катион-радикалах π -комплексов способствует их адсорбции на ртути в отсутствие специфического взаимодействия анионов фона с поверхностью электрода (анионы сульфата), но несколько уменьшает адсорбируемость, если такое взаимодействие имеет место (иодид-анионы). Отмечается^{48, 49} появление пиков адсорбционной природы на циклических вольтамперограммах дибензолхрома, бис(бифенил)хрома и бис(нафталин)хрома, полученных на платиновом электроде в растворах ТГФ.

Наличие предельных диффузионных токов на поляризационных кривых электровосстановления или электроокисления π -комплексов хрома, измеренных с помощью РКЭ или ВДЭ, позволяет определять коэффициенты диффузии этих соединений. Соответствующие данные для ряда производных дибензолхрома в нескольких растворителях приводятся в работах^{34, 39, 50}.

Бисареновые комплексы хрома являются одними из наиболее легко окисляющихся π -комплексов переходных металлов. Незамещенный дибензолхром окисляется при высоких отрицательных потенциалах. Измеряемая величина $E_{1/2}$ (отн.нас.к.э.) зависит от растворителя: -0.71 (ДМФА), -0.77 (АН), -0.795 (БН), -0.93 (ФА),³⁴ -0.76 В (ДМСО).²⁹ (Обозначения растворителей приведены в примечании к табл.1.) Дибензолмолибден окисляется несколько труднее дибензолхрома: величина $\Delta E_{1/2}$ составляет⁴ 0.1 В. Данные по электроокислению дибензолвольфрама в литературе отсутствуют.

Сравнение⁵¹ поведения в реакции электроокисления дибензолхрома, дибензолванадия и циклопентадиенил(циклогептатриенил)хрома показало, что 18-электронный

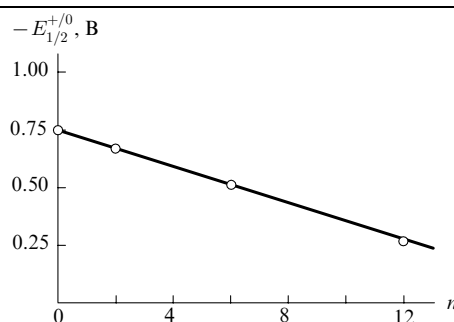


Рис. 1. Зависимость $E_{1/2}^{+0}$ фенилзамещенных дибензолхрома от числа фенильных заместителей в комплексе

Таблица 1. Значения $E_{1/2}$ редокс-процессов $\text{Arene}_2\text{Cr}^{0/+}$ и $\text{Arene}_2\text{Cr}^{2+/+}$

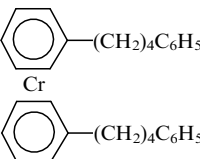
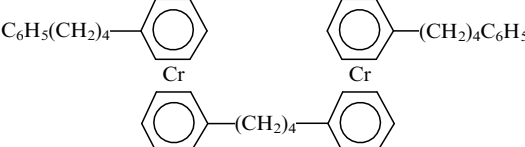
N	Соединение	$-E_{1/2}^{+/0}$, ($-E_{1/2}^{2+/+}$), В	Растворитель	Электролит фона	Метод (электрод)	Ссылки
1	$(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$	0.97	H_2O	0.5 М LiCl	РКЭ	6
		0.835	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0.5 М LiCl	РКЭ	5
		0.807 ^a	$\text{CH}_3\text{OH}:\text{C}_6\text{H}_6 = 4:1$	0.3 М NaOH	РКЭ	4
		0.81 ^a	$\text{CH}_3\text{OH}:\text{C}_6\text{H}_6 = 4:1$	0.5 М LiCl	РКЭ	3
		1.04	ФА	0.2 М NaClO ₄	РКЭ	10
		0.81	ДМФА	0.2 М NaClO ₄	РКЭ	10
		0.80	ДМФА	0.1 М ТЭАСlO ₄	РКЭ	27
		0.81	ДМФА	0.1 М ТЭАСlO ₄ (Pt)		52
		0.82	ДМФА	0.1 М ТЭАСlO ₄ (Pt)		53
		1.3 ^b	ДМЭ	0.1 М ТБАСlO ₄	РКЭ	14
		0.685	ДМЭ	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (CV)	54, 55
		0.72	ДМЭ	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (CV)	51
		(-1.14)	ДМЭ (-45°C)	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (CV)	51
		(-0.94) ^c	ТГФ (-80°C)	0.05 М ТБАРF ₆	ЦВА (Pt)	48
		0.746	ДМСO	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (Pt)	28
		0.76	ДМСO	0.1 М ТБАВF ₄	ВДЭ (Hg/Au)	29
		0.770	АН	0.1 М ТБАРF ₆	РКЭ, ЦВА (Hg)	34
		0.710	ДМФА	0.1 М ТБАРF ₆	РКЭ, ЦВА (Hg)	34
		0.930	ФА	0.1 М ТБАРF ₆	РКЭ, ЦВА (Hg)	34
		0.795	БН	0.1 М ТБАРF ₆	РКЭ, ЦВА (Hg)	34
		0.80	CH_2Cl_2	0.1 М ТБАРF ₆	ЦВА (Pt)	56
		0.885 ^a	$\text{CH}_3\text{OH}:\text{C}_6\text{H}_6 = 4:1$	0.3 М NaOH	РКЭ	4
		0.775	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{C}_6\text{H}_6 = 7:3$	0.5 М LiCl	РКЭ	12
		0.89	ДМФА	ТЭАСlO ₄	(Pt)	53
2	$(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}$	0.85	ДМФА	0.1 М ТЭАСlO ₄	РКЭ	27
		1.04	H_2O	0.5 М LiCl	РКЭ	6
		0.82	ДМСO	0.1 М ТБАВF ₄	ВДЭ (Hg/Au)	29
		1.06	H_2O	0.5 М LiCl	РКЭ	7
		0.93	ДМФА	0.1 М ТЭАСlO ₄	РКЭ	27
3	$[1,2-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{Cr}$	0.73	ДМЭ	ТБАСlO ₄	ЦВА (CV)	57
		1.06	H_2O	0.5 М LiCl	РКЭ	7
4	$[1,3-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{Cr}$	0.92	ДМФА	0.1 М ТЭАСlO ₄	РКЭ	27
		0.88	ДМСO	0.1 М ТБАВF ₄	ВДЭ (Hg/Au)	29
		0.77	ДМЭ	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (CV)	58
		1.06	H_2O	0.5 М LiCl	РКЭ	7
		1.008 ^a	$\text{CH}_3\text{OH}:\text{C}_6\text{H}_6 = 4:1$	0.3 М NaOH	РКЭ	4
5	$[1,4-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{Cr}$	0.916	ДМСO	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (Pt)	28
		1.06	H_2O	0.5 М LiCl	РКЭ	6
6	$[1,2,4-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{Cr}$	1.00 ^a	$\text{CH}_3\text{OH}:\text{C}_6\text{H}_6 = 4:1$	0.3 М NaOH	РКЭ	4
		0.97	ДМФА	0.1 М ТЭАСlO ₄	РКЭ	27, 53
7	$[1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{Cr}$	0.94	ДМСO	0.1 М ТБАВF ₄	ВДЭ (Hg/Au)	29
		1.12	H_2O	0.5 М LiCl	РКЭ	7
		1.63 ^d	ТГФ	ТБАРF ₆	ЦВА (Pt)	59
		(0.16) ^d	ТГФ	ТБАРF ₆	ЦВА (Pt)	59
		0.94	ДМЭ	ТБАСlO ₄	ЦВА (CV)	51
8	$[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6]_2\text{Cr}$	(-0.45)	ДМЭ (-45°C)	ТБАСlO ₄	ЦВА (CV)	51
		0.83	ДМФА	0.1 М ТЭАСlO ₄	РКЭ	27
9	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)$	1.05	H_2O	0.5 М LiCl	РКЭ	8
		0.86	ДМФА	0.1 М ТЭАСlO ₄	РКЭ	27
10	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}$	0.81	ДМСO	0.1 М ТБАВF ₄	ВДЭ (Hg/Au)	29
		0.89	ДМФА	0.1 М ТЭАСlO ₄	РКЭ	27
11	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4]\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5)$	0.92	ДМФА	0.1 М ТЭАСlO ₄	РКЭ	27
		0.96	H_2O	0.5 М LiCl	РКЭ	6
12	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{Cr}$	1.05	H_2O	0.5 М LiCl	РКЭ	9
		1.02	H_2O	0.5 М LiCl	РКЭ	9
13	$(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}$	0.90	H_2O	0.5 М LiCl	РКЭ	6
		0.82	ДМСO	0.1 М ТБАВF ₄	ВДЭ (Hg/Au)	29
14	$[1,3-(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{Cr}$	0.82	ДМСO	0.1 М ТБАВF ₄	ВДЭ (Hg/Au)	29
		0.82	ДМСO	0.1 М ТБАВF ₄	ВДЭ (Hg/Au)	29
15	$(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}$	0.82	ДМСO	0.1 М ТБАВF ₄	ВДЭ (Hg/Au)	29
		0.82	ДМСO	0.1 М ТБАВF ₄	ВДЭ (Hg/Au)	29
16		0.82	ДМСO	0.1 М ТБАВF ₄	ВДЭ (Hg/Au)	29
		0.82	ДМСO	0.1 М ТБАВF ₄	ВДЭ (Hg/Au)	29
17		0.82	ДМСO	0.1 М ТБАВF ₄	ВДЭ (Hg/Au)	29
		0.82	ДМСO	0.1 М ТБАВF ₄	ВДЭ (Hg/Au)	29

Таблица 1 (продолжение)

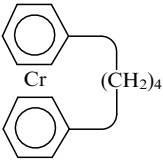
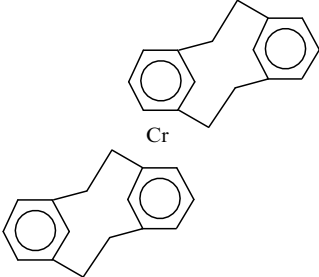
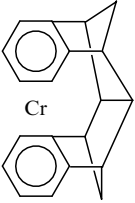
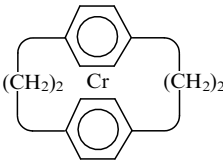
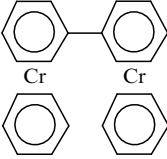
N	Соединение	$-E_{1/2}^{+/0}$, ($-E_{1/2}^{2+/+}$), В	Растворитель	Электролит фона	Метод (электрод)	Ссылки
18		0.79	ДМСО	0.1 М ТБАВF ₄	ВДЭ (Hg/Au)	29
19		0.82	ДМЭ	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (СУ)	58
20		0.73	ДМЭ	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (СУ)	57
21		0.74 (-1.24)	ДМЭ ДМЭ (-45°C)	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (СУ)	51
22	(C ₆ H ₅ -η ⁶ -C ₆ H ₅)Cr(C ₆ H ₆)	0.87 0.78(5) 1.3 ^b	H ₂ O C ₂ H ₅ OH ДМЭ	0.5 М LiCl 0.5 М LiCl 0.1 М ТБАСlO ₄	РКЭ РКЭ РКЭ	7 5 15
23	(C ₆ H ₅ -η ⁶ -C ₆ H ₅) ₂ Cr	0.669 ^c 0.66 0.72 0.697 1.340 ^f 1.10 ^b 0.74 0.750 0.89 0.645 0.66	H ₂ O C ₂ H ₅ OH C ₂ H ₅ OH:C ₆ H ₆ =4:1 ТГФ ДМФА ДМФА ДМФА ФА ДМСО ДМСО	1 М KCl 0.5 М LiCl 0.5 М LiCl 0.1 М LiCl 0.1 М ТБАВF ₄ 0.1 М ТЭАСlO ₄ 0.1 М ТЭАСlO ₄ (Pt) 0.5 М NaClO ₄ 0.5 М NaClO ₄ 0.1 М ТБАСlO ₄ 0.1 М ТБАВF ₄	РКЭ РКЭ РКЭ РКЭ ЦВА (Pt) ЦВА (СУ) ЦВА (Pt) ЦВА (Pt) ЦВА (Pt) ВДЭ (Hg/Au)	39 6 5 11 60 30 53 10 10 28 29
24	(4-FC ₆ H ₄ -η ⁶ -C ₆ H ₅)Cr(η ⁶ -C ₆ H ₅ C ₆ H ₅)	0.686	C ₂ H ₅ OH:C ₆ H ₆ =4:1	0.1 М LiCl	РКЭ	11
25	(4-ClC ₆ H ₄ -η ⁶ -C ₆ H ₅)Cr(η ⁶ -C ₆ H ₅ C ₆ H ₅)	0.679	C ₂ H ₅ OH:C ₆ H ₆ =4:1	0.1 М LiCl	РКЭ	11
26	(4-BrC ₆ H ₄ -η ⁶ -C ₆ H ₅)Cr(η ⁶ -C ₆ H ₅ C ₆ H ₅)	0.672	C ₂ H ₅ OH:C ₆ H ₆ =4:1	0.1 М LiCl	РКЭ	11
27	[(C ₆ H ₅) ₃ -η ⁶ -C ₆ H ₃] ₂ Cr	0.53	ДМСО	0.1 М ТБАВF ₄	ВДЭ (Hg/Au)	24, 61, 62
28	[(C ₆ H ₅) ₆ -η ⁶ -C ₆] ₂ Cr	0.28	ДМСО	0.1 М ТБАВF ₄	ВДЭ (Hg/Au)	24, 61, 62
29		0.82 ^c 0.37	АН	0.1 М ТЭАВF ₄	ЦВА	63
30	(FC ₆ H ₅)Cr(C ₆ H ₆)	0.57	ДМСО	0.1 М ТБАВF ₄	ВДЭ (Hg/Au)	62
31	(FC ₆ H ₅) ₂ Cr	0.367	АН	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (Pt)	32
32	(ClC ₆ H ₅) ₂ Cr	0.336	АН	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (Pt)	32
33	[1,4-(CH ₃) ₂ -2-ClC ₆ H ₃] ₂ Cr	0.516	АН	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (Pt)	32
34	(IC ₆ H ₅) ₂ Cr	0.34	ДМСО	0.1 М ТБАВF ₄	ВДЭ (Hg/Au)	62

Таблица 1 (продолжение)

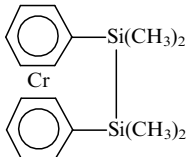
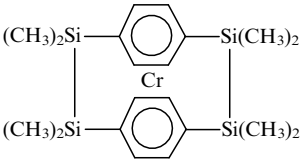
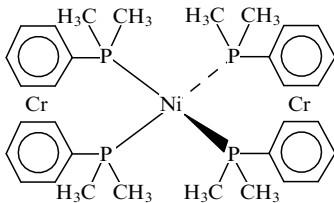
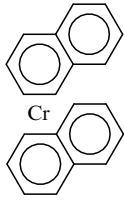
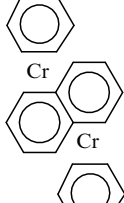
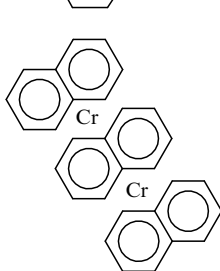
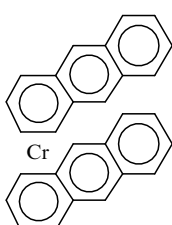
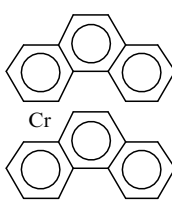
N	Соединение	$-E_{1/2}^{+/0}$, ($-E_{1/2}^{2+/+}$), В	Растворитель	Электролит фона	Метод (электрод)	Ссылки
35	$(CF_3C_6H_5)_2Cr$	0.24 0.190	ДМСО АН	0.1 М ТБАВF ₄ 0.1 М ТБАСlO ₄	ВДЭ (Hg/Au) ЦВА (Pt)	62 32
36	$[1,3-(CF_3)_2C_6H_4]_2Cr$	-0.385	АН	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (Pt)	32
37	$[1,4-(CF_3)_2C_6H_4]_2Cr$	-0.337	АН	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (Pt)	32
38	$(1,2-CF_3C_6H_4Cl)_2Cr$	-0.165	АН	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (Pt)	32
39	$(1,4-CF_3C_6H_4Cl)_2Cr$	-0.125	АН	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (Pt)	32
40	$(CH_3OC_6H_5)_2Cr$	0.767	АН	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (Pt)	32
41	$[(CH_3)_2NC_6H_5]Cr(C_6H_6)$	0.958	АН	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (СУ)	31
42	$[(CH_3)_2NC_6H_5]_2Cr$	1.075	АН	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (СУ)	31
43	$[(CH_3)_2NC_6H_5]Cr(C_6H_5COOCH_3)$	0.743	АН	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (СУ)	31
44	$(HCOC_6H_5)Cr(C_6H_6)$	0.51	ДМСО	0.1 М ТБАВF ₄	ВДЭ (Hg/Au)	29
45	$(HCOC_6H_5)_2Cr$	0.27	ДМСО	0.1 М ТБАВF ₄	ВДЭ (Hg/Au)	29
46	$(CH_3COC_6H_5)Cr(C_6H_6)$	0.616	АН	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (СУ)	31
47	$(CH_3COC_6H_5)_2Cr$	0.429 0.38	АН ДМСО	0.1 М ТБАСlO ₄ ТБАВF ₄	ЦВА (СУ) ВДЭ (Hg/Au)	31 29
48	$(C_6H_5CO-\eta^6-C_6H_5)Cr(C_6H_6)$	0.59	ДМФА	0.1 М ТЭАСlO ₄	РКЭ	16, 53
49	$(NCC_6H_5)Cr(C_6H_6)$	0.46	ДМСО	0.1 М ТБАВF ₄	ВДЭ (Hg/Au)	62
50	$(NCC_6H_5)Cr(C_6H_5CH_3)$	0.49	ДМСО	0.1 М ТБАВF ₄	ВДЭ (Hg/Au)	62
51	$(NCC_6H_5)Cr(C_6H_5OCH_3)$	0.43	ДМСО	0.1 М ТБАВF ₄	ВДЭ (Hg/Au)	62
52	$(NCC_6H_5)Cr(C_6H_5COCH_3)$	0.28	ДМСО	0.1 М ТБАВF ₄	ВДЭ (Hg/Au)	62
53	$(NCC_6H_5)Cr(C_6H_5F)$	0.26	ДМСО	0.1 М ТБАВF ₄	ВДЭ (Hg/Au)	62
54	$(NCC_6H_5)Cr(C_6H_5Cl)$	0.27	ДМСО	0.1 М ТБАВF ₄	ВДЭ (Hg/Au)	62
55	$(NCC_6H_5)Cr(C_6H_5CF_3)$	0.18	ДМСО	0.1 М ТБАВF ₄	ВДЭ (Hg/Au)	62
56	$(NCC_6H_5)_2Cr$	0.14	ДМСО	0.1 М ТБАВF ₄	ВДЭ (Hg/Au)	62
57	$(CH_3OCOC_6H_5)Cr(C_6H_6)$	0.615	АН	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (Pt)	31
58	$(CH_3OCOC_6H_5)_2Cr$	0.407	АН	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (Pt)	31
59	$(C_2H_5OCOC_6H_5)Cr(C_6H_6)$	0.617	АН	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (Pt)	31
60	$(C_2H_5OCOC_6H_5)_2Cr$	0.421 0.65	АН H ₂ O	0.1 М ТБАСlO ₄ 0.1 М KCl	ЦВА (Pt) ЦВА (Pt)	31 64
61	$[1,2-(CH_3OCO)_2C_6H_4]Cr(C_6H_6)$	0.464	АН	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (Pt)	31
62	$[1,2-(CH_3OCO)_2C_6H_4]_2Cr$	0.157	АН	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (Pt)	31
63	$[1,2-(C_2H_5OCO)_2C_6H_4]_2Cr$	0.20	ДМСО	0.1 М ТБАВF ₄	ВДЭ (Hg/Au)	65
64	$[1,3-(CH_3OCO)_2C_6H_4]Cr(C_6H_6)$	0.409	АН	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (Pt)	31
65	$[1,3-(CH_3OCO)_2C_6H_4]_2Cr$	0.064	АН	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (Pt)	31
66	$[1,4-(CH_3OCO)_2C_6H_4]Cr(C_6H_6)$	0.407	АН	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (Pt)	31
67	$[1,4-(CH_3OCO)_2C_6H_4]_2Cr$	0.049	АН	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (Pt)	31
68	$(CH_3OCOCH_2C_6H_5)Cr(C_6H_6)$	0.782	АН	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (Pt)	31
69	$(CH_3OCOCH_2C_6H_5)_2Cr$	0.751	АН	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (Pt)	31
70	$(C_2H_5OCOCH_2C_6H_5)Cr(C_6H_6)$	0.797	АН	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (Pt)	31
71	$(C_2H_5OCOCH_2C_6H_5)_2Cr$	0.759 0.70	АН ДМСО	0.1 М ТБАСlO ₄ 0.1 М ТБАВF ₄	ЦВА (Pt) ВДЭ (Hg/Au)	31 29
72	$(CH_3OCOCH_2CH_2C_6H_5)Cr(C_6H_6)$	0.826	АН	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (Pt)	31
73	$(CH_3OCOCH_2CH_2C_6H_5)_2Cr$	0.837	АН	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (Pt)	31
74	$(C_2H_5OCOCH_2CH_2C_6H_5)Cr(C_6H_6)$	0.834	АН	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (Pt)	31
75	$(C_2H_5OCOCH_2CH_2C_6H_5)_2Cr$	0.840 0.80	АН ДМСО	0.1 М ТБАСlO ₄ 0.1 М ТБАВF ₄	ЦВА (Pt) ВДЭ (Hg/Au)	31 29
76	$(C_2H_5OCOCH=CHC_6H_5)_2Cr$	0.55	ДМСО	0.1 М ТБАВF ₄	ВДЭ (Hg/Au)	29
77	$(C_6H_5COCH=CH-\eta^6-C_6H_5)_2Cr$	0.50	ДМСО	0.1 М ТБАВF ₄	ВДЭ (Hg/Au)	29
78	$(C_6H_5C\equiv C-\eta^6-C_6H_5)_2Cr$	0.68	ДМСО	0.1 М ТБАВF ₄	ВДЭ (Hg/Au)	61, 62
79	$[(C_6H_5)_3Si-\eta^6-C_6H_5]_2Cr$	0.55	ДМЭ	0.1 М ТЭАСlO ₄	ЦВА (СУ)	66
80		0.69	ДМЭ	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (Pt)	67
81		0.66	ДМЭ	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (Pt)	67
82	$[(CH_3)_2PC_6H_5]Cr(C_6H_6)$	0.62	ДМЭ	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (СУ)	68
83	$[(CH_3)_2PC_6H_5]_2Cr$	0.57	ДМЭ	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (СУ)	68

Таблица 1 (окончание)

N	Соединение	$-E_{1/2}^{+/0}$, ($-E_{1/2}^{2+/+}$), В	Растворитель	Электролит фона	Метод (электрод)	Ссылки
84		0.70	ДМЭ	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (СУ)	68
85		1.190 ^d (-0.196) ^d 1.84 ^d	ТГФ ТГФ ЭДА	ТБАРF ₆ ТБАРF ₆ ТБАРF ₆	ЦВА (Pt) ЦВА (Pt) ЦВА (Pt)	49 49 49
86		0.80 ^d (-0.38) ^d	ТГФ ТГФ	ТБАРF ₆ ТБАРF ₆	ЦВА (Pt) ЦВА (Pt)	49 49
87		2.04 ^d	ЭДА	ТБАРF ₆	ЦВА (Pt)	49
88		1.4 ^b	ДМЭ	0.1 М ТБАСlO ₄	РКЭ	15
89		0.651 (-0.82)	ДМФА ДМФА	0.1 М ТБАСlO ₄ 0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (Pt) ЦВА (Pt)	69 69
90	(C ₅ H ₅ N)Cr(C ₆ H ₆)	0.560	ДМЭ	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (СУ)	55
91	(C ₅ H ₅ N) ₂ Cr	0.445	ДМЭ	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (СУ)	55
92	(C ₅ H ₅ As) ₂ Cr	0.51	ДМЭ	0.1 М ТБАСlO ₄	ЦВА (СУ)	54
93	(C ₅ H ₅ BR) ₂ Cr	R = CH ₃ -0.45 R = C ₆ H ₅ -0.53	CH ₂ Cl ₂ CH ₂ Cl ₂	ТБАРF ₆ ТБАРF ₆	ЦВА (Pt) ЦВА (Pt)	70 70

Примечание.3 Значения $E_{1/2}$ определялись либо непосредственно из поляризационных кривых (РКЭ, ВДЭ), либо находились как полусумма потенциалов катодного ($E_{\text{нк}}$) и анодного ($E_{\text{на}}$) пиков на циклических вольтамперограммах. Содержащиеся в табл. 1 и последующих таблицах, а также приводимые в тексте статьи значения электродных потенциалов, если это не оговорено особо, измерены по отношению к потенциалу водного насыщенного каломельного электрода. В остальных случаях даны указания на использованный электрод сравнения. В таблице приводятся также условия эксперимента (способ измерения, материал электрода, растворитель и состав электролита фона), наиболее важным из которых при обратимости процесса является природа растворителя. В таблице и тексте приняты следующие сокращения: СУ – стеклоуглерод, АН – ацетонитрил, БН – бензонитрил, ДМСО – диметилсульфоксид, ДМФА – диметилформамид, ДМЭ – диметоксизтан, ТГФ – тетрагидрофуран, ФА – формамид, ЭДА – этилендиамин, ТБА – тетрабутиламмоний, ТЭА – тетраэтиламмоний.

Электроды сравнения: ^a к.э. 0.5 М LiCl, CH₃OH-C₆H₆; ^b Ag/AgClO₄; ^c Ag/AgCl/4 М водный LiCl; ^d Ag/AgNO₃; ^e Ag/AgCl; ^f Ag/AgBF₄.

дибензолхром окисляется легче 17-электронного ванадиевого комплекса ($E_{1/2}$ в ДМЭ равны -0.72 и -0.35 В соответственно) и несимметричного комплекса хрома с различными лигандами (C_5H_5 и C_7H_7): для последнего $E_{1/2}^{+/0} = -0.61$ В.

На величину потенциала полуволны сильное влияние оказывают заместители в ареновом лиганде. В зависимости от природы заместителей и их количества в молекуле комплекса значения $E_{1/2}^{+/0}$ изменяются от -1 до $+0.4$ В.

Потенциалы полуволны обратимых редокс-переходов $+0$ и $2+/+$ для бисареновых π -комплексов хрома приведены в табл. 1.

Введение алкильных заместителей в молекулу дибензолхрома сдвигает $E_{1/2}$ в область отрицательных значений.^{4, 6–9, 12, 27, 53} Введение же фенильных заместителей затрудняет окисление.¹⁰ При этом соблюдается принцип аддитивности. Например, сдвиг $E_{1/2}$ от введения одной алкильной группы одинаков для метильного и этильного радикалов и составляет 0.03 В. На соблюдение принципа аддитивности указывалось и в других работах.^{29, 31, 62} Сдвиг $E_{1/2}$ при введении одной формильной группировки равен 0.27 В, а при введении цианогруппы 0.3 В (соединения 1, 44, 45, 49, 56).[†] Соблюдение принципа аддитивности при накоплении фенильных групп в молекуле дибензолхрома иллюстрируется рис. 1. В ряде случаев наблюдается отклонение от этого принципа. Так, два изомерных соединения (36, 37), содержащие в каждом бензольном лиганде по две CF_3 -группы, характеризуются разными значениями $E_{1/2}$ ($+0.385$ и $+0.337$ В соответственно).

Следует отметить, что авторы ранних публикаций,^{6,8} посвященных электрохимии алкилзамещенных дибензолхрома, имели дело не с индивидуальными соединениями, а со смесью продуктов, получающихся в условиях синтеза комплексов по Фишеру¹ из алкилбензолов и $CrCl_3$ в присутствии алюминиевой пыли и $AlCl_3$ в результате побочных реакций переалкилирования и изомеризации.⁷¹ В работе²⁷ выполнено полярографическое исследование серии индивидуальных этилзамещенных дибензолхрома с общей формулой $(C_2H_5)_n C_{12}H_{12-n}Cr$ ($n = 1 \div 4$), полученных по методу Фишера с последующим разделением смеси комплексов четкой рефракцией.

К началу 1980-х годов в области синтеза бисаренхромовых комплексов были достигнуты определенные успехи. Соединения стали получать как с помощью традиционных химических методов (использование реакции металлизации,^{72, 73} превращения функциональных групп⁷⁴), так и непосредственно из аренов и паров хрома в высоком вакууме.^{75–77} В электрохимические исследования было вовлечено большое число новых производных дибензолхрома, содержащих в ареновом лиганде атом галогена, метокси- и аминогруппы, заместители с кратными связями $C=O$, $C=C$, $C\equiv C$, $C\equiv N$ и др., а также π -комплексы хрома с гетероциклами, конденсированными ароматическими соединениями в качестве лигандов.

Изучено анодное окисление ареновых комплексов с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями (CH_3O , $(CH_3)_2N$, F, Cl, CF_3 , COR, COOR и др.) в различных комбинациях методами ЦВА на платине и стеклоуглероде в апротонных растворителях.^{28, 31, 32} Электрохимическое окисление большой серии бисаренхромовых комплексов с различными заместителями исследовано методом ВДЭ из амальгамированного золота в ДМСО.^{29, 61, 62}

Наиболее сильным донором электронов из изученных заместителей является диметиламиногруппа,³¹ затем следует карбоксилатная COO^- -группа. Метоксигруппа обнаруживает двойственное поведение в зависимости от растворителя. В АН она ведет себя как донор электронов

Таблица 2. Значения $E_{1/2}^{+/0}$ для комплексов $(XC_6H_5)_2Cr$

X	Растворитель	$-E_{1/2}^{+/0}$, В	Ссылки
$COOC_2H_5$	АН	0.421	31
$CH=CHCOOC_2H_5$	ДМСО	0.55	29
$CH_2COOC_2H_5$	ДМСО	0.70	29
$CH_2CH_2COOC_2H_5$	ДМСО	0.80	29
CH_2CH_3	ДМСО	0.82	29

средней силы,³² а в ДМСО оказывает слабое акцепторное действие.^{28, 29}

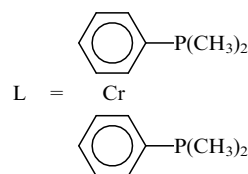
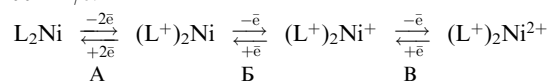
Мостиковая полиметиленовая цепочка $-(CH_2)_n-$ по своему электронодонорному эффекту мало отличается от алкильного заместителя.

Формильная, кетонная, сложноэфирная группировки являются сильными акцепторами электронов. Если карбоксильная группа и ареновый лиганд разделены винильным или метиленовым звеном, влияние карбоксильной группы на реакционную способность ослабляется, а при введении двух метиленовых звеньев практически перестает сказываться (табл. 2).

Самым сильным электроноакцепторным заместителем является нитрильная группа: сдвиг $E_{1/2}$ в анодную область составляет 0.31 В в расчете на одну CN -группу.²⁹ Наиболее высокий положительный потенциал полуволны окисления (0.385 В) имеет бис[ди-1,3-(трифторметил)бензол]хром (36), содержащий 4 акцепторных CF_3 -группы в молекуле.³² Соединения такого типа отличаются высокой стабильностью на воздухе.

Изучено электрохимическое поведение серии силлизамещенных дибензолхрома – соединения (79–81). Бис(трифенилсилил-бензол)хром окисляется при более положительном потенциале полуволны, чем дибензолхром (анодный сдвиг составляет 135 мВ).⁶⁶ Производные (80, 81) с одним или двумя дисилильными мостиками окисляются при потенциалах, близких к потенциалу окисления дибензолхрома.⁶⁷ При высоких положительных потенциалах ($E > 0.9$ В) наблюдается необратимое окисление этих соединений, сопровождающееся разрушением сэндвичевой структуры комплекса. Комплекс с одним атомом кремния в мостике $[\eta^6-C_6H_5Si(C_6H_5)_2-\eta^6-C_6H_5]Cr$ не удалось исследовать из-за чрезвычайной легкости его расщепления.⁶⁶

Методом ЦВА изучено электрохимическое окисление бензол(диметилфосфинобензол)хрома (82), бис(диметилфосфинобензол)хрома (83) и трехъядерного комплекса (84), содержащего две молекулы (83), координированные с нульвалентным никелем.⁶⁸ Редокс-реакции с участием комплекса (84) характеризуются тремя стадиями электронного переноса: первая (А) и вторая (Б) обратимы, третья (В) обратима только ниже $25^\circ C$ и при скорости наложения потенциала > 100 мВ/с.



Первая стадия соответствует переносу двух электронов с участием двух электрохимически независимых атомов хрома. Вторая и третья стадии соответствуют окислению по атому никеля.

Одновременное окисление двух атомов хрома наблюдается также в биядерном комплексе (17), где два

[†] Здесь и далее по тексту приведены номера соединений в табл. 1.

фрагмента дибензолхрома разделены тетраметиленовой цепочкой.²⁹

Две молекулы дибензолхрома, непосредственно связанные в комплексе μ -(η^{12} -бифенил)бис[(η^6 -бензол)хрома] (29), влияют друг на друга.⁶³ На полярограмме имеются две обратимые одноэлектронные волны, соответствующие окислению (29) до моно- и дикатионов. $E_{1/2}$ первой стадии сдвинут на 0.06 В в катодную область по сравнению с $E_{1/2}$ дибензолхрома, что свидетельствует об электронодонорном характере дибензолхрома как заместителя. Редокс-потенциал второй стадии существенно сдвинут в сторону положительных значений ($E_{1/2} = -0.37$ В). Это указывает на ярко выраженные электроакцепторные свойства катионного фрагмента ($C_6H_6CrC_6H_5$)⁺.

Электрохимическое поведение биядерного дибензолхромована (μ, η^{12} - $C_6H_5C_6H_5$)₂Cr₂ практически не изучено. Имеется лишь упоминание⁷⁸ о возможности получения его монокатиона при электрохимическом восстановлении соответствующего дикатиона.

Исследование электрохимического поведения комплексов хрома с конденсированными ароматическими углеводородами^{15, 33, 69} привело к противоречивым результатам. По данным³³ для систем $Ag\eta^{e2}Cr^{+/0}$, где $Ag\eta^{e2}$ – нафталин, флуорен, фенантрен, антрацен и др., потенциалы полуволн практически одинаковы и равны $E_{1/2}$ дибензолхрома. По данным других авторов^{15, 69} $E_{1/2}$ комплексов отличаются от $E_{1/2}$ дибензолхрома. Так, сообщается¹⁵ о более легком окислении бис(антрацен)хрома по сравнению с дибензолхромом (разность потенциалов $\Delta E_{1/2} = -0.1$ В). Согласно⁶⁹ бис(фенантрен)хром окисляется труднее дибензолхрома ($\Delta E_{1/2} = 0.15$ В).

Такие противоречивые результаты, по-видимому, можно объяснить ошибкой в определении структуры хромовых комплексов, полученных по методу Фишера.⁷⁹ Известно, что в условиях синтеза (нагревание в присутствии алюминиевой пыли и $AlCl_3$) конденсированные ароматические углеводороды частично гидрируются,^{80, 81} что не учитывалось авторами работ.^{15, 33} В этом смысле более надежны результаты работы,⁶⁹ в которой бис(фенантрен)хром получен методом низкотемпературной соконденсации паров хрома и фенантрена и охарактеризован методами ЯМР- и ЭПР-спектроскопии.

На искажение результатов исследования электрохимического поведения комплексов хрома с нафталиновыми лигандами в условиях возможного появления продуктов частичного гидрирования нафталина (например, при использовании недостаточно осушенного растворителя) указывается в безупречно выполненной в экспериментальном отношении работе.⁴⁹ Методом ЦВА на платиновом электроде в растворах ТГФ и ЭДА авторы изучили в широком интервале потенциалов электрохимические свойства бис(η^6 -нафталин)хрома (85), а также трех- и многопалубных комплексов – (μ, η^6, η^6 -нафталин)бис(η^6 -бензол)дихрома (86) и поли[(μ, η^6, η^6 -нафталин)хрома] (87). В этих системах обнаружены четыре редокс-перехода: первые два связаны с окислением по атому металла ($Cr^{+/0}$, $Cr^{2+/+}$), два других – с восстановлением лигандов ($Np^{0/-}$, $Np^{-2/-}$).

Отмечается ряд особенностей реакций, к числу которых относится неустойчивость бис(нафталин)хрома в растворах ТГФ и весьма существенное влияние растворителя на кинетические закономерности процесса. Так, восстановлению катионов (нафталин)бис(бензол)дихрома предшествует химическая реакция, связанная с переходом от конфигурации лигандного окружения атома хрома η^2 -ТГФ- η^4 -нафталин- η^6 -бензол к конфигурации η^6 -нафталин- η^6 -бензол. Сильное комплексообразование в растворах ЭДА приводит к изменению значений обратимых потенциалов полуволн для процессов $+ / 0$ и $0 / -$ и их фактическому наложению друг на друга. В результате, оба процесса характеризуются общим катодным пиком на вольтамперограммах, от-

вечающим присоединению двух электронов. Значения $E_{1/2}$ для (85) и (87) равны соответственно – 1.84 и – 2.04 В (Ag/AgNO₃ в ЭДА). Обнаружено также, что атомы хрома в двух- и полиядерных комплексах, разделенные нафталиновыми мостиками, не оказывают влияния друг на друга и одновременно окисляются (восстанавливаются) при одном и том же потенциале.

Этот результат не согласуется с данными, полученными для аналогичного биядерного комплекса (29) с бифенилом в качестве мостикового лиганда. В последнем случае два атома хрома окисляются при различных потенциалах ($\Delta E_{1/2} = 0.45$ В).

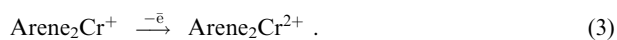
Исследовано электрохимическое окисление π -комплексов хрома с гетероциклическими лигандами – пиридином⁵⁵ (90, 91) и арсабензолом⁵⁴ (92). Величины $E_{1/2}^{+/0}$, измеренные в ДМЭ в одинаковых условиях, равны соответственно – 0.56, – 0.445 и – 0.51 В. Замена фрагмента $\geq CH$ в дибензолхром на более электроотрицательный фрагмент $\geq N$ приводит к сдвигу $E_{1/2}$ в анодную область на 0.12 В на каждый атом азота. При переходе от дибензолхрома к бис(арсабензол)хром $E_{1/2}$ сдвигается на 0.17 В.

Авторы работы⁵⁴ подчеркивают особенность электрохимического поведения системы арсабензол – бис(арсабензол)хром, заключающуюся в том, что свободный арсабензол окисляется существенно легче комплекса ($E_{1/2}^{+/0} = -1.10$ В). Анализ спектров ЭПР показывает, что высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) в катионе бис(арсабензол)хрома в отличие от ВЗМО катионных комплексов хрома с карбоциклическими лигандами носит в значительной степени «лигандный характер».

Некоторые особенности электрохимического поведения ареновых комплексов хрома в реакции (2) свойственны хромовым π -комплексам пиридина.⁵⁵ Это обусловлено способностью последнего к протонированию по атому азота. Значение $E_{1/2}^{+/0}$ для комплекса (90) в водных растворах с pH < 8 оказывается линейной функцией pH ($\partial E_{1/2}^{+/0} / \partial pH = -0.057$ В). На основе такой зависимости и данных УФ-спектроскопии установлено, что значение рК монопротонированной формы пиридина, координированного с атомом хрома, равно 7.7, т.е. на 2.5–3.0 превышает рК свободного катиона пиридина. Таким образом, координация с хромом ведет к росту основности пиридина.

Работа⁷⁰ посвящена изучению методом ЦВА электрохимического поведения комплексов хрома (93, 94), содержащих в качестве лиганда шестичленный борадицикл. Боринатные комплексы обратимо окисляются на Pt-электроде в CH_2Cl_2 при сравнительно высоких положительных потенциалах (0.45 и 0.53 В соответственно), чем существенно отличаются от большинства бисареновых комплексов хрома. По сути дела эти комплексы и не являются комплексами аренового типа. Они изоэлектронны хромоцену и имеют одинаковую с ним 16-электронную конфигурацию.

Долгое время считалось, что окисление однозарядных катионов на Pt-электроде в апротонной среде протекает необратимо с переносом двух электронов и сопровождается разрушением сэндвичевой структуры.^{31, 53, 60} Однако при исследовании электрохимического поведения бис(фенантрен)хрома в ДМФА методом ЦВА на платине удалось впервые наблюдать одноэлектронное окисление катионного комплекса до двухзарядного катиона⁶⁹



Аналогичная картина имеет место и при электроокислении в ТГФ хромовых комплексов, содержащих нафталиновые лиганды.⁴⁹ Вывод о возникновении в результате реакции двухзарядных катионов основан только на равенстве высот двух анодных пиков, отвечающих последовательному окислению нейтрального комплекса, поскольку пики катодного восстановления катиона $Arene_2Cr^{2+}$ на вольтамперограмме отсутствовали.^{49, 69} Высказывалось предположение, что не-

обратимость реакции анодного окисления однозарядного катиона связана не с замедленностью стадии электронного переноса, а с неустойчивостью двухзарядных частиц вследствие их высокой реакционной способности и участия в дальнейших быстрых химических превращениях, ведущих к образованию легко окисляющихся частиц (ЕСЕ-процессе).

Действительно, кинетическая стабилизация катиона $\text{Arene}_2\text{Cr}^{2+}$ достигается либо с помощью периферического замещения в молекуле дибензолхрома, либо посредством снижения температуры эксперимента. Так, при окислении бис(гексаметилбензол)хрома в ТГФ⁵⁹ и ДМЭ⁵¹ при 20°C и пониженной температуре удалось наблюдать две пары обратимых пиков, отвечающих двум одноэлектронным переходам. Методом низкотемпературной ЦВА на Pt-электроде установлено, что дибензолхром и бис(бифенил)хром в абсолютном ТГФ также обратимо окисляются в двухзарядные катионы, стабильные в масштабе времени вольтамперных измерений ниже –80° и –60°C соответственно.^{48,95} Процесс анодного окисления катиона $[(\eta^{12}\text{-[2.2]парациклофан)хрома}]^+$ (21) обратим даже при комнатной температуре.⁵¹

Наличие на циклических вольтамперограммах катодных пиков электровосстановления катионов $\text{Arene}_2\text{Cr}^{2+}$ – прямое доказательство образования этих частиц в ходе анодного процесса. Согласно⁵¹ время жизни двухзарядных катионов дибензолхрома, бис(гексаметилбензол)хрома и $(\eta^{12}\text{-[2.2]парациклофан)хрома}$ в ДМЭ при –40°C составляет соответственно несколько секунд, минут и часов.

Есть основание предполагать, что первая стадия анодного окисления однозарядных катионов $\text{Arene}_2\text{Cr}^+$ (реакция (3)), как правило, состоит в обратимом переносе электрона, предшествующем химической реакции с участием двухзарядных частиц, и в значительной мере определяет потенциал полуволны суммарного необратимого процесса. Отметим, что значение потенциала полуволны для необратимого окисления $\text{Arene}_2\text{Cr}^+$, как и для обратимого процесса (2), зависит от природы заместителя в ареновом лиганде. Так, при наличии в молекуле дибензолхрома двух электроноакцепторных заместителей³¹ COOR или COR эта величина равна 1.25 В, а двух электронодонорных $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ она составляет 0.8 В.

В процессе электроокисления электрон снимается с ВЗМО комплекса. Для решения вопроса о характере граничных орбиталей в π -комплексах переходных металлов Влчек⁵ предложил метод, основанный на сопоставлении разностей потенциалов полуволны обратимого окисления (или восстановления) двух структурно близких комплексов и соответствующих некоординированных лигандов. На примере системы дибензолхром – бис(бифенил)хром оценен относительный вклад МО лиганда и АО металла в общую МО комплекса. Высшей занятой молекулярной орбиталью комплекса, на которой происходят электронные изменения в процессе электроокисления, является МО, локализованная преимущественно на атоме хрома^{5,17} (вклад МО лиганда не превышает 15%). Аналогичные выводы получены при исследовании бисаренхромовых комплексов методами квантовой химии,^{82–85} фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС),^{86,87} а также ЭПР парамагнитных катионных комплексов.⁸⁸

Универсальность и обратимость процесса одноэлектронного окисления нейтральных бисареновых комплексов хрома в катионную форму делает эту реакцию исключительно удобной для решения вопросов, связанных с передачей электронных эффектов заместителей в молекуле дибензолхрома на реакционный центр (атом хрома). Обратимость процесса исключает влияние на $E_{1/2}^{+/0}$ гетерогенных факторов, связанных со спецификой электрохимического процесса – строением двойного электрического слоя, адсорбцией и т.д. Поэтому близкое к термодинамической величине стандартного потенциала E_0 значение $E_{1/2}$ объективно отражает влияние заместителей на реакционную способность

Таблица 3. Параметры корреляции величин $E_{1/2}^{+/0}$ с константами заместителей^{61,62}

Константа заместителя	Число точек	ρ_π , В	$-b_1$, В	$-\rho$	r	S_{ρ_π}	S_{b_1}
σ_m^0	19	0.513	0.749	8.9	0.992	0.018	0.012
σ_m^+	20	0.520	0.760	9.0	0.990	0.017	0.011
σ_m	25	0.541	0.748	9.3	0.986	0.019	0.012
σ_p^0	17	0.396	0.635	6.8	0.964	0.028	0.019
σ_p	25	0.350	0.602	6.0	0.920	0.031	0.021
σ_I	23	0.456	0.717	7.9	0.814	0.071	0.047
σ_R	21	0.341	0.463	5.9	0.570	0.113	0.042

Примечание. b_1 , ρ_π – параметры корреляционного уравнения; $\rho = \rho_\pi/0.058$; S_{ρ_π} , S_{b_1} – среднеквадратичные отклонения; r – коэффициент корреляции; значения констант σ взяты из работ^{93,94}.

комплексов в редокс-реакциях и может служить ее мерой.

С целью количественной оценки электронного влияния заместителей в реакции электроокисления бисареновых комплексов хрома в работах^{29,61,62} проведен систематический анализ корреляций $E_{1/2}^{+/0}$ с различными σ -константами заместителей (табл. 3). В соответствии с уравнением Гаммета – Зумана⁸⁹

$$E_{1/2} = b_1 + \rho_\pi \sum \sigma, \quad (4)$$

где ρ_π – полярографическая константа реакции, b_1 – потенциал полуволны окисления дибензолхрома, $\sum \sigma$ – сумма констант заместителей. При использовании σ -констант, соответствующих только резонансному (σ_R) или индуктивному (σ_I) механизму передачи влияния заместителей, линейная зависимость не реализуется. Наилучшая корреляция наблюдается между $E_{1/2}^{+/0}$ и σ -константами, основной вклад в величину которых вносит индуктивная составляющая: σ_m , σ_m^+ , σ_m^0 .

Реакция обратимого окисления бисаренхромовых комплексов характеризуется большими абсолютными значениями ρ , что свидетельствует о высокой чувствительности системы дибензолхрома к электронному влиянию заместителей. Высокие значения ρ наблюдаются также в ряду окислительно-восстановительных превращений ферроцена,⁹⁰ они вообще характерны для реакций, протекающих с участием ионов.⁹¹ По сравнению с ферроценом дибензолхром является менее проводящей системой. Об этом можно судить на основании величины сдвига потенциала полуволны $\Delta E_{1/2}$ при введении одного и того же заместителя (например, CF_3) в молекулу дибензолхрома и ферроцена. Эта величина составляет 0.26 В в первом случае^{32,62} и 0.32 В во втором.⁹²

Из факта превосходной корреляции $E_{1/2}^{+/0}$ с σ -константами мета-заместителей сделан вывод о том, что электронное влияние заместителей у аренового лиганда на реакционный центр – атом хрома – передается преимущественно по индуктивному механизму; сопряжение в ареновом лиганде существует лишь в той мере, в какой этот эффект отражен в константах мета-заместителей.^{29,61,62}

Результаты других работ, выполненных с существенно меньшим числом объектов, в целом аналогичны. Например, в работе²⁸ также обнаружена линейная корреляция между $E_{1/2}^{+/0}$ и константами σ_m

$$E_{1/2}^{+/0} = -0.78 + 0.32 \sum \sigma_m. \quad (5)$$

В исследовании³² получены два корреляционных уравнения

$$E_{1/2}^{+/0} = -0.801 + 0.637 \sigma_m, \quad r = 0.986; \quad (6)$$

$$E_{1/2}^{+/0} = -0.530 + 0.413 \sigma_p, \quad r = 0.976. \quad (7)$$

Близость значений коэффициентов корреляции не позволила авторам сделать однозначный выбор между этими уравнениями. Следует отметить, что экспериментальные данные, полученные в работе³² методом ЦВА, недостаточно корректны. Потенциалы анодного и катодного пиков сильно иска-

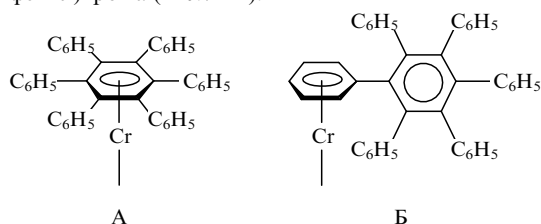
жены омическими падениями потенциала в растворе, на что указывают разности потенциалов анодного и катодного пиков, превышающие теоретическое значение (0.059 В) в 1.5–5 раз. Обращает на себя внимание и выпадение из корреляционной зависимости (7) значения $E_{1/2}^{+/0}$ для дибензолхрома: экспериментальное значение $E_{1/2}^{+/0} = -0.716$ В, а по уравнению (7) $E_{1/2}^{+/0} = -0.530$ В.

Вывод об индуктивном характере передачи электронного влияния заместителей на атом хрома сделан также в работе⁵³, в которой обнаружена корреляция между $E_{1/2}^{+/0}$ и константами заместителей Тафта для шести бисаренхромовых комплексов.

Результаты электрохимического исследования электронных эффектов в бисареновых π -комплексах хрома совпадают с данными, полученными другими физическими методами. Методом ФЭС установлено⁸⁷ наличие корреляции между первыми потенциалами ионизации в газовой фазе (ПИ_1) и константами σ_m^0 . Для серии гетероаннуляро дизамененных дибензолхрома (XC_6H_5) $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{F})$ с помощью ЯМР ^{19}F найдена корреляция величин химических сдвигов фтора с константами σ_m^+ и σ_m^0 ($r = 0.958$ и 0.952 соответственно).⁹⁶ Отсюда следует, что электронные эффекты заместителей у одного аренового лиганда через атом хрома на находящийся в другом лиганде индикаторный атом фтора также передаются преимущественно по индуктивному механизму.

Корреляционное уравнение (4) было использовано для подтверждения структуры бис(иодбензол)хрома.⁹⁷ Экспериментальное значение $E_{1/2}^{+/0} = -0.38$ В оказалось близким к вычисленному по уравнению (4) значению -0.40 В.

Аналогичный подход применен для установления структуры бис(гексафенилбензол)хрома, полученного циклотримеризацией дифенилацетилена в реакции с атомарным хромом.⁹⁸ Найденный в работе⁶² потенциал полуволны окисления комплекса равен -0.32 В, что в соответствии с аддитивным характером влияния фенильных групп на потенциал окисления (см. рис. 1) подтверждает структуру А. В случае реализации альтернативной структуры Б потенциал полуволны окисления комплекса был бы близок к $E_{1/2}^{+/0}$ бис(бифенил)хрома (-0.72 В).



В работе⁶² сопоставлены $E_{1/2}^{+/0}$ производных дибензолхрома в ДМСО с ПИ_1 этих же комплексов в газовой фазе. Обнаружена хорошая корреляция, описываемая следующим уравнением:

$$E_{1/2}^{+/0} = -4.08(\pm 0.16) + 0.62(\pm 0.03)\text{ПИ}_1, \quad r = 0.990. \quad (8)$$

Коэффициент при ПИ_1 в уравнении отличается от единицы, он отражает вклад сольватационных эффектов в энергетику реакции окисления в растворе ДМСО. На основе этого уравнения могут быть рассчитаны потенциалы ионизации для различных бисаренхромовых комплексов с достаточно высокой степенью точности, что существенно, поскольку экспериментальное определение ПИ затруднено по сравнению с определением $E_{1/2}^{+/0}$. Наличие корреляции между $E_{1/2}^{+/0}$ и ПИ_1 указывает на то, что фотоэлектронные процессы в газовой фазе и электрохимическое окисление в растворе осуществляются с участием одних и тех же молекулярных орбиталей, локализованных преимущественно на атоме хрома.

Симбатность изменения редокс-потенциалов ряда сэндвичевых комплексов хрома (в том числе трех бисарено-

вых) и ПИ_1 тех же соединений в газовой фазе отмечалась ранее в статье.²⁸

В работе⁵¹ для дибензолных и циклопентадиенилцикло-гептатриенильных комплексов хрома и ванадия обнаружена линейная корреляция между электрохимическими потенциалами $E_{1/2}$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{M}^{+/0}$) и ПИ_1 комплексов, полученными из ФЭС,

$$\text{ПИ}_1 = 6.20 + 0.99E_{1/2}^{+/0}, \quad r = 0.995. \quad (9)$$

Величины $E_{1/2}$ изменяются симбатно значениям потенциалов появления молекулярных ионов, полученных из масс-спектров.⁹⁹

Показано,^{100, 101} что стандартные редокс-потенциалы ряда сэндвичевых комплексов переходных металлов, в том числе бисареновых комплексов хрома и молибдена, линейно коррелируют с газозависимыми потенциалами ионизации соответствующих металлов.

III. Катодное восстановление бисареновых комплексов хрома(0)

В настоящее время в литературе опубликованы данные по электровосстановлению более тридцати бисареновых комплексов хрома (табл. 4).

Главное отличие реакций катодного восстановления от процессов, рассмотренных в предыдущем разделе, состоит в том, что они протекают с участием МО, основной вклад в которую вносит π -орбиталь ароматического лиганда. Этот вывод обосновывается результатами квантовохимических расчетов,^{85, 102–106} выполненных в разные годы для молекул дибензолхрома и бис(нафталин)хрома, и подтверждается многочисленными экспериментальными данными. В частности, на это указывает сходство поляризационных характеристик электровосстановления свободных аренов и соответствующих бисареновых комплексов хрома, в том числе близость значений $E_{1/2}$ электровосстановления аренов ($E_{1/2}^A$) и комплексов ($E_{1/2}^K$)† (табл. 5).

Применение метода Влчека^{5, 17–19} позволяет оценить вклад низших свободных молекулярных орбиталей (НСМО) ареновых лигандов комплекса как преобладающий ($\sim 90\%$). О том же говорит и симбатность изменения значений $E_{1/2}^A$ и $E_{1/2}^K$ для симметричных комплексов (табл. 5). Так, в зависимости от природы и числа имеющихся в бензольном кольце заместителей $E_{1/2}^A$ сдвигается в сторону положительных значений в ряду $\text{C}_6\text{H}_5 < \text{CF}_3 < (\text{C}_6\text{H}_5)_3 < \text{CN} < \text{COCH}_3 < (\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 < \text{CHO} < \text{CH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5 < \text{CH}=\text{CHCOC}_6\text{H}_5$. Легкость восстановления Arene_2Cr возрастает в той же последовательности. Исключение составляют лишь группы CHO и $\text{CH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$, которые меняются местами при переходе от арена к комплексу.

Сродство к электрону определяется донорно-акцепторными свойствами заместителей в ареновом кольце, а также – в еще большей степени – протяженностью сопряженной системы. Среди изученных в работах^{50, 65, 107} соединений легче остальных восстанавливаются бензальацетофенон и его комплекс, так как этот арен содержит наиболее протяженную систему сопряжения, хотя, судя по величине $E_{1/2}^{+/0}$, заместитель $\text{CH}=\text{CHCOC}_6\text{H}_5$ является акцептором электронов средней силы. Иная картина наблюдается при анодном окислении комплексов хрома(0), когда электронные изменения локализуются не на π -орбиталях лиганда, а на АО металла.⁶² По своей способности затруднять окисление комплекса рассмотренные заместители располагаются в следующий ряд: $\text{C}_6\text{H}_5 < \text{CH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5 < (\text{C}_6\text{H}_5)_3 < \text{CH}=\text{CHCOC}_6\text{H}_5 < \text{COCH}_3 < \text{CHO} < \text{CF}_3 < (\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 < \text{CN}$, т.е. в этом

† Здесь и далее индексами «А» и «К» обозначены величины, относящиеся к свободным аренам и хромовым комплексам соответственно.

Таблица 4. Значения $E_{1/2}$ процессов катодного восстановления бисареновых комплексов хрома(0)

N	Соединение	$-E_{1/2}^K$, В	Растворитель	Электролит фона	Метод (электрод)	Ссылки
1	$(C_6H_5-\eta^6-C_6H_5)Cr(C_6H_6)$	3.3 ^a	ДМЭ	ТБАСiO ₄	РКЭ	15
2	$(C_6H_5-\eta^6-C_6H_5)_2Cr$	2.60	ДМСО	ТБАВF ₄	ВДЭК (Hg/Au)	24, 61
3	$[(C_6H_5)_3-\eta^6-C_6H_5]_2Cr$	2.37	ДМСО	ТБАВF ₄	ВДЭК (Hg/Au)	61
4	$(CF_3C_6H_5)_2Cr$	2.46	ДМСО	ТБАВF ₄	ВДЭК (Hg/Au)	24, 61
5	$(HCOC_6H_5)Cr(C_6H_6)$	2.11	ДМСО	ТБАВF ₄	ВДЭК (Hg/Au)	65
6	$(HCOC_6H_5)_2Cr$	1.80	ДМСО	ТБАВF ₄	ВДЭК (Hg/Au)	65
7	$(C_2H_5OCOCH=CH-\eta^6-C_6H_5)_2Cr$	1.84	ДМСО	ТБАВF ₄	ВДЭК (Hg/Au)	65
8	$(C_6H_5COCH=CH-\eta^6-C_6H_5)_2Cr$	1.42	ДМСО	ТБАВF ₄	ВДЭК (Hg/Au)	50
9	$(CH_3COC_6H_5)_2Cr$	1.98	ДМСО	ТБАВF ₄	ВДЭК (Hg/Au)	65
10	$(C_6H_5CO-\eta^6-C_6H_5)Cr(C_6H_6)$	1.91	ДМФА	ТЭАСiO ₄	РКЭ	16
		1.92	ДМФА	ТБАСiO ₄	ЦВА (Pt)	108
11	$(C_6H_5CO-\eta^6-C_6H_5)_2Cr$	1.75	ДМФА	ТБАСiO ₄	ЦВА (Pt)	108
12	$(4-CH_3C_6H_4CO-\eta^6-C_6H_5)Cr(C_6H_6)$	1.97	ДМФА	ТБАСiO ₄	ЦВА (Pt)	108
13	$(4-CH_3C_6H_4CO-\eta^6-C_6H_5)_2Cr$	1.77	ДМФА	ТБАСiO ₄	ЦВА (Pt)	108
14	$(4-FC_6H_4CO-\eta^6-C_6H_5)Cr(C_6H_6)$	1.93	ДМФА	ТБАСiO ₄	ЦВА (Pt)	108
15	$(4-FC_6H_4CO-\eta^6-C_6H_5)_2Cr$	1.73	ДМФА	ТБАСiO ₄	ЦВА (Pt)	108
16	$(4-CF_3C_6H_4CO-\eta^6-C_6H_5)Cr(C_6H_6)$	1.65	ДМФА	ТБАСiO ₄	ЦВА (Pt)	108
17	$(4-CF_3C_6H_4CO-\eta^6-C_6H_5)_2Cr$	1.51	ДМФА	ТБАСiO ₄	ЦВА (Pt)	108
18	$(4-NC_5H_4CO-\eta^6-C_6H_5)Cr(C_6H_6)$	1.61	ДМФА	ТБАСiO ₄	ЦВА (Pt)	108
19	$(4-NC_5H_4CO-\eta^6-C_6H_5)_2Cr$	1.45	ДМФА	ТБАСiO ₄	ЦВА (Pt)	108
20	$[1,2-(C_2H_5OCO)_2C_6H_4]_2Cr$	1.87	ДМСО	ТБАВF ₄	ВДЭК (Hg/Au)	65
21	$(NCC_6H_5)Cr(C_6H_6)$	2.52	ДМСО	ТБАВF ₄	ВДЭК (Hg/Au)	109
22	$(NCC_6H_5)Cr(C_6H_5CH_3)$	2.54	ДМСО	ТБАВF ₄	ВДЭК (Hg/Au)	109
23	$(NCC_6H_5)Cr(C_6H_5OCH_3)$	2.52	ДМСО	ТБАВF ₄	ВДЭК (Hg/Au)	109
24	$(NCC_6H_5)Cr(C_6H_5F)$	2.39	ДМСО	ТБАВF ₄	ВДЭК (Hg/Au)	109
25	$(NCC_6H_5)Cr(C_6H_5Cl)$	2.28	ДМСО	ТБАВF ₄	ВДЭК (Hg/Au)	109
26	$(NCC_6H_5)Cr(C_6H_5CF_3)$	2.26	ДМСО	ТБАВF ₄	ВДЭК (Hg/Au)	109
27	$(NCC_6H_5)Cr(C_6H_5COCH_3)$	1.97	ДМСО	ТБАВF ₄	ВДЭК (Hg/Au)	109
28	$(NCC_6H_5)_2Cr$	2.18	ДМСО	ТБАВF ₄	ВДЭК (Hg/Au)	65
29	$[(C_6H_5)_3Si-\eta^6-C_6H_5]_2Cr$	2.813	ДМЭ (–50°)	ТЭАСiO ₄	ЦВА (Cu)	66
30	$(\eta^6-C_{10}H_8)_2Cr$	3.126 ^b	ТГФ	ТБАРF ₆	ЦВА (Pt)	49
		1.84 ^b	ЭДА	ТБАРF ₆	ЦВА (Pt)	49
31	$(C_6H_6)Cr(\mu-\eta^6, \eta^6-C_{10}H_8)Cr(C_6H_6)$	1.10 ^b	ТГФ	ТБАРF ₆	ЦВА (Pt)	49
32	$[(\mu-\eta^6, \eta^6-C_{10}H_8)Cr]_n$	2.04 ^b	ЭДА	ТБАРF ₆	ЦВА (Pt)	49
33	$(C_{14}H_{10})_2Cr$	2.235	ДМФА	ТБАСiO ₄	ЦВА (Cu)	69
34	$(C_5H_5As)_2Cr$	1.36	ДМЭ	ТБАСiO ₄	ЦВА (Cu)	54
35	$(CH_3BC_5H_5)_2Cr$	1.26	CH ₂ Cl ₂	ТБАРF ₆	ЦВА (Pt)	70
36	$(C_6H_5-\eta^6-BC_5H_5)_2Cr$	1.01	CH ₂ Cl ₂	ТБАРF ₆	ЦВА (Pt)	70

Электроды сравнения: ^a $1 \cdot 10^{-3}$ М Ag/AgClO₄; ^b Ag/AgNO₃.

случае определяющим оказывается рост акцепторной способности заместителя, характеризующейся константами σ мета-заместителей.

Дополнительными аргументами в пользу вывода о локализации электронных изменений в ходе электровосстановления комплексов на π -орбиталях лиганда можно считать совпадение значений констант реакции ρ в уравнении Гаммета для процессов электровосстановления некоординированных кетонов $4-XC_6H_4COC_6H_5$ и их несимметричных $(4-XC_6H_4COC_6H_5)Cr(C_6H_6)$ и симметричных $(4-XC_6H_4COC_6H_5)_2Cr$ комплексов,¹⁰⁸ а также малое различие констант скорости димеризации анион-радикалов (АР) бензальацетофенона и бис(бензальацетофенон)хрома.⁵⁰

Строение образующихся при электровосстановлении или химическом генерировании АР также подтверждает этот вывод. По данным ЭПР неспаренный электрон в АР кетонов,¹⁰⁸ триметилсилилзамещенных дибензолхрома,¹¹⁰ бис(бензонитрил)хрома,¹¹¹ а также незамещенного дибензолхрома¹¹² и изоэлектронного ему циклопентадиенил(циклогептатриенил)хрома¹⁰⁶ локализован на МО, основной вклад в которую вносят π -орбитали лиганда.

Участие в процессе катодного восстановления π -комплексов хрома(0) НСМО, имеющей преимущественно характер π -орбитали лиганда, позволяет оценить изменения реакционной способности аренов под влиянием комплексообразования с атомом хрома методом сопоставления закономерностей электровосстановления π -комплексов хрома и соответствующих аренов, содержащих одинаковые

электрохимически активные группы. Такой подход характерен для большинства (в общем немногочисленных) работ, посвященных исследованию катодных реакций бисареновых комплексов хрома(0).

Другая особенность реакций электровосстановления бисареновых комплексов хрома по сравнению с обратимой реакцией (2) заключается в большей сложности катодных процессов. Суммарные процессы, как правило, необратимы, многостадийны, характеризуются участием нескольких электронов и протонов, возможной замедленностью стадий электронного переноса и наличием стадий химического превращения промежуточных продуктов.

Выбор в качестве критерия реакционной способности $E_{1/2}^K$ и $E_{1/2}^A$ требует обоснования сопоставимости этих величин для комплексов разного строения, а также для пар соединений комплекс-арен с однотипными электроактивными группами. Это в свою очередь предполагает проведение в одинаковых условиях предварительного кинетического исследования механизма электровосстановления изучаемых соединений и выявления потенциалообразующей стадии суммарного процесса. Наиболее подробно данная проблема, представляющая самостоятельный интерес и для электрохимической кинетики, рассмотрена в работах^{50, 61, 65, 107, 109} на примере изучения механизмов электровосстановления в ДМСО 17 бисареновых комплексов хрома с различными заместителями.

Сложный характер кинетики многостадийных электродных процессов обуславливает необходимость применения

Таблица 5. Сравнительные характеристики электровосстановления аренов и бисареновых комплексов хрома^{24, 61, 65, 107}

Система	Соединения	$-E_{1/2}^A$, $-E_{1/2}^K$, В	$-\Delta E_{1/2}^{KA}$, В	$-\lg \frac{K^K}{K^A}$	$-E_{1/2}^{+/0}$, В
I	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	2.50			
	(C ₆ H ₅ -η ⁶ -C ₆ H ₅) ₂ Cr	2.60	0.10	1.7	0.66
II	C ₂ H ₅ OCOCH=CHC ₆ H ₅	1.76			
	(C ₂ H ₅ OCOCH=CHC ₆ H ₅) ₂ Cr	1.84	0.08	1.4	0.55
III	(C ₆ H ₅) ₃ C ₆ H ₃	2.29			
	[(C ₆ H ₅) ₃ -η ⁶ -C ₆ H ₃] ₂ Cr	2.37	0.08	1.4	0.53
IV	C ₆ H ₅ COCH=CHC ₆ H ₅	1.37			
	(C ₆ H ₅ COCH=CH-η ⁶ -C ₆ H ₅) ₂ Cr	1.42	0.05	0.9	0.50
V	CH ₃ COC ₆ H ₅	1.94			
	(CH ₃ COC ₆ H ₅) ₂ Cr	1.98	0.04	0.7	0.38
VI	HCOC ₆ H ₅	1.80			
	(HCOC ₆ H ₅)Cr(C ₆ H ₆)	2.11	0.31	5.3	0.51
VII	(HCOC ₆ H ₅) ₂ Cr	1.80	0	0	0.27
VIII	CF ₃ C ₆ H ₅	2.46			
	(CF ₃ C ₆ H ₅) ₂ Cr	2.46	0	0	0.24
IX	1,2-(C ₂ H ₅ OCO) ₂ C ₆ H ₄	1.88			
	[1,2-(C ₂ H ₅ OCO) ₂ C ₆ H ₄] ₂ Cr	1.87	-0.01	-0.2	0.20
X	NCC ₆ H ₅	2.21			
	(NCC ₆ H ₅)Cr(C ₆ H ₆)	2.52	0.31	5.3	0.46
	(NCC ₆ H ₅) ₂ Cr	2.18	-0.03	-0.5	0.14

методов, дающих возможность наряду с обычными поляризационными характеристиками получать информацию о возникновении в ходе реакции нестабильных промежуточных продуктов (в том числе свободнорадикального или ион-радикального типа), их природе и свойствах.

При исследовании электровосстановления π-комплексов хрома такими методами были ЦВА при нормальной и пониженной (криоэлектрохимические измерения) температурах; ЭПР с электрохимическим или химическим генерированием парамагнитных частиц; ВДЭК.

Предложенный А.Н.Фрумкиным и Л.Н.Некрасовым^{113, 114} и представляющий определенную альтернативу ЦВА метод ВДЭК основан на использовании единой механической системы, состоящей из двух концентрических электродов – диска и кольца, лежащих в одной плоскости и разделенных тонкой изолирующей прокладкой. Исследуемая электрохимическая реакция осуществляется на дисковом электроде, а образующиеся неустойчивый промежуточный или стабильный конечный продукт реакции переходят в приэлектродный слой раствора и конвективным потоком жидкости доставляются к кольцу, с помощью которого могут быть обнаружены по току их окисления или восстановления. Многогранные, а в некоторых отношениях и уникальные возможности метода обусловили его широкое использование в электрохимической кинетике, в том числе в работах по электрохимии органических соединений.^{115–118}

Существование универсальной для бисареновых комплексов хрома(0) реакции электроокисления до катиона (реакция (2)) делает эти соединения удобными объектами для исследования их катодного поведения методом ВДЭК. Упомянутая реакция дает возможность фиксировать на кольцевом электроде все хромсодержащие продукты катодного процесса. По величине анодного предельного тока на кольце можно судить о выходе соответствующих продуктов, а зависимость выхода продуктов от скорости вращения электрода дает информацию об их стабильности и дальнейших превращениях. Значения $E_{1/2}^K$ волн, наблюдаемых на кольце, помогают идентифицировать регистрируемые частицы.

Первым комплексом, для которого было осуществлено катодное восстановление, оказался бензол(бифенил)хром.¹⁵ В настоящее время реакции катодного восстановления изучены для широкого круга бисареновых комплексов хрома,

содержащих в качестве заместителей COR, CN, C=C, C₆H₅ и другие группы (см. табл. 4).

Незамещенный дибензолхром, как и бензол, обладает чрезвычайно низким сродством к электрону. Сообщение о прямом электрохимическом восстановлении бензола в АР появилось¹¹⁹ лишь в 1988 г. ($E_{1/2} = -3.38$ В). Восстановить на электроде дибензолхром, несмотря на неоднократно предпринимавшиеся попытки,^{4, 56, 101} не удалось до сих пор, хотя оказалось возможным получить¹¹² его анион-радикалы химическим путем под действием калия в ДМЭ в присутствии краун-эфира при -70°C .

По сравнению с дибензолхромом его несимметричный аналог – циклопентадиенил(циклогептатриенил)хром – обладает более высоким сродством к электрону.⁵¹ Он восстанавливается на стеклоуглероде, потенциал катодного пика $E_{\text{пк}} = -2.90$ В (ДМЭ, -35°C). Изоелектронный дибензолхром ферроцен также восстанавливается¹²⁰ на катоде ($E_{1/2} = -2.93$ В, ДМФА, -30°C).

Введение в молекулу бензола или дибензолхрома группировок, понижающих электронную плотность в бензольном кольце и увеличивающих протяженность цепи сопряжения, обеспечивает реализацию процесса электровосстановления этих соединений в доступной для измерений области электрохимических потенциалов.

Процессы электровосстановления большинства изученных комплексов, как и некоординированных аренов, обычно характеризуются наличием нескольких волн на поляризационных кривых, отвечающих различным макроскопическим стадиям реакции. Основное внимание в литературе уделяется первым катодным волнам, природа последующих волн исследована менее детально.

При анализе закономерностей катодного процесса изученные соединения целесообразно разбить на несколько групп. Каждая из групп включает ряд систем π-комплекс – соответствующих арен. Формальными критериями отнесения веществ к той или иной группе служат число присоединяемых электронов n в области потенциалов первой катодной волны и наличие или отсутствие аналогии в других характеристиках процесса в этом интервале потенциалов при электровосстановлении π-комплекса и арена в апротонных средах.

Механизмы восстановления π-комплексов, объединенных в одну группу, одинаковы или близки между собой. Разным группам комплексов отвечают разные механизмы

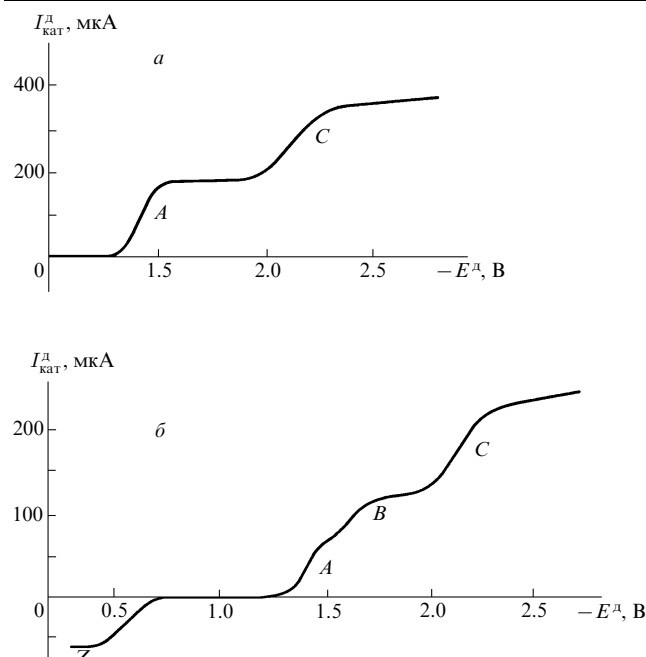
Таблица 6. Параметры электрохимического восстановления и окисления бисареновых комплексов хрома и восстановления соответствующих аренов на ВДЭ из амальгмированного золота в ДМСО^{50, 61, 65}

Соединение	Восстановление									Окисление		
	волна A			волна B			волна C			Волна Z		
	$-E_{1/2}$, В	n	b , В	$-E_{1/2}$, В	n	b , В	$-E_{1/2}$, В	n	b , В	$-E_{1/2}^{+/0}$, В	n	b , В
$C_6H_5COCH=CHC_6H_5$	1.41	1	0.060				2.00	1	0.10			
$(C_6H_5COCH=CH-\eta^6-C_6H_5)_2Cr$	1.46	1	0.060	1.62	1	0.090	2.10	2	0.10	0.535	1	0.060
$C_2H_5OCOCH=CHC_6H_5^a$	1.80	1	0.060				2.28	1	0.10			
$(C_2H_5OCOCH=CHC_6H_5)_2Cr$	1.88	1	0.070	2.09	1	0.100	2.82	1	0.10	0.59	1	0.060
$HCOC_6H_5$	1.84	1	0.060				2.30	1	0.08			
$(HCOC_6H_5)Cr(C_6H_6)$	2.15	1	0.060				2.56	1	0.08	0.55	1	0.058
$(HCOC_6H_5)_2Cr$	1.84	1	0.060	2.24	1	0.080	2.69	1	0.10	0.31	1	0.058

^a Данные¹²¹.

катодных процессов, что уже по существу, а не формально лежит в основе принятой классификации. Механизм электровосстановления аренов в одних случаях полностью идентичен таковому для π -комплексов данной группы (карбонильные соединения, активированные олефины), в других между ними наряду с общим сходством существует и заметное различие (нитрилы).

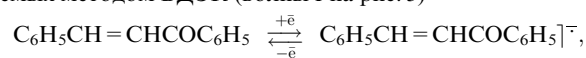
К первой группе относятся альдегиды, кетоны, сложные эфиры и их винилы ряда бензола и дибензолхрома. Для соединений этой группы характерно сходство электрохимического поведения в условиях катодной реакции.^{16, 50, 65, 108} В частности, оно проявляется в наличии на поляризационных кривых одноэлектронных волн восстановления как свободных аренов, так и их комплексов с хромом, а также в близости поляризационных характеристик каждого компонента системы $Ag_{ep} - Ag_{ep}Cr$ (табл. 6). При этом во многих случаях с помощью методов ВДЭК,^{50, 65} ЦВА и ЭПР¹⁰⁸ удается непосредственно наблюдать образование продуктов одноэлектронного переноса – анион-радикалов, способных вступать в реакцию димеризации.

**Рис. 2.** Поляризационные кривые на ВДЭ в растворах бензальдегида ($c = 2 \cdot 10^{-3}$ М) (а) и бис(бензальдегид)хрома ($c = 9.4 \cdot 10^{-4}$ М) (б) в ДМСО в присутствии 0.1 М $(C_4H_9)_4NBF_4$ ($\omega = 528$ с⁻¹)

Впервые такое сходство на основе данных классической полярографии, потенциодинамических измерений, кулонометрии и препаративного электролиза при контролируемом потенциале с последующим анализом продуктов реакции было установлено¹⁶ при сопоставлении процессов электровосстановления ароматических карбонильных соединений и бензофенон(бензол)хрома в ДМФА и водно-спиртовых растворах различной кислотности. На полярограмме восстановления бензофенон(бензол)хрома в ДМФА наблюдаются две одноэлектронные волны с потенциалами $E_{1/2} = -1.91$ и -2.01 В. Первая катодная волна отвечает образованию АР, а продуктом двухэлектронного переноса является дианион, который нестабилен и быстро протонируется до алкоголятиона. Последний, в свою очередь, медленно разлагается в объеме раствора с разрывом С–С-связи и образованием дибензолхрома. Из сравнения потенциалов полувольты восстановления бензофенон(бензол)хрома ($E_{1/2} = -1.91$ В) и свободного бензофенона ($E_{1/2} = -1.72$ В) следует, что координация молекулы бензофенона с π - C_6H_5Cr -фрагментом приводит к затруднению реакции восстановления. Сопоставляя величины $E_{1/2}$ для серии кетонов C_6H_5COX , где $X = CH_3$, $C_6H_5CrC_6H_5$, H , C_6H_5 , авторы делают вывод о том, что дибензолхром как заместитель напоминает метильную группу. Найденная интерполяцией константа заместителя Тафта σ_T для группы $C_6H_5CrC_6H_5$ оказалась равной 0.19.

Поляризационные характеристики (значения $E_{1/2}$, коэффициент наклона b , число участвующих в реакции электронов n) всех волн электровосстановления (А, В, С) ряда π -комплексов хрома и некоординированных аренов, принадлежащих к первой группе соединений, полученные с помощью ВДЭ из амальгмированного золота в растворах ДМСО с ТБАВФ₄ в качестве электролита фона, представлены в табл. 6. Там же содержатся аналогичные сведения о волнах Z электроокисления тех же комплексов.

Наиболее подробно изучены кинетика и механизм электровосстановления бензальацетофенона и бис(бензальацетофенон)хрома.⁵⁰ Поляризационные кривые для этих соединений приведены на рис. 2,[†] а соответствующие количественные характеристики – в табл. 6. Волны А электровосстановления обоих веществ отвечают обратимому присоединению одного электрона и образованию АР, фиксируемых методом ВДЭК (волны I на рис. 3)



[†] На рис. 2, последующих рисунках и в тексте приняты следующие обозначения индексов: «д» – измерения на дисковом электроде; «к» – измерения на кольцевом электроде; «кат» и «ан» – катодные и анодные процессы соответственно.

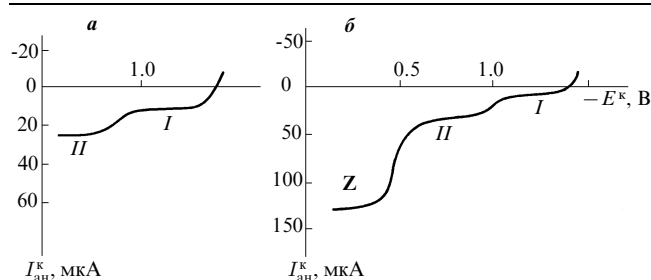
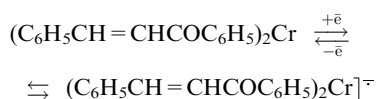


Рис. 3. Поляризационные кривые анодного окисления на кольцевом электроде продуктов ЭВ на диске бензальацетофенона ($c = 4 \cdot 10^{-4}$ М) (а) и бис(бензальацетофенон)хрома ($c = 2 \cdot 10^{-3}$ М) (б)
 $E^A = -1,51$ В, $\omega = 214$ с $^{-1}$



Катодная волна B восстановления комплекса может быть соотнесена с присоединением электрона ко второму лиганду комплексного АР. Эта волна отсутствует на поляризационной кривой свободного арена. Волны C отвечают процессам дальнейшего восстановления радикальных частиц, волны Z (рис. 2,б и 3,б) – процессу электроокисления исходного комплекса. Анион-радикалы того и другого соединений неустойчивы и вступают в реакцию димеризации, продукты которой также фиксируются на кольцевом электроде (волны H на рис. 3).

Таким образом, в области потенциалов волн A осуществляется двухстадийная реакция: за обратимой одноэлектронной стадией переноса электрона следует бимолекулярная химическая реакция димеризации, оказывающая определенное воздействие на параметры электродного процесса (ЕС-механизм), вследствие чего волны A приобретают квазиобратимый характер.¹²²

Измеренные с помощью ВДЭ величины $E_{1/2}^A$ и $E_{1/2}^K$ при реализации упомянутого выше механизма электровосстановления являются^{123, 124} функцией угловой скорости вращения электрода ω , концентрации деполаризатора s и константы димеризации радикальных частиц k_d

$$E_{1/2} = E_0 + \frac{2.3RT}{3F} \lg 0.864 \left(\frac{v}{D} \right)^{1/3} + \frac{2.3RT}{3F} \lg \frac{k_d c}{\omega}, \quad (10)$$

где F – число Фарадея, D – коэффициент диффузии реагента, ν – кинематическая вязкость раствора.

Экспериментально найденные⁵⁰ зависимости $E_{1/2}^A$ и $E_{1/2}^K$ от $\lg \omega$ при разных c представлены на рис. 4. Они состоят из двух линейных участков – наклонного и горизонтального, первый отражает влияние реакции димеризации на потенциал полуволны. Опытные значения отношений $\Delta E_{1/2}^A / \Delta \lg \omega = -0.023$ В, $\Delta E_{1/2}^A / \Delta \lg c = -0.021$ В (для бензальацетофенона) и $\Delta E_{1/2}^K / \Delta \lg \omega = -0.021$ В (для бис(бензальацетофенон)хрома) оказались близкими к предсказываемым теорией для радикальной димеризации ($2.3RT/3F = \pm 0.019$ В). При малых c и высоких ω потенциалы $E_{1/2}^A$ и $E_{1/2}^K$ не зависят от дальнейшего увеличения скорости вращения электрода (горизонтальный участок кривых на рис. 4), так как быстрый отвод АР из приэлектродного слоя предотвращает влияние их димеризации на электродный процесс, который в данных условиях становится полностью обратимым. При этом на кольцевом электроде со 100%-ным выходом регистрируются АР, а волны II окисления димеров отсутствуют. Из экспериментальных данных, полученных с помощью ВДЭ, по формуле (10) вычислены значения констант скорости димеризации АР бензальацетофенона и бис(бензальацетофенон)хрома:

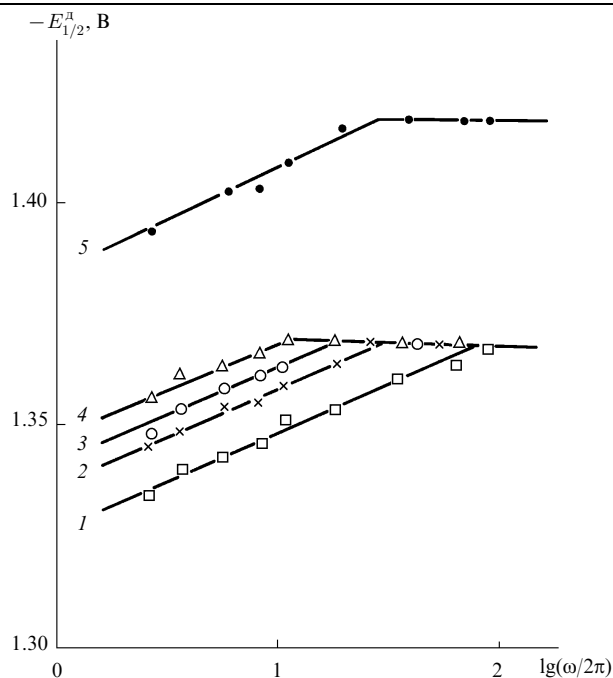


Рис. 4. Зависимости $E_{1/2}$ катодного восстановления бензальацетофенона (1–4) и бис(бензальацетофенон)хрома (5) на ВДЭ в растворах ДМСО от логарифма угловой скорости вращения дискового электрода при концентрациях реагентов, М: $2 \cdot 10^{-3}$ (1), $8 \cdot 10^{-4}$ (2), $4 \cdot 10^{-4}$ (3), $2 \cdot 10^{-4}$ (4), $5 \cdot 4 \cdot 10^{-4}$ (5)

$$k_d^A = (2.1 \pm 0.2) \cdot 10^4, \quad k_d^K = (1.5 \pm 0.7) \cdot 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{с}.$$

Близкие значения k_d^A и k_d^K определены также независимым способом с использованием метода ВДЭК и полужемпирической калибровочной кривой,¹²⁵ связывающей выход АР на кольцевом электроде с константой скорости димеризации: $k_d^A = (1.5 \pm 0.3) \cdot 10^4$, $k_d^K = (1.2 \pm 0.5) \cdot 10^4$ л/(моль·с). Обращает на себя внимание малое различие констант скорости димеризации АР π-комплекса и свободного арена.

Аналогичный ЕС-механизм реакций электровосстановления характерен и для других классов веществ ряда бен-зола и дибензолхрома, включенных в первую группу соединений, в том числе и для перечисленных в табл. 6.

Некоторая модификация механизма и его упрощение имеют место для производных бензофенона. В силу достаточно высокой стабильности АР самого бензофенона и, по-видимому, также АР π -комплексов, содержащих в качестве лиганда бензофенон и его замещенные,¹⁰⁸ химическая стадия реакции, следующая за переносом электрона, в приэлектродном слое не реализуется даже при слабом перемешивании раствора.¹²⁶ Единственной потенциалопределяющей стадией процесса оказывается обратимое присоединение электрона, подобно тому, как это наблюдается для электровосстановления бензальацетофенона и его хромового комплекса при сравнительно высоких значениях скорости вращения дискового электрода.

Вторую группу соединений составляют в основном ароматические и комплексные нитрилы (табл. 7). Существенная особенность таких веществ состоит в том, что нитрилы ряда дибензолхрома в условиях реакции катодного восстановления в апротонных средах (ДМСО, ТГФ) ведут себя иначе, чем нитрилы ароматического ряда.¹⁰⁹ Главное различие заключается в отсутствии обратимых одноэлектронных волн на поляризационных кривых электровосстановления комплексов (7–13)[†] и их появление при восстановлении некоординированных молекул (1–6). Вместо одноэлектронных

† Здесь и далее по тексту приведены номера соединений в табл. 7.

Таблица 7. Характеристики процессов электровосстановления нитрилов ряда бензола и дибензолхрома¹⁰⁹

N	Соединение	Катодная волна A			Катодная волна B		
		$-E_{1/2}$, В	n	Продукты реакции, регистрируемые на кольце	$-E_{1/2}$, В	n	Продукты реакции, регистрируемые на кольце
1	C_6H_5CN	2.25	1	$[C_6H_5CN]^-$			
2	$1,4-CH_3C_6H_4CN$	2.40	1	$[1,4-CH_3C_6H_4CN]^-$			
3	$1,3-C_6H_4(CN)_2$	1.74	1	$[1,3-C_6H_4(CN)_2]_2^{2-}$			
4	$1,2-C_6H_4(CN)_2$	1.62	1	$[1,2-C_6H_4(CN)_2]^-$	2.55	2	$[C_6H_5CN]^-$, CN^-
5	$1,4-C_6H_4(CN)_2$	1.62	1	$[1,4-C_6H_4(CN)_2]^-$	2.40	2	$[C_6H_5CN]^-$, CN^-
6	$1,2,4,5-C_6H_2(CN)_4$	0.66	1	$[1,2,4,5-C_6H_2(CN)_4]^-$	1.61	1	$[1,2,4,5-C_6H_2(CN)_4]^{2-}$
7	$(NCC_6H_5)Cr(C_6H_5CH_3)$	2.58	2	CN^- , $(C_6H_6)Cr(C_6H_5CH_3)$			
8	$(NCC_6H_5)Cr(C_6H_6)$	2.56	2	CN^- , $(C_6H_6)_2Cr$			
9	$(NCC_6H_5)Cr(C_6H_5OCH_3)$	2.56	2	CN^- , $(C_6H_6)Cr(C_6H_5OCH_3)$			
10	$(NCC_6H_5)_2Cr$	2.22	2	CN^- , $(C_6H_6)Cr(C_6H_5CN)$	2.56	2	CN^- , $(C_6H_6)_2Cr$
11	$(NCC_6H_5)Cr(C_6H_5F)$	2.43	2	$(NCC_6H_5)Cr(C_6H_6)$	2.56	2	CN^- , $(C_6H_6)_2Cr$
12	$(NCC_6H_5)Cr(C_6H_5Cl)$	2.32	2	$(NCC_6H_5)Cr(C_6H_6)$, Cl^-	2.56	2	CN^- , $(C_6H_6)_2Cr$
13	$(NCC_6H_5)Cr(C_6H_5CF_3)$	2.30	6	$(NCC_6H_5)Cr(C_6H_5CF_3)$, $(C_6H_6)Cr(C_6H_5CF_3)$, CN^-			
14	$(NCC_6H_5)Cr(C_6H_5COCH_3)$	2.01	1	$[(NCC_6H_5)Cr(C_6H_5COCH_3)]^-$	2.30	0.4	CN^- , неидентифицированные комплексы

волн на поляризационных кривых комплексных нитрилов наблюдаются одна (мононитрил) или две (динитрил) необратимые двухэлектронные волны. Характерным признаком π -комплексов, отнесенных ко второй группе соединений, служит наличие быстрой химической реакции с участием промежуточных продуктов одноэлектронного переноса, ведущей к элиминированию цианогруппы или атомов галогена, если они входят в состав молекулы.

В связи с неоднозначностью путей восстановления нитрилов различного строения прямое сравнение закономерностей восстановления бензонитрила и его π -комплексов, необходимое для количественного сопоставления реакционной способности, оказывается недостаточным для получения объективной информации о сходстве и различии механизмов электровосстановления двух типов соединений. Более эффективным оказался подход, основанный на сопоставлении электрохимических свойств комплексов типа $(NCC_6H_5)Cr(C_6H_5X)$ и серии циан-замещенных бензола. По этой причине в табл. 7 наряду с характеристиками процесса электровосстановления π -комплексов и свободного бензонитрила включены и аналогичные данные для изомеров дицианбензола и тетрацианбензола.

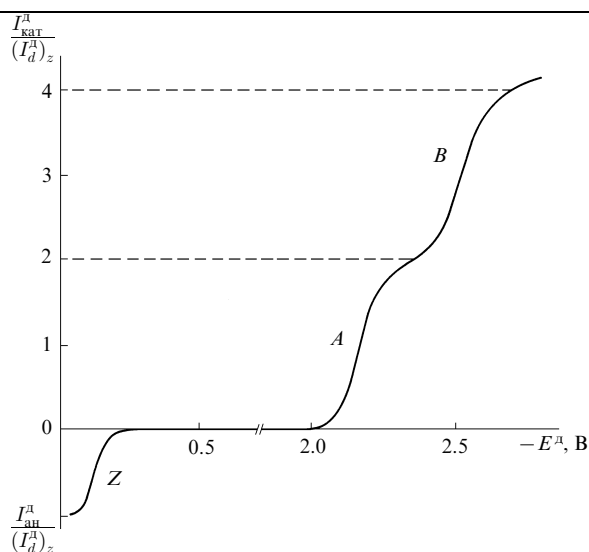
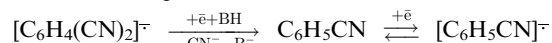


Рис. 5. Нормированная поляризационная кривая анодного окисления и катодного восстановления бис(бензонитрил)хрома на ВДЭ в ДМСО

В области потенциалов волны A электровосстановления нитрилов ряда бензола методом ВДЭК с количественным выходом регистрируются достаточно устойчивые АР. Исключение составляет *m*-дицианбензол, АР которого нестабильны. Реакционная способность АР зависит от строения молекулы. Анион-радикалы мононитрилов и 1,3-дицианбензола на электроде в доступной для измерения области потенциалов не восстанавливаются. Для электровосстановления АР орто- и пара-изомеров дицианбензола и 1,2,4,5-тетрацианбензола необходим сдвиг потенциала в сторону отрицательных значений почти на 1 В по сравнению с $E_{1/2}^A$ процесса образования АР (волны B). Электровосстановление АР 1,2 и 1,4-дицианбензолов приводит к элиминированию одной CN-группы и дальнейшему восстановлению образовавшегося бензонитрила в его АР



Этому процессу соответствует необратимая двухэлектронная волна B на поляризационных кривых электровосстановления этих соединений. Увеличение числа цианогрупп в молекуле до четырех обуславливает обратимость электровосстановления АР тетрацианбензола до дианионов, фиксируемых со 100%-ным выходом.¹²⁷

Совсем иная картина наблюдается в случае электровосстановления π -комплексных нитрилов. За исключением комплекса $(NCC_6H_5)Cr(C_6H_6COCH_3)$, характери-

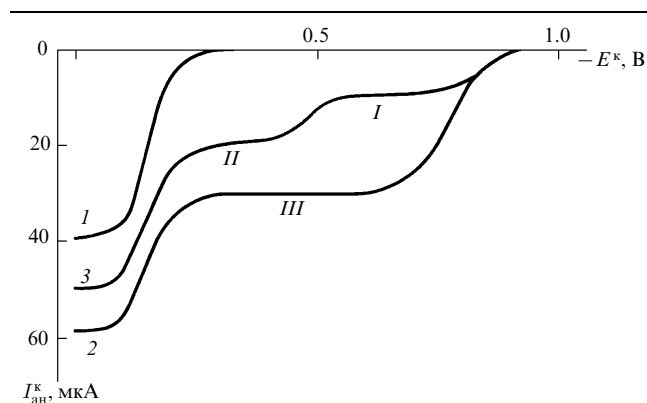
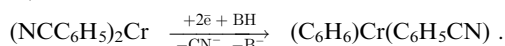


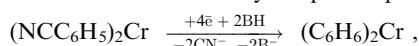
Рис. 6. Поляризационные кривые электроокисления на кольце продуктов электровосстановления бис(бензонитрил)хрома на ВДЭ в ДМСО при $E^A = -2.4$ (I), -2.75 В (2) и разомкнутой цепи диска ($I^A = 0$) (3) ($\omega = 250$ с⁻¹)
I–III – номер волны

стики которого в области потенциалов волн *A* и *B* позволяют отнести его к первой группе веществ, ни в одном другом случае методом ВДЭК при комнатной температуре не удалось зафиксировать АР комплексных нитрилов, хотя факт образования АР бис(бензонитрил)хрома в результате химического восстановления металлическим калием в ДМЭ при -70°C доказан с помощью метода ЭПР.¹¹¹ Двухэлектронные волны *A* отвечают реакции элиминирования CN-группы (7–10), стабильные продукты которой – анион CN^- и комплексы $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{X})$ ($\text{X}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{CN}$) – фиксируются на кольцевом электроде из амальгмированного золота.[†] В этом отношении нитрилы ряда дибензолхрома обнаруживают большее сходство с орто- и пара-изомерами дицианбензола, чем с бензонитрилом.

На рис. 5 представлена поляризационная кривая электроокисления и электровосстановления комплекса $(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}$ на ВДЭ в растворе ДМСО, нормированная на предельный ток одноэлектронной реакции анодного окисления комплекса в катион (волна *Z*). Каждая из двух катодных волн *A*, *B* является двухэлектронной. На рис. 6 приведены вольтамперограммы анодного окисления на кольцевом электроде продуктов катодного восстановления бис(бензонитрил)хрома при значениях потенциала диска E^A , соответствующих предельным токам волн *A* (кривая 1) и *B* (кривая 2). В области волны *A* происходит образование двух продуктов, которым отвечают две равновысокие волны *I* ($E_{1/2}^I = -0.82\text{ В}$) и *II* ($E_{1/2}^{II} = -0.46\text{ В}$). Выходы по току каждого из них составляют 100%. Значения $E_{1/2}^I$ и $E_{1/2}^{II}$ характерны для процессов образования цианида ртути и окисления комплекса $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})$ в катион соответственно. Таким образом, в области потенциала волны *A* имеет место реакция



При потенциалах волны *B* на кольце наблюдается волна *III*, высота которой в три раза превышает высоту волны *I* на кривой 1. Этот эффект связан с одновременным протеканием двух анодных реакций с близкими значениями $E_{1/2}$ – окислением дибензолхрома ($E_{1/2}^{+/0} = -0.76\text{ В}$) и образованием $\text{Hg}_2(\text{CN})_2$ в результате отщепления двух цианогрупп от исходного комплекса. Следовательно, в интервале потенциалов волны *B* имеет место суммарный процесс



а сама волна *B* характеризует отщепление второй цианогруппы от промежуточного продукта – бензол(бензонитрил)хрома.

Анализ продуктов реакции методом ВДЭК (табл. 7) показывает, что при электровосстановлении комплексных нитрилов $(\text{NCC}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{X})$ с $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{CF}_3$ элиминированию CN-группы (волна *B*) предшествует отщепление галогена (волна *A*).

Весьма важным обстоятельством является близость коэффициентов наклона волн *A* всех соединений, включенных в табл. 7, к значению 0.06 В, независимо от числа присоединенных электронов *n*, обратимого (ароматические нитрилы) или необратимого (π -комплексы) характера волны. Это означает, что процесс электровосстановления комплексных нитрилов включает химическую реакцию, протекающую между двумя стадиями одноэлектронного переноса (ЕСЕ-механизм), причем потенциалопределяющей стадией в целом необратимого процесса служит обратимое присоединение первого электрона к исходной молекуле, ведущее к образованию нестабильных АР.

[†] Обнаружение анионов CN^- основано на появлении в их присутствии в приэлектродном слое кольца волны окисления ртути с образованием цианида ртути $\text{Hg}_2(\text{CN})_2$ ($E_{1/2} = -0.82\text{ В}$).

Неодинаковое поведение на катоде свободных ароматических нитрилов и их комплексов с хромом обусловлено резкой дестабилизацией АР в случае координированных соединений, приводящей к уменьшению времени жизни этих частиц по сравнению с АР типа $(\text{XC}_6\text{H}_4\text{CN})^-$ на несколько порядков. Неустойчивость АР комплексных нитрилов не связана с их непосредственным восстановлением на электроде, а определяется химическим распадом по одному из двух возможных путей: отщепление цианогруппы (атома галогена) от АР (реакция первого порядка) с последующим присоединением второго электрона к образовавшемуся свободному радикалу или диспропорционирование АР (реакция второго порядка) с частичной регенерацией исходного комплекса, вновь вступающего в электродную реакцию, и образованием дианиона, элиминирующего цианогруппу в виде цианид-аниона.

Механизм процесса, включающего стадии обратимого переноса первого электрона и элиминирование атомов фтора, реализуется⁶¹ также и при восстановлении трифторметилбензола и его симметричного комплекса с хромом $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}$. На поляризационной кривой электровосстановления этого комплекса при низких концентрациях деполяризатора и малой скорости вращения электрода удается наблюдать две волны, соответствующие присоединению двух (волна *A*) и четырех (волна *B*) электронов с последовательным образованием комплексов $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHF}_2)$ и $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)$.

Изучено влияние протонодонорных добавок (бензойная кислота, малоновый эфир, фенол, вода) на процесс электровосстановления комплексных нитрилов.⁶¹ В присутствии добавок реакция элиминирования цианогруппы заменяется частичным или полным ее гидрированием. В присутствии ионов аммония, восстанавливающихся на электроде легче комплексных нитрилов, имеет место эффект скрытого предельного тока^{128, 129} – уменьшение высоты двухэлектронных катодных волн электровосстановления нитрилов до одноэлектронного уровня без изменения величины $E_{1/2}$ и состава продуктов катодной реакции.⁶¹ Причина этого явления заключается либо во взаимодействии ионов NH_4^+ как доноров протона с промежуточными продуктами электровосстановления нитрилов (скрытый предельный ток второго рода), либо в замене электрохимической стадии присоединения второго электрона к исходной молекуле нитрила на стадию химического восстановления АР амальгамой аммония, образовавшейся в ходе реакции (скрытый предельный ток первого рода).

К третьей группе соединений принадлежат ароматические углеводороды – фенилзамещенные бензола и конденсированные системы, а также их комплексы с хромом. Методом ЦВА изучены процессы электровосстановления π -комплексов, содержащих в качестве лигандов нафталин,⁴⁹ фенантрен,⁶⁹ бифенил,⁴⁸ методом ВДЭК – пары соединений^{24, 61} $(\text{C}_6\text{H}_5)_2-[(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{Cr}$ и $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_3-[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{Cr}$.

Известно, что первой стадией электровосстановления ароматических углеводородов является обратимое присоединение электрона. Образующиеся АР во многих случаях достаточно стабильны и обнаруживаются с помощью различных методов. Их гибель связывают с реакцией протонирования и последующим переносом на свободный радикал второго электрона либо от электрода, либо от второй молекулы АР.¹³⁰ Конечными продуктами электровосстановления ароматических углеводородов являются частично гидрированные соединения. Есть все основания считать, что аналогичный механизм, включающий стадию протонирования АР, реализуется и в случае восстановления соответствующих π -комплексов. На обратимость первой электрохимической стадии указывает⁶¹ коэффициент наклона катодных волн $b \approx 0.06\text{ В}$, обнаружение АР бис(фенантрен)хрома⁶⁹ и (нафталин)бис(бензол)дихрома.⁴⁹ Стабильность АР некоординированных фенилзамещенных

бензола значительно превышает таковую для АР их π -комплексов. Так, методом ВДЭК на кольце при комнатной температуре в области первых одноэлектронных волн электровосстановления бифенила и смеси изомеров трифенилбензола регистрируются АР с выходом 50 и 100% соответственно. При электровосстановлении соответствующих комплексов в тех же условиях первые катодные волны в ДМСО характеризуются значениями $n=4$ (бифенил) и $n=2$ (трифенилбензол), а обнаружить АР не удается. Более стабильны АР π -комплексов конденсированных углеводородов, благодаря чему процесс электровосстановления бис(фенантрен)хрома ($n=1$) оказывается обратимым.

В литературе имеются неполные сведения о квазиобратимых одноэлектронных процессах катодного восстановления бис(арсабензол)хрома⁵⁴ при 25°C и бис(трифенилсиллбензол)хрома⁶⁶ при –50°C. Методом ЦВА зафиксированы пики анодного окисления АР обоих комплексов, что дает основание распространить вывод об обратимости стадии присоединения первого электрона также и на эти соединения. Аномально ведет себя, как и в реакции анодного окисления, бис(арсабензол)хром, восстанавливающийся на катоде ($E_{1/2}^K = -1.36$ В) существенно легче свободного арсабензола ($E_{1/2}^K = -2.08$ В).

Таким образом, несмотря на необратимость многих процессов и существенные различия природы химических стадий реакции (димеризации или протонирования АР, элиминирования электроактивных групп) основной и общей для всех рассмотренных соединений ряда бензола и дибензолхрома потенциалоопределяющей стадией является обратимое присоединение первого электрона к молекуле депольризатора.

IV. Закономерности изменения реакционной способности аренов под влиянием координации с атомом хрома в реакциях одноэлектронного переноса

Факт установления обратимого характера стадии присоединения первого электрона в процессах электровосстановления свободных аренов и бисареновых комплексов хрома важен с точки зрения возможности использования необратимых или квазиобратимых катодных процессов для изучения реакционной способности этих соединений. С одной стороны, открывается перспектива получения количествен-

ных данных о влиянии заместителей в комплексах, содержащих одинаковые электрохимически активные группы, на легкость их восстановления. В сочетании с корреляционным анализом это позволяет оценить характер передачи электронных эффектов заместителей в одном из лигандов на реакционный центр, находящийся во втором лиганде. Так, значения $E_{1/2}^K$ электровосстановления гетероаннулярно замещенных комплексных нитрилов (соединения 7–13 в табл. 7) удовлетворительно коррелируют¹⁰⁹ с наборами констант заместителей σ_p^0 , σ_m^0 , σ_m , σ_m^+ ($r=0.961 \div 0.972$). Это свидетельствует о преимущественно индуктивном механизме передачи электронных эффектов в молекуле комплекса и согласуется с выводами, сделанными в результате изучения реакций обратимого анодного окисления бисареновых комплексов хрома(0)^{29, 61, 62} и спектров ¹⁹F ЯМР.⁹⁶

С другой стороны, появляется основание для количественного сопоставления реакционной способности свободных и координированных с атомом металла аренов в аналогичных реакциях электровосстановления. Необходимой предпосылкой для решения этого вопроса служит отмечавшийся выше факт идентичности реакционных центров у аренов и их π -комплексов в реакции катодного восстановления. Заметим, что однотипность основной потенциалоопределяющей одноэлектронной стадии при электровосстановлении рассматриваемых классов соединений делает корректным сравнение значений $E_{1/2}^K$ и $E_{1/2}^A$ первых катодных волн независимо от общего числа присоединяемых электронов, которое в реакциях с участием арена и его π -комплекса необязательно должно быть одинаковым (случай электровосстановления ароматических и комплексных нитрилов).

Для полностью обратимых процессов разность потенциалов полуволны $\Delta E_{1/2}^{KA}$ служит мерой изменения реакционной способности арена в результате его координации с атомом хрома

$$\Delta E_{1/2}^{KA} = E_{1/2}^K - E_{1/2}^A \approx E_0^K - E_0^A = \frac{2.3RT}{F} \lg \frac{K^K}{K^A}, \quad (11)$$

где K^K и K^A – константы равновесия соответствующих редокс-процессов. Величина $\Delta E_{1/2}^{KA}$ характеризует суммарный эффект изменения реакционных способностей реагента в реакции электровосстановления и анион-радикала в последующей химической реакции. Так, в случае димеризации АР при использовании метода ВДЭ величины $E_{1/2}^K$ и $E_{1/2}^A$ определяются уравнением (10), а их разность при $c = \text{const}$ и $\omega = \text{const}$ – уравнением

$$\Delta E_{1/2}^{KA} = \frac{2.3RT}{F} \lg \frac{K^K}{K^A} + \frac{2.3RT}{3F} \lg \frac{k_d^K}{k_d^A} + \frac{2.3RT}{9F} \lg \frac{D^A}{D^K}. \quad (12)$$

Оценка вкладов второго и третьего слагаемых в правой части уравнения в $\Delta E_{1/2}^{KA}$ показала,⁵⁰ что по крайней мере для соединений первой группы в первом приближении этими слагаемыми можно пренебречь, а определяемая экспериментально величина

$$\Delta E_{1/2}^{KA} \approx \frac{2.3RT}{F} \lg \frac{K^K}{K^A}$$

практически характеризует лишь изменение реакционной способности арена в реакции электровосстановления за счет его координации с атомом металла.

Значения $\Delta E_{1/2}^{KA}$ и $\lg(K^K/K^A)$ для ряда систем приведены в табл. 5. Анализ данных этой таблицы позволяет заключить, что образование π -комплексов, как правило, приводит к некоторому сдвигу потенциала полуволны. Наиболее резкое отличие наблюдается при переходе от свободного арена XC_6H_5 к несимметричному комплексу $(\text{XC}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)$, в котором арен (бензальдегид, бензонитрил) координирован с хромбензольным фрагментом. Значение $\Delta E_{1/2}^{KA} = -0.31$ В соответствует уменьшению константы равновесия реакции электровосстановления комплекса K^K на пять порядков по сравнению с K^A арена. Таким образом, фрагмент $\pi\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cr}$ играет роль очень сильного донора по отношению к арену, вызывая повышение электронной плотности в ароматическом кольце. При образовании симметричных комплексов

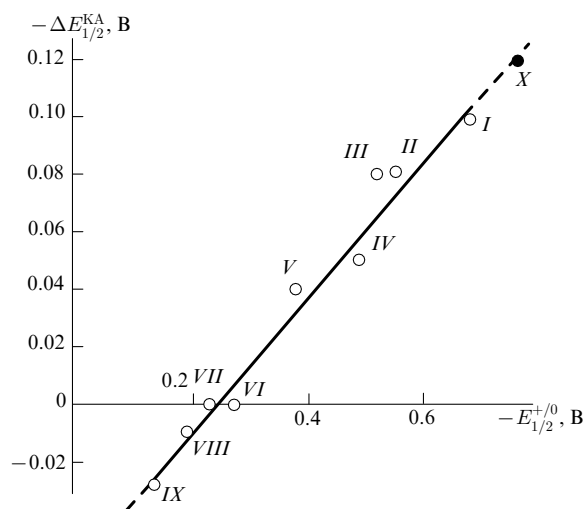


Рис. 7. Корреляция между $\Delta E_{1/2}^{KA}$ и $E_{1/2}^{+/0}$. Нумерация точек соответствует нумерации систем Арена – Арена₂Cr в табл. 5; X – расчетное значение $\Delta E_{1/2}^{KA}$ для системы $\text{C}_6\text{H}_6 - (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}$

(XC₆H₅)₂Cr разность $\Delta E_{1/2}^{KA}$ оказывается существенно меньше, и в зависимости от природы заместителя X, а также от числа заместителей в лигандах меняется как по абсолютной величине, так и по знаку. Эти результаты полностью согласуются с данными работы¹⁰⁸ для систем Agene–(Agene)Cr(C₆H₆)–(Agene)₂Cr.

На примере исследования характеристик катодных процессов для девяти пар соединений Agene–Agene₂Cr (табл. 5) установлено^{65, 107} существование линейной зависимости между разностью потенциалов полуволны реакций электровосстановления каждой пары веществ $\Delta E_{1/2}^{KA}$ и потенциалом полуволны $E_{1/2}^{+/0}$ обратимого анодного окисления нейтральной формы π -комплекса в однозарядный катион (рис. 7)

$$\Delta E_{1/2}^{KA} = a' + \alpha' E_{1/2}^{+/0}, \quad (13)$$

где $a' = 0.072 \pm 0.007$ В, $\alpha' = 0.25 \pm 0.015$, $r = 0.991$.

Поскольку $\Delta E_{1/2}^{KA}$ определяется уравнением (11), а $E_{1/2}^{+/0}$ является линейной функцией^{24, 61, 62} констант мета-заместителей (σ_m , σ_m^0 , σ_m^+), уравнение (13) можно преобразовать к виду

$$\Delta E_{1/2}^{KA} = b' + \beta' \sum \sigma, \quad (14)$$

$$\lg \frac{K^K}{K^A} = g' + \gamma' \sum \sigma, \quad (15)$$

где $b' \approx -0.125$ В, $\beta' = 0.13$; $g' \approx -2.17$, $\gamma' = 2.2$, а $\sum \sigma$ – сумма констант Гаммета мета-заместителей.

Соотношения (13)–(15) отвечают принципу линейности свободных энергий и связывают изменение свободной энергии в результате координации арена с атомом металла с образованием симметричного π -комплекса с величиной свободной энергии редокс-реакции (2) или других реакций с участием комплексов, логарифмы констант равновесия (констант скорости) которых коррелируют с константами мета-заместителей в ароматическом ядре.

Особенность уравнений (13)–(15) и их существенное отличие от корреляционного соотношения Гаммета состоит в том, что значения $\Delta E_{1/2}^{KA}$ характеризуют пары соединений, отличающиеся друг от друга природой реакционного центра – электрохимически активной группой. Существование в этих условиях линейных зависимостей (13)–(15) свидетельствует о том, что в основе полученных корреляционных уравнений лежит общая для всех изученных систем Agene–Agene₂Cr причина – переход свободного арена в координированное с атомом хрома состояние, т.е. комплексообразование. По отношению к этому процессу электроактивные группы играют роль заместителей в арене, они непосредственно не принимают участие в процессе, но влияют на распределение электронной плотности в молекуле. Электрохимическая реакция катодного восстановления, по существу, является индикаторной, позволяющей определять изменение свободной энергии при переходе арена в координированное с атомом хрома состояние.

Из уравнений (14) и (15) следует, что суммарный эффект координации арена с хромом складывается из двух составляющих. Первая составляющая, характеризующая первым слагаемым (b' , g'), является постоянной для всех изученных симметричных бисаренхромовых комплексов и обуславливает замедление катодной реакции по сравнению с электровосстановлением свободного арена. Вторая (слагаемые $\beta' \sum \sigma$ и $\gamma' \sum \sigma$) является переменной и определяется природой и числом заместителей в ареновых лигандах. Заместители с электроноакцепторными свойствами в той или иной мере компенсируют торможение реакции, вызываемое постоянной составляющей эффекта координации. В присутствии акцепторных заместителей, обеспечивающих значение $E_{1/2}^{+/0} > -0.3$ В, суммарный эффект комплексообразования меняет знак, и π -комплекс восстанавливается легче соответствующего свободного арена.

Полученные зависимости позволяют рассчитать значения $E_{1/2}^K$, а следовательно, и E_0^K для процессов электровосстановления симметричных π -комплексов хрома, если известны соответствующие величины для свободных аренов. Особый интерес это представляет для тех случаев, когда катодный процесс не реализуется в доступной для измерений области потенциалов. Так, по уравнению (14) потенциал полуволны электровосстановления дибензолхрома должен быть сдвинут примерно на 0.125 В в сторону отрицательных значений по сравнению с $E_{1/2}^A$ для бензола. Поскольку найденный¹¹⁹ экспериментально в растворе ДМЭ при -90°C потенциал редокс-перехода $\text{C}_6\text{H}_6^{0/-}$ оказался равным -3.38 В, значение $E_{1/2}^K$ для дибензолхрома в тех же условиях должно составить около -3.5 В, т.е. будет находиться в области потенциалов разряда растворителя или электролита фона. Это подтверждается авторами работы⁴⁸, которым в условиях электровосстановления бензола не удалось наблюдать пика электровосстановления дибензолхрома до начала разряда фона.

Имеющиеся экспериментальные данные дают возможность сделать некоторые выводы о влиянии координации с хромом на стабильность AP – промежуточных продуктов электровосстановления аренов и их комплексов. В случае соединений первой группы координация арена с металлом сравнительно слабо сказывается на устойчивости AP, особенно при наличии в боковой цепи двойной связи (бензаль-ацетофенон – бис(бензальацето-фенон)хром, этилциннамат – бис(этилциннамат)хром). Устойчивость AP несколько снижается в результате ускорения реакции димеризации в ряду $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}] > [(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)] > [(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})_2\text{Cr}]$, о чем можно судить по уменьшению выхода AP на кольцевом электроде. AP комплексов соединений второй группы (нитрилы) оказываются значительно менее стабильными по сравнению с AP бензонитрила. Они быстро элиминируют анионы CN^- , превращаясь в нейтральные радикалы, восстанавливающиеся на электроде.

Разница в поведении AP π -комплексов, принадлежащих к первой и второй группам соединений, по-видимому, обусловлена различным характером распределения электронной плотности.^{131, 132} В AP свободного бензонитрила спиновая плотность локализована преимущественно в пара- и орто-положениях бензольного кольца и в меньшей степени на цианогруппе. Напротив, при наличии в бензольном кольце карбонильных группировок ($\text{C}=\text{O}$, $\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{O}$) значительная доля спиновой плотности в AP находится на атоме углерода в боковой цепи. Естественно, что изменения электронной плотности в бензольном кольце, вызванные координацией с атомом хрома, в случае нитрилов приводят к более существенным изменениям в устойчивости AP, чем в случае карбонильных и винильных производных.

Еще один аспект проблемы реакционной способности бисареновых комплексов хрома связан с понятием электрохимической щели G , определяемой как разность потенциалов полуволн процессов анодного окисления и катодного восстановления комплекса.¹³³ Величины $E_{1/2}$ характеризуют относительные энергии граничных орбиталей, а G – разность энергий ВЗМО и НСМО (энергетическая щель).

Соединение	G , В
(C ₆ H ₆) ₂ Cr	2.7
(CF ₃ C ₆ H ₅) ₂ Cr	2.2
(NCC ₆ H ₅) ₂ Cr	2.0
(C ₆ H ₅ - η^6 -C ₆ H ₅) ₂ Cr	1.9
[(C ₆ H ₅) ₃ - η^6 -C ₆ H ₃] ₂ Cr	1.8
[1,2-(C ₂ H ₅ OCO) ₂ C ₆ H ₄] ₂ Cr	1.7
(CH ₃ COC ₆ H ₅) ₂ Cr	1.6
(HCOC ₆ H ₅) ₂ Cr	1.5
(C ₂ H ₅ OCOCH=CHC ₆ H ₅) ₂ Cr	1.3
(C ₆ H ₅ COCH=CH- η^6 -C ₆ H ₅) ₂ Cr	0.9

Соединения бензольного ряда характеризуются широкой электрохимической щелью. Так, для бензола $G > 6$ В. Комплексообразование бензола с хромом приводит к сильному сужению щели (до 2.7 В), обусловленному тем, что ВЗМО комплекса локализована на металле и расположена значительно выше ВЗМО бензола, тогда как НСМО комплекса и арена однотипны и их энергии близки.

В бисареновых комплексах хрома, как упоминалось выше, на ВЗМО сказывается прежде всего электроотрицательность заместителей в лигандах, тогда как для НСМО наибольшее значение имеют эффекты сопряжения. Различный характер влияния заместителей на $E_{1/2}$ процессов электроокисления и электровосстановления, установленный в работах 24, 29, 61, 62, 65, приводит к изменению электрохимической щели. Наиболее широкая щель у дибензолхрома и его производных, содержащих заместители со слабым мезомерным эффектом (CN, CF₃), наиболее узкая – у комплексов, лиганды которых имеют длинную цепь сопряжения (этилциннамат, бензальацетофенон).

Проведенный анализ работ по химии бисареновых комплексов хрома свидетельствует о внимании химиков разных специальностей к этим соединениям. Это обусловлено особенностями строения и химическими свойствами дибензолхрома и его производных, а также возможностью их использования в качестве удобных модельных соединений для выяснения общих вопросов реакционной способности π -комплексов переходных металлов. Работы в этом направлении, в значительной мере базирующиеся на исследовании реакции обратимого переноса электрона в системах нейтральный комплекс/однозарядный катион, наиболее многочисленны и представляют непосредственный интерес для элементорганической химии и химии координационных соединений. Упомянутая реакция оказалась также полезной при решении некоторых вопросов теоретической электрохимии (проверка теории реорганизации растворителя, создание нового электрода сравнения, пригодного для сопоставления данных электрохимических измерений в неводных средах различной природы). За последние пятнадцать лет несомненный прогресс достигнут и в области исследования кинетики и механизма многостадийных катодных процессов с участием бисареновых комплексов хрома(0).

Однако следует отметить, что в настоящее время в литературе практически отсутствуют работы по препаративной электрохимии — не только по созданию молекул хромовых комплексов, но и по их функционализации, хотя результаты изучения кинетических закономерностей редокс-процессов в принципе открывают пути для электросинтеза новых соединений данного класса.

Литература

1. E.O.Fischer, W.Hafner. *Z. Naturforsch.*, **10b**, 665 (1955)
2. E.Weiss, E.O.Fischer. *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **286**, 142 (1956)
3. C.Furlani, E.O.Fischer. *Z. Elektrochem.*, **61**, 481 (1957)
4. C.Furlani, G.Sartory. *Ric. Sci.*, **28**, 973 (1958)
5. A.A.Vlček. *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **304**, 109 (1960)
6. И.А.Коршунов, Л.Н.Вертюлина, Г.А.Разуваев, Ю.А.Сорокин, Г.А.Домрачев. *Докл. АН СССР*, **122**, 1029 (1958)
7. И.А.Коршунов, Л.Н.Вертюлина, Г.А.Домрачев. *Журн. общ. химии*, **32**, 9 (1962)
8. Л.Н.Вертюлина, Г.А.Домрачев, И.А.Коршунов, Г.А.Разуваев. *Журн. общ. химии*, **33**, 285 (1963)
9. Л.Н.Вертюлина, И.А.Коршунов, Ю.А.Сорокин. *Журн. общ. химии*, **35**, 1133 (1965)
10. H.S.Hsiung, G.H.Brown. *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 1085 (1963)
11. H.P.Schröer, A.A.Vlček. *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **334**, 205 (1964)
12. A.Rusina, H.P.Schröer. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **31**, 2600 (1966)
13. C.Furlani. *Ric. Sci.*, **36**, 989 (1966)
14. R.E.Dessy, F.E.Stary, R.B.King, M.Waldrop. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 471 (1966)
15. R.E.Dessy, R.B.King, M.Waldrop. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5112 (1966)
16. S.Valcher, G.Casalbore. *J. Electroanal. Chem.*, **50**, 359 (1974)
17. S.P.Gubin. *Pure and Appl. Chem.*, **23**, 463 (1970)
18. Л.И.Денисович, С.П.Губин. *Успехи химии*, **46**, 50 (1977)
19. С.П.Губин, Л.И.Денисович. В кн. *Электрохимия. Т. 13. (Итоги науки и техники)*. ВИНТИ, Москва. С. 94
20. N.G.Conelly, W.E.Geiger. *Adv. Organometal. Chem.*, **23**, 1 (1984)
21. А.П.Томилов, И.Н.Черных, Ю.М.Каргин. *Электрохимия элементоорганических соединений. Элементы I, II, III групп Периодической системы и переходные металлы*. Наука, Москва, 1985
22. В.В.Стрелец. *Успехи химии*, **58**, 496 (1989)
23. Т.В.Магдесиева, К.П.Бутин, О.А.Реутов. *Успехи химии*, **57**, 1510 (1988)
24. Л.П.Юрьева, Н.Н.Зайцева, И.А.Уралец, С.М.Перегудова, Д.Н.Кравцов, А.Ю.Васильков, В.А.Сергеев. *Металлоорг. химия*, **3**, 783 (1990)
25. D.De Montazon, R.Poilbane, P.Zemoine, M.Gross. *Electrochim. acta*, **23**, 1247 (1978)
26. R.C.Kapoor, J.Kishan. *J. Sci. Ind. Res.*, **38**, 674 (1979)
27. И.А.Сускина, Б.Г.Грибов, Р.А.Идрисова, Л.И.Денисович, С.П.Губин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 425 (1971)
28. T.T.-T.Li, C.H.Brubaker. *J. Organometal. Chem.*, **216**, 223 (1981)
29. L.P.Yur'eva, S.M.Peregudova, L.N.Nekrasov, A.P.Korotkov, N.N.Zaitseva, N.V.Zakurin, A.Yu.Vasil'kov. *J. Organometal. Chem.*, **219**, 43 (1981)
30. H.S.Hao, Y.C.Fann, R.C.Kapoor. *Bul. Electrochem.*, **5**, 382 (1989)
31. H.Brunner, H.Koch. *Chem. Ber.*, **115**, 65 (1982)
32. P.Treichel, G.Essenmacher, H.Efner, K.J.Klabunde. *Inorg. chim. acta*, **48**, 41 (1981)
33. N.Ito, T.Saji, K.Suga, S.Aoyagui. *J. Organometal. Chem.*, **229**, 43 (1982)
34. T.G.Gennett, D.F.Milner, M.J.Weaver. *J. Phys. Chem.*, **89**, 2787 (1985)
35. C.Elschenbroich, U.Zenneck. *J. Organometal. Chem.*, **160**, 125 (1978)
36. Z.M.Koepp, H.Wendt, H.Strehlow. *Z. Elektrochem.*, **64**, 483 (1960)
37. G.Gritzner, J.Kuta. *Pure Appl. Chem.*, **56**, 462 (1984)
38. G.Gritzner. *Inorg. chim. acta*, **24**, 5 (1977)
39. G.Gritzner. *Monatsh. Chem.*, **106**, 947 (1975)
40. J.S.Yaworsky. *Polyhedron*, **6**, 2151 (1987)
41. E.Keulen, K.Jellinek. *J. Organometal. Chem.*, **5**, 490 (1966)
42. В.Моросин. *Acta Crystallogr.*, **B30**, 838 (1974)
43. Г.Грицнер. *Электрохимия*, **28**, 1208 (1992)
44. Л.И.Кришталик. *Электродные реакции. Механизм элементарного акта*. Наука, Москва, 1979
45. Р.Р.Догонадзе, А.М.Кузнецов. В кн. *Двойной слой и электродная кинетика*, Наука, Москва, 1981. С.283
46. В.М.Герович, М.И.Подгорная, Б.Б.Дамаскин. *Электрохимия*, **21**, 1340 (1985)
47. Б.Б.Дамаскин, В.М.Герович, М.И.Подгорная. *Электрохимия*, **22**, 117 (1986)
48. А.Б.Гаврилов, С.В.Кухаренко, В.В.Стрелец. *Металлоорг. химия*, **3**, 406 (1990)
49. V.F.Bush, J.J.Lagowski. *J. Organometal. Chem.*, **386**, 37 (1990)
50. L.N.Nekrasov, L.P.Yur'eva, S.M.Peregudova. *J. Organometal. Chem.*, **238**, 185 (1982)
51. Ch.Elschenbroich, E.Bilger, B.Metz. *Organometallics*, **10**, 2823 (1991)
52. S.Valcher. *Ric. Sci. Rend. sez. A.*, **8**, 1007 (1965)
53. S.Valcher, G.Casalbore, M.Mastragostino. *J. Electroanal. Chem.*, **51**, 226 (1974)
54. C.Elschenbroich, J.Kroker, W.Massa, M.Wünsch, A.J.Asche III. *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **25**, 571 (1986)
55. C.Elschenbroich, J.Koch, J.Kroker, M.Wünsch, W.Massa, G.Baum, G.Strock. *Chem. Ber.*, **121**, 1983 (1988)
56. U.Koelle, W.Holzinger, J.Müller. *Z. Naturforsch.*, **34b**, 759 (1979)
57. C.Elschenbroich, J.Schneider, H.Prinzbach, W.D.Fessner. *Organometallics*, **5**, 2091 (1986)

58. C.Elschenbroich, J.Schneider, H.Mellinghoff. *J. Organometal. Chem.*, **333**, 37 (1987)
59. R.J.Markle, J.J.Lagowski. *Organometallics*, **5**, 595 (1986)
60. S.I.Bailey, W.P.Leung, I.M.Ritchi. *Electrochim. acta*, **30**, 861 (1985)
61. С.М.Перегудова. *Дис. канд. хим. наук.* ИНЭОС, Москва, 1990
62. L.P.Yur'eva, S.M.Peregudova, D.N.Kravtsov, A.Yu.Vasil'kov, L.N.Nekrasov, N.L.Asfandiarov, M.M.Timoschenko, Yu.V.Chizhov. *J. Organometal. Chem.*, **336**, 371 (1987)
63. C.Elschenbroich, J.Heck. *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **16**, 479 (1977)
64. Г.А.Разуваев, Г.А.Домрачев, В.Д.Зиновьев. *Докл. АН СССР*, **223**, 617 (1975)
65. L.P.Yur'eva, L.N.Nekrasov, S.M.Peregudova, A.P.Korotkov, L.N.Vykhotseva, N.N.Zaitseva, Yu.A.Shevelev. *J. Organometal. Chem.*, **238**, 197 (1982)
66. C.Elschenbroich, J.Hurley, B.Metz, W.Massa, G.Baum. *Organometallics*, **9**, 889 (1990)
67. C.Elschenbroich, J.Hurley, W.Massa, G.Baum. *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **27**, 684 (1988)
68. C.Elschenbroich, G.Heikenfeld, M.Wünsch, W.Massa, G.Baum. *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **27**, 414 (1988)
69. C.Elschenbroich, E.Bilger, R.Moeckel. *Z. Naturforsch.*, **38b**, 1357 (1983)
70. U.Koelle. *J. Organometal. Chem.*, **157**, 327 (1978)
71. Ю.А.Сорокин, Г.Г.Петухов. *Журн. общ. химии*, **35**, 2135 (1965)
72. C.Elschenbroich. *J. Organometal. Chem.*, **14**, 157 (1968)
73. А.Н.Несмеянов, Л.П.Юрьева, С.Н.Левченко, Н.Н.Зайцева. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2865 (1974)
74. А.Н.Несмеянов, Л.П.Юрьева, Н.Н.Зайцева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 922 (1976)
75. P.L.Timms. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1033 (1969)
76. V.Graves, J.J.Lagowski. *Inorg. Chem.*, **15**, 577 (1976)
77. A.N.Nesmeyanov, V.A.Sergeev, N.V.Zakurin, A.Yu.Vasil'kov, A.S.Kogan, L.P.Yur'eva, N.N.Zaitseva, I.A.Uralets. *J. Organometal. Chem.*, **217**, 195 (1981)
78. C.Elschenbroich, J.Heck. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6773 (1979)
79. F.Hein, W.Kleinwachter. *Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin*, **2**, 607 (1960)
80. E.O.Fischer, C.Elschenbroich, C.G.Kreiter. *J. Organometal. Chem.*, **7**, 481 (1967)
81. C.Elschenbroich, R.Möckel. *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **16**, 870 (1977)
82. Е.М.Шусторович, М.Е.Дяткина. *Докл. АН СССР*, **128**, 1234 (1959)
83. M.F.Guest, I.H.Hillier, B.R.Higginson, D.R.Lloyd. *Mol. Phys.*, **29**, 113 (1975)
84. J.Weber, M.Geoffroy, A.Goursot, E.Penigault. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3995 (1978)
85. J.Weber, E.P.Kündig, A.Goursot, E.Penigault. *Canad. J. Chem.*, **63**, 1734 (1985)
86. S.Evans, J.C.Green, S.E.Jackson. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **68**, 249 (1972)
87. Yu.V.Chizhov, M.M.Timoschenko, L.P.Yur'eva, N.N.Zaitseva, I.A.Uralets, D.N.Kravtsov, N.L.Asfandiarov. *J. Organometal. Chem.*, **361**, 79 (1989)
88. R.Prins, F.J.Reinders. *Chem. Phys. Lett.*, **3**, 45 (1969)
89. P.Zuman. *Substituent effects in organic polarography*. Plenum Press, New York, 1967
90. Э.Г.Перевалова, С.П.Губин, С.А.Смирнова, А.Н.Несмеянов. *Докл. АН СССР*, **155**, 857 (1964)
91. Ю.А.Жданов, В.И.Минкин. *Корреляционный анализ в органической химии*. Изд-во Ростов. ун-та, Ростов-на-Дону, 1966
92. P.G.Gassman, C.R.Winter. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4228 (1986)
93. А.Гордон, Р.Форд. *Спутник химика*. Мир, Москва, 1976
94. J.K.Kochi, G.S.Hammond. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3452 (1953)
95. В.В.Стрелец. *Электрохимия*, **28**, 490 (1992)
96. В.А.Сергеев, Л.П.Юрьева, А.С.Перегудов, А.Ю.Васильков, И.А.Уралец, Н.Н.Зайцева, Д.Н.Кравцов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2576 (1987)
97. Л.П.Юрьева, Н.Н.Зайцева, Д.Н.Кравцов. *Металлоорганическая химия*, **2**, 411 (1989)
98. L.P.Yur'eva, N.N.Zaitseva, N.V.Zakurin, A.Yu.Vasil'kov, N.I.Vasyukova. *J. Organometal. Chem.*, **247**, 287 (1983)
99. J.Müller, P.Göser. *J. Organometal. Chem.*, **12**, 163 (1968)
100. V.V.Strelets, S.V.Kukharensko. *Nouv. J. Chim.*, **8**, 785 (1984)
101. В.В.Стрелец, С.В.Кухаренко. *Металлоорганическая химия*, **1**, 692 (1988)
102. D.W.Clack, K.D.Warren. *J. Organometal. Chem.*, **152**, 60C (1978)
103. Г.А.Домрачев, Н.Н.Вышинский. *Докл. АН СССР*, **194**, 583 (1970)
104. J.K.Burdett, E.Canadell. *Organometallics*, **4**, 805 (1985)
105. J.H.Osborne, W.C.Trogler, P.D.Morand, C.G.Francis. *Organometallics*, **6**, 94 (1987)
106. C.Elschenbroich, F.Gerson, F.Stohler. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6956 (1973)
107. Л.П.Юрьева, Л.Н.Некрасов, С.М.Перегудова. *Докл. АН СССР*, **264**, 876 (1982)
108. C.Elschenbroich, J.Heck, F.Stohler, J.Heinzer. *Chem. Ber.*, **117**, 23 (1984)
109. L.N.Nekrasov, S.M.Peregudova, L.P.Yur'eva, D.N.Kravtsov, I.A.Uralets, N.N.Zaitseva. *J. Organometal. Chem.*, **365**, 269 (1989)
110. C.Elschenbroich, J.Heck. *J. Organometal. Chem.*, **229**, 139 (1982)
111. С.П.Солодовников, Л.П.Юрьева, Н.Н.Зайцева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2392 (1982)
112. C.Elschenbroich, E.Bilger, J.Koch, J.Weber. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4297 (1984)
113. А.Н.Фрумкин, Л.Н.Некрасов. *Докл. АН СССР*, **126**, 115 (1959)
114. A.Frumkin, L.Nekrasov, B.Levich, Yu.Ivanov. *J. Electroanal. Chem.*, **1**, 84 (1959)
115. Л.Н.Некрасов. В кн. *Электрохимия. Т. 17 (Итоги науки и техники)*. ВИНТИ, Москва, 1981. С. 148
116. W.J.Albery, M.L.Hitchman. *Ring-Disc Electrodes*, Clarendon Press, Oxford, 1971
117. М.Р.Тарасевич, Е.И.Хрущева, В.Ю.Филиновский. *Вращающийся дисковый электрод с кольцом*. Наука, Москва, 1987
118. Л.Н.Некрасов. *Полярграфия. Проблемы и перспективы*. Зинатне, Рига, 1977
119. С.В.Кухаренко, В.В.Стрелец. *Электрохимия*, **24**, 1379 (1988)
120. N.El Murr, A.Chaloyard, E.Laviron. *Nouv. J. Chim.*, **2**, 15 (1978)
121. Л.Н.Некрасов, А.П.Коротков. *Электрохимия*, **16**, 168 (1980)
122. С.Г.Майрановский. *Каталитические и кинетические волны в полярграфии*. Наука, Москва, 1966
123. Z.Galus, R.N.Adams. *J. Electroanal. Chem.*, **4**, 248 (1962)
124. L.Nadjo, J.M.Saveant. *J. Electroanal. Chem.*, **44**, 327 (1973)
125. А.П.Коротков, Л.Н.Некрасов. *Электрохимия*, **18**, 39 (1982)
126. Л.Н.Выходцева, Л.Н.Некрасов, Е.В.Булаткина, Д.В.Иоффе. *Электрохимия*, **21**, 1138 (1985)
127. Л.Н.Выходцева, Л.Н.Некрасов, С.М.Перегудова. *Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия*, **28**, 452 (1987)
128. W.Kemula, Z.Grabowski. *Roczn. Chem.*, **25**, 350 (1951)
129. А.В.Сокирко, Ю.И.Харкац. *Электрохимия*, **25**, 34 (1989)
130. Р.Дитц. В кн. *Органическая электрохимия. Кн. 1.* (Под ред. М.Бейзера, Х.Лунда). Химия, Москва, 1988. С. 243
131. R.Rieger, G.Fraenkel. *J. Chem. Phys.*, **37**, 2811 (1962)
132. С.П.Солодовников, А.И.Прокофьев. *Успехи химии*, **39**, 1276 (1970)
133. К.П.Бутин, В.В.Стрелец, О.А.Реутов. *Металлоорганическая химия*, **3**, 814 (1990)

ELECTROCHEMISTRY OF BISARENECHROMIUM COMPLEXES**L.P.Yur'eva, L.N.Nekrasov, S.M.Peregudova**

*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
Vavilova St., 28, 117813 Moscow, Russian Federation, fax (095)135-5085
Chemistry Department, M.V. Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 119899 Moscow, Russian Federation, fax (095)939-0126*

The results of the bisarenechromium complexes studies involving anodic oxidation and cathodic reduction processes have been reviewed. The mechanisms of multi-step electroreduction reactions of complexes are discussed. Two aspects of their reactivity including the substituent effect transmission to the reaction center and the change in the arene reactivity due to its coordination with the chromium atom are considered.

Bibliography – 133 references