

Редокс-потенциалы и электронное строение органических комплексов рутения и родия

Т.В.Магдесиева, К.П.Бутин

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

Рассмотрены редокс-свойства моно- и полиядерных комплексов Rh и Ru. Основное внимание уделено определению возможных областей локализации электронных изменений при редокс-переходах. Прослежена взаимосвязь между электрохимическими параметрами комплексов и данными электронной спектроскопии. Приведен обширный справочный материал по потенциалам окисления и восстановления моно- и полиядерных комплексов Rh и Ru. Библиография – 133 ссылки.

Оглавление

I. Введение	387
II. Теоретические представления о строении комплексов переходных металлов	387
III. Электрохимические свойства комплексов Ru и Rh	393

I. Введение

Би- и полиядерные комплексы переходных металлов, в которых центральные ионы связаны между собой различными мостиковыми лигандами (неорганическими типа CN, SCN, OCN и др., и органическими типа полиазади- и полиазатрифенилов), в последнее десятилетие изучаются очень интенсивно. Особенно это относится к соединениям Ru(II), которые прекрасно зарекомендовали себя в ряде прикладных исследований. Такие комплексы широко используются как фотолуминесцентные вещества, медиаторы фотохимических процессов,^{1,2} материалы для нелинейной оптики.^{3,4}

По-существу, полиядерные комплексы можно рассматривать как моноядерные, но содержащие металлоорганические лиганды. Например, в соединении $L_nM^I CN \rightarrow M^II L_n$ одним из лигандов является $L_nM^I CN$. Такие лиганды представляют несомненный интерес, так как они содержат атомы переходного металла и склонны к редокс-переходам. Полиядерные комплексы, на наш взгляд, могут быть удобными моделями для изучения процессов внутримолекулярного переноса электрона (переноса заряда) от металла (в приведенном выше примере M^II) к лиганду ($L_nM^I CN$) (MLCT) или от лиганда к металлу (LMCT) как в условиях фотохимического возбуждения, так и в электрохимических или химических окислительно-восстановительных реакциях.^{5,6}

В настоящем обзоре рассмотрены комплексы Rh и Ru, металлоорганические соединения которых исследованы наиболее широко. В первой части кратко обсуждаются теоретические представления о строении комплексов переходных металлов в рамках метода молекулярных орбиталей.

Далее рассматриваются редокс- и спектральные свойства моноядерных комплексов Ru и Rh, так как эти данные необходимы для последующего анализа электронного строения полиядерных мостиковых комплексов металлов, которому посвящен следующий раздел. В заключение приводятся сводные таблицы экспериментальных значений потенциалов окисления и восстановления моно- и полиядерных комплексов Ru и Rh с указанием конкретных условий эксперимента (материал электрода, растворитель, фоновый электролит, электрод сравнения), а также наиболее вероятных мест локализации электронных изменений в сложных молекулах комплексов при редокс-переходах (для тех случаев, когда такое отнесение возможно). Мы полагаем, что этот материал может быть полезен широкому кругу химиков для сравнения реакционной способности таких соединений в гомогенных реакциях различной природы, а не только в электродных процессах.

II. Теоретические представления о строении комплексов переходных металлов

1. Редокс-уровни октаэдрических комплексов

Высокосимметричные комплексы переходных металлов с шестью одинаковыми монодентатными лигандами L, например, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ или $Cr(CO)_6$, имеют структуру правильного октаэдра. Если связь металл–лиганд осуществляется исключительно неподеленной парой лиганда, а π -орбитали в связывании не участвуют, то в октаэдрическом поле в результате возмущения девяти атомных орбиталей (d, s, p) металла шестью групповыми орбиталями ансамбля (L_6), имеющего симметрию O_h , образуются энергетические уровни комплекса ML_6 : шесть связывающих (σ), шесть антисвязывающих (σ^*) и три вырожденных несвязывающих уровня (t_{2g}), соответствующих маловозмущенным по энергии и по форме d_{xy} , d_{yz} и d_{xz} -орбиталям металла (рис. 1).⁷ В 18-электронных комплексах все σ -связывающие и t_{2g} -орбитали полностью заполнены. Следовательно, в самом простом случае, когда лиганд является исключительно

Т.В.Магдесиева. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры органической химии Химического факультета МГУ, тел. 939–30–65.

К.П.Бутин. Доктор химических наук, профессор той же кафедры.

Дата поступления 4 января 1993 г.

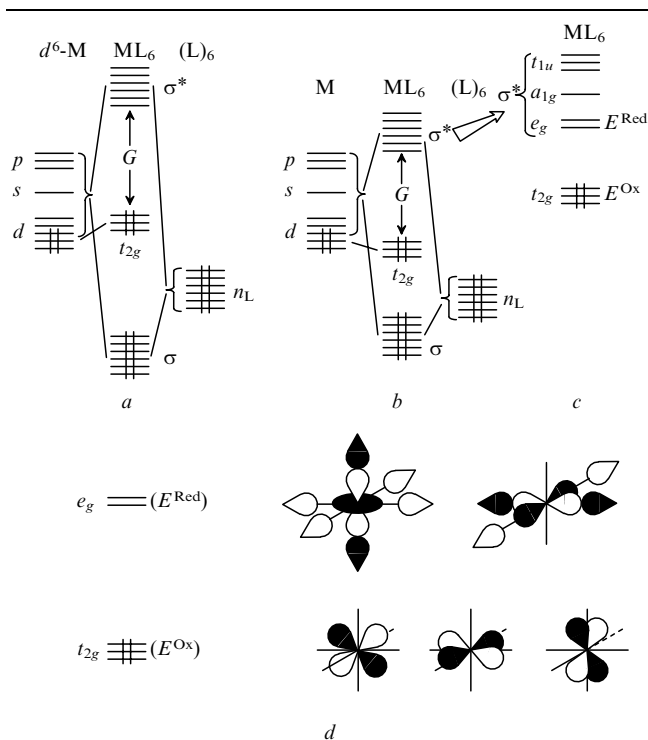


Рис. 1. Энергетические уровни октаэдрических комплексов: лиганды – сильные n -доноры (а); слабые n -доноры (б); редокс-уровни (t_{2g} и e_g) октаэдрического комплекса (с);⁷ форма граничных орбиталей комплекса ML_6 (d)

донором неподеленной пары электронов, а не участвующие в связывании МО лиганда (например, π -типа) лежат низко, редокс-уровнями, ответственными за потенциал окисления (E^{Ox} , рис. 1, с), будут уровни t_{2g} , являющиеся высшими занятыми молекулярными орбиталями (ВЗМО) комплекса. Поскольку t_{2g} -орбитали в основном локализованы на металле, принято говорить, что при окислении ML_6 электронные изменения «локализованы на атоме металла».

Положение t_{2g} -уровней зависит не только от природы металла и степени его окисления, но и от донорной силы лигандов: если лиганды сильные доноры (рис. 1, а), t_{2g} -уровни повышаются, а если слабые доноры (рис. 1, б) – они понижаются, что отражается на потенциалах окисления комплексов.

Шесть антисвязывающих уровней σ^* -типа делятся на три блока (рис. 1, с): высшими по энергии являются три вырожденные t_{1u} -орбитали, более низкую энергию имеет a_{1g} -орбиталь и самую низкую энергию – два вырожденных e_g -уровня. Последние являются редокс-уровнями, ответственными за восстановление комплекса (E^{Red} , рис. 1, с).

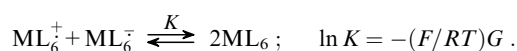
Форма e_g -орбиталей такова, что априори нельзя сказать, где будут локализованы электронные изменения при восстановлении: «на металле» или «на лиганде», так как в отличие от t_{2g} -орбиталей, вклады орбиталей лигандов в e_g -уровни могут быть существенными. Поэтому в каждом конкретном случае требуется специальное обсуждение этого вопроса. Положение e_g -уровней зависит от донорной способности лигандов. Если лиганды сильные доноры (рис. 1, а), то расщепление уровней на блоки σ и σ^* будет гораздо сильнее, чем в случае слабых донорных лигандов (рис. 1, б). В результате, энергетическая щель G между высшими занятыми t_{2g} - и низшими свободными e_g -уровнями в случае слабодонорных лигандов будет меньше, чем в случае лигандов с большой донорной силой. Химические следствия изменения донорной силы лигандов хорошо известны. Так, октаэдрические комплексы ML_6 со слабодонорными лигандами термодинамически менее стабильны, и они легче пере-

ходят в парамагнитные средне- или высокоспиновые состояния, поглощают свет в более длинноволновой области спектра и т.д. С точки зрения редокс-химии переход от сильных лигандов к слабым прежде всего выражается в уменьшении электрохимической щели G ,^{8–10} определяемой как разность редокс-потенциалов E^{Ox} и E^{Red} данного соединения.



$$G = E^{Ox} - E^{Red}$$

Величина G связана с константой равновесия между 17-электронным катион-радикалом и 19-электронным анион-радикалом молекулы ML_6 .



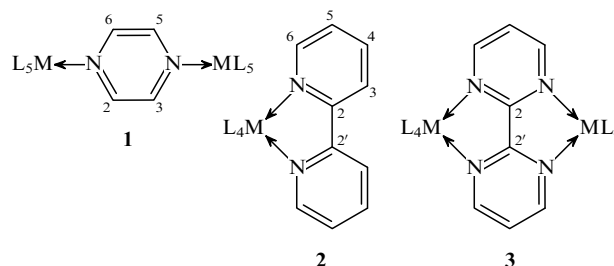
При уменьшении G уменьшается K , т.е. равновесие смещается влево. Это означает, что 17-электронный катион-радикал (КР) и 19-электронный анион-радикал (АР) уже не так сильно дестабилизированы относительно 18-электронного нейтрального комплекса ML_6 , как в случае соединений с большими значениями G . Комплекс с узкой электрохимической щелью, особенно в том случае, если он не заряжен и не содержит сильнополярных групп, т.е. обладает умеренной «абсолютной электроотрицательностью»,¹¹ должен характеризоваться склонностью к радикальным реакциям. Подобные соображения были использованы при классификации ртутьорганических соединений по их электрохимическим потенциалам.⁸

Поскольку e_g -уровни для сильных лигандов расположены выше, чем для слабых, их комплексы труднее восстанавливаются (т.е. E^{Red} имеют высокую отрицательную величину) и образующиеся 19-электронные АР с неспаренным электроном на σ^* -орбитали e_g -типа менее устойчивы.

Имеется целый ряд экспериментальных доказательств относительной неустойчивости 19-электронных АР в случае сильнодонорных лигандов. Например, поскольку CO – сильный n -донор, то $Cr(CO)_6$ при бомбардировке электронами в аргонной матрице при $-196^\circ C$ в качестве основного продукта дает 17-электронный $Cr(CO)_5^-$ (см.¹²), а $Co(NH_3)_6^{3+}$ (NH_3 – более слабый донор, чем CO) присоединяет электрон с образованием высокоспинового 19-электронного $Co(NH_3)_6^{2+}$, который не разрушается.¹³

2. Бидентатные хелатирующие и мостикообразующие азотистые гетероциклы

Пиразин (pz) является мостикообразующим лигандом (1), 2,2'-бипиридил (bpy) – хелатообразующим (2), а 2,2'-бипиримидил (bpm) – и мостикообразующим, и хелатообразующим лигандом (3).



Эти и подобные лиганды образуют прочные комплексы со многими переходными металлами; структуру их можно легко модифицировать, вводя различные заместители, изменяющие σ -донорные и π -акцепторные свойства молекул. Значительная часть данного обзора будет посвящена

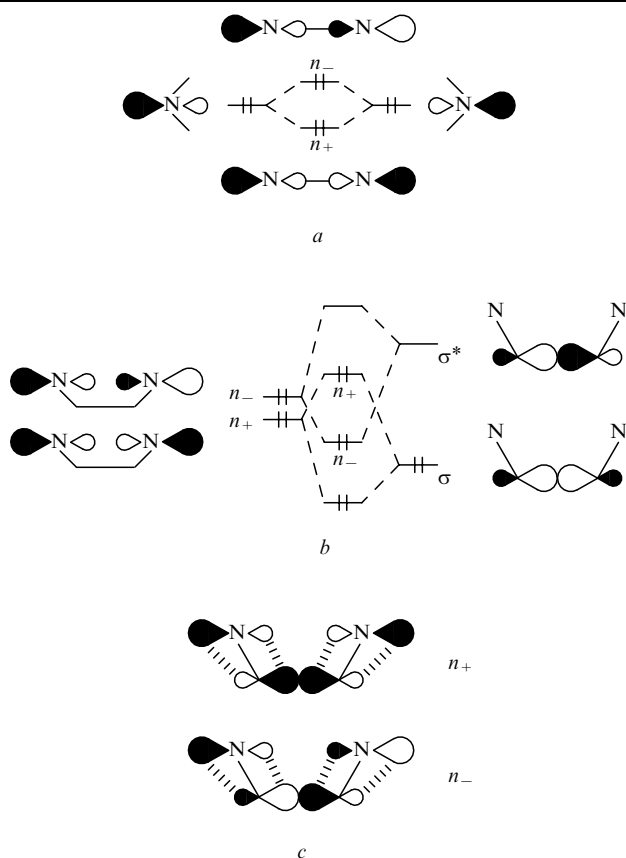


Рис. 2. Взаимодействие орбиталей неподеленных пар атомов азота в молекуле пиразина: через пространство (a), через связь $C(2)-C(3)$ (b); форма орбиталей n_- и n_+ (c)

описанию комплексов именно с такими или аналогичными лигандами.

В молекуле пиразина две направленные в противоположные стороны неподеленные пары электронов атомов азота взаимодействуют между собой таким образом, что становятся неравноценными. Это проявляется в том, что потенциал ионизации одной неподеленной пары на 1.72 эВ выше, чем другой.¹⁴ Для объяснения такого эффекта обычно используют представления о взаимодействии электронных пар «через пространство» и «через связи».¹⁵⁻¹⁸ Прямое взаимодействие через пространство приводит к образованию симметризованных уровней n_+ и n_- , которые энергетически мало различаются из-за слабого перекрытия вследствие относительно большого расстояния между атомами азота (рис. 2, a). Мы полагаем, что, как обычно, комбинация в фазе (n_+) имеет более низкую энергию, чем комбинация в противофазе (n_-). Однако расчеты и эксперимент показывают, что величина расщепления между уровнями n_+ и n_- значительно больше ожидаемой и, кроме того, уровень n_+ лежит не ниже, а выше уровня n_- на 1.72 эВ.⁷ Такой «противоестественный» порядок расположения уровней объясняется тем, что неподеленные пары электронов атомов азота взаимодействуют не только через пространство, но и через σ -связи $C-C$. На рис. 2, b показано взаимодействие орбиталей n_+ и n_- с орбиталями σ и σ^* связи $C(2)-C(3)$ в молекуле пиразина. По сравнению со слабым 1,4-взаимодействием между азотными центрами, приведенные 1,2-взаимодействия ($n_+ \pm \sigma$) и ($n_- \pm \sigma$) являются сильными. Это приводит к большему расщеплению уровней n_+ и n_- и изменению порядка их расположения. Аналогичное взаимодействие происходит и с участием связи $C(5)-C(6)$.

Молекулярные орбитали комплекса **1** строятся путем линейной комбинации орбиталей n_- и n_+ пиразина с

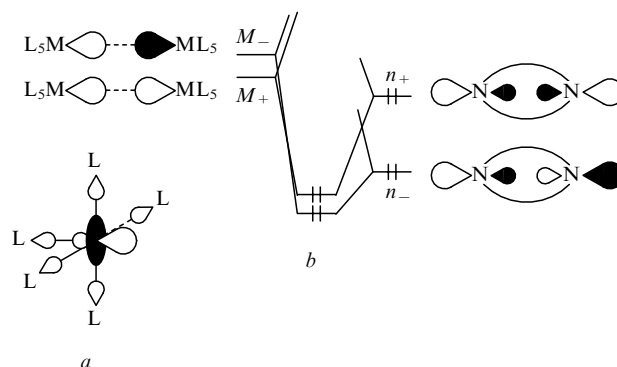


Рис. 3. Форма граничной орбитали фрагмента ML_5 (a) и орбитальная диаграмма взаимодействия комбинаций двух граничных орбиталей в фазе (M_+) и противофазе (M_-) с n_+ - и n_- -орбиталями неподеленных пар пиразина (b)

граничными орбиталями двух фрагментов ML_5 , полученных удалением одного лиганда из октаэдрического комплекса ML_6 . Граничная орбиталь фрагмента ML_5 имеет форму, показанную на рис. 3, a (см.⁷). Комбинируя связывающую (M_+) и антисвязывающую (M_-) комбинации двух граничных орбиталей соответственно с n_+ - и n_- -орбиталями неподеленных пар пиразина получим картину расщепления уровней, приведенную на рис. 3, b. Поскольку орбитали M_+ и n_+ по энергии ближе друг к другу, чем орбитали M_- и n_- , расщепление M_+/n_+ больше, чем расщепление M_-/n_- . Это приводит к тому, что в комплексе **1** две связи $M-N$ равноценны, хотя в молекуле пиразина две электронные пары отличаются между собой по энергии на 1.72 эВ (см. выше).

На рис. 4 приведены орбитальные диаграммы для хелатного комплекса **2**: $L_4M(bpy)$. Фрагмент ML_4 имеет две почти вырожденные граничные орбитали,⁷ которые обозначены символами M_+ и M_- (рис. 4, a). В молекуле 2,2'-дипиридила n -орбитали азота взаимодействуют между собой через пространство и через связи $C(2)-C(2')$ аналогично взаимо-

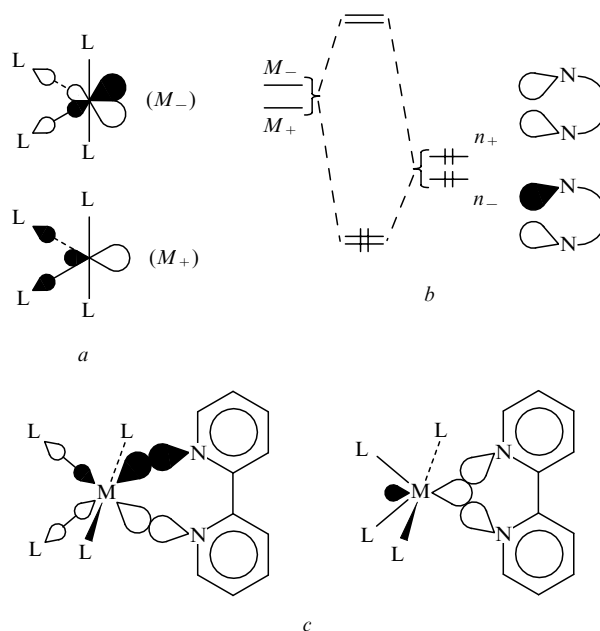
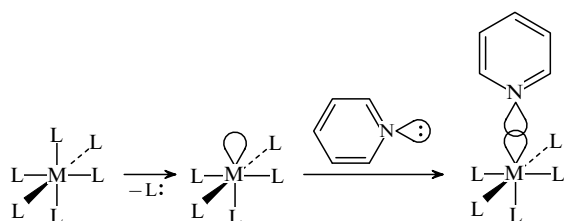


Рис. 4. Форма граничных орбиталей фрагмента ML_4 (a), диаграмма взаимодействия граничных орбиталей с n_+ - и n_- -орбиталями неподеленных пар в молекуле 2,2'-бипиридила (b) и форма связывающих МО в молекуле $L_4M(bpy)$ (c)

действию орбиталей в пиразине. В количественном отношении такое взаимодействие будет отличаться от взаимодействия в пиразине, так как в молекуле бипиридила неподеленные пары азота направлены под углом 60° друг к другу и к линии связи $C(2)-C(2')-L$. Однако качественная картина расщепления уровней неподеленных пар в молекулах 2,2'-бипиридила и пиразина будет одной и той же. Взаимодействие $M_{+/-}$ и M_{-} -орбиталей с $n_{+/-}$ и n_{-} -орбиталями (рис. 4, b) приводит к прочному хелатному связыванию (рис. 4, c).

3. π -Связи в октаэдре

При переходе от простых льюисовых лигандов типа NH_3 , алифатических аминов и фосфинов к лигандам, содержащим p - или π -орбитали (к ним относятся CO , CN^- , SCN^- , Cl^- , многие органические лиганды, в том числе азотистые гетероциклы) положение редокс-уровней может сильно измениться. Рассмотрим пример, когда один, два или три из простых лигандов L в октаэдрическом комплексе ML_6 заменяются на молекулы пиридина



Пиридиновый атом азота имеет неподеленную электронную пару, расположенную в плоскости кольца. Эта пара участвует в образовании обычной координационной связи в комплексе L_5MPy (Py – пиридин). Пиридин (фотохимический потенциал ионизации $IP=9.7$ эВ (см.¹⁸) более сильный донор неподеленной пары, чем NH_3 ($IP=10.9$ эВ), но более слабый, чем $N(CH_3)_3$ ($IP=8.5$ эВ), т.е. в ряду азотистых оснований он является донором средней силы. Однако, в отличие от NH_3 и NR_3 , в молекуле

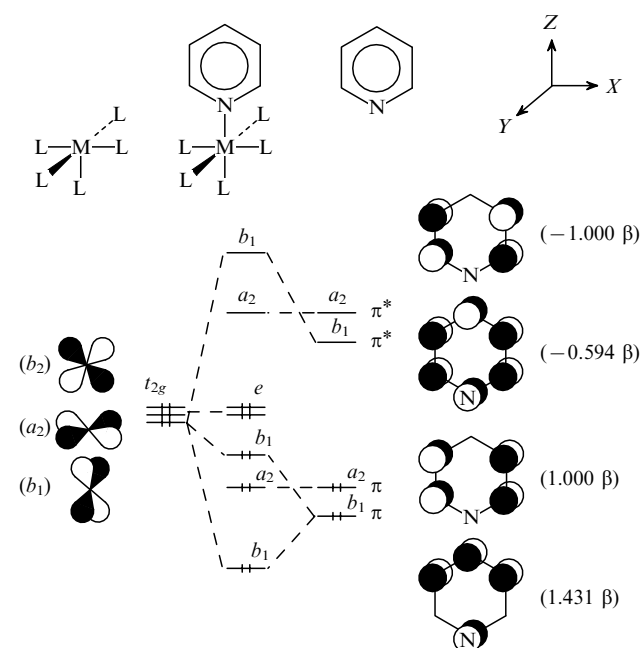


Рис. 5. π -Уровни октаэдрического комплекса $L_5M(Py)$. В скобках даны энергии двух верхних занятых и двух нижних свободных π -уровней молекулы пиридина, рассчитанные методом Хьюккеля

пиридина имеется π -система, которая может взаимодействовать с t_{2g} -уровнями комплекса.

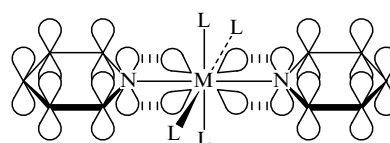
На рис. 5 показана форма двух верхних занятых и двух нижних свободных π -орбиталей пиридина. Видно, что в координированной молекуле пиридина может осуществляться взаимодействие занятого d_{yz} -уровня металла с π -НСМО и лежащей немного ниже ВЗМО π -связывающей орбиталью пиридина, поскольку все три орбитали имеют одинаковую симметрию b_1 . В результате стабилизируются и π -связывающий, и d_{yz} -уровни, что повышает стабильность комплекса по сравнению с комплексом, в котором π -связывание отсутствует.

Диаграмма, приведенная на рис. 5, соответствует случаю, когда возмущение, оказываемое со стороны π^* -МО лиганда (понижающее энергию t_{2g} -уровня), больше возмущения со стороны π -МО (повышающего энергию этого уровня). Такой характер расщепления будет тем сильнее выражен, чем ниже энергия $\pi(b_1)$ -орбитали и меньше различие в энергии $\pi^*(b_1)$ - и t_{2g} -орбиталей. В ряду свободных лигандов – пиридин, пиримидин, пиридазин, пиразин – экспериментально определенные методом ФЭС в газовой фазе потенциалы ионизации для n - и $\pi(b_1)$ -уровней,¹⁹ а также значения потенциалов полувольты ($E_{1/2}$) восстановления в ДМФА, характеризующие положение $\pi^*(b_1)$ -уровня,²⁰ изменяются следующим образом:

		Пиридин	Пиримидин	Пиридазин	Пиразин
					
IP, эВ	n :	9.7	9.7	9.3	9.3
	$\pi(b_1)$:	10.5	10.5	11.3	13.3
$-E_{1/2}^{\text{Red}}, \text{ В}$ (н.к.э.):		2.20	1.82	1.66	1.51

Очевидно, что при переходе от пиридина к пиримидину стабилизирующий π -акцепторный эффект лиганда должен мало измениться, однако для пиридазина и пиразина этот эффект усиливается, так как снижается энергия дестабилизирующей $\pi(b_1)$ -орбитали и стабилизирующей $\pi^*(b_1)$ -орбитали. Пиридазин и пиразин по сравнению с пиридином и пиримидином также имеют более высоко расположенные n -уровни, о чем свидетельствуют соответствующие значения IP , т.е. они являются более сильными основаниями Льюиса. Следовательно, стабильность пиридазиновых и пиразиновых комплексов повышается за счет усиления не только π -акцепторных, но и σ -донорных свойств.

При π -связывании двух или трех молекул азина, расположенных в вершинах одной и той же грани октаэдра, происходит понижение двух или всех трех t_{2g} -уровней металла (рис. 6). Это означает, что если при окислении комплексов редокс-уровнями являются t_{2g} -орбитали, то потенциал окисления комплекса $ML_3(азин)_3$ по сравнению с потенциалом окисления ML_6 должен увеличиваться (затруднение окисления). Дальнейшее увеличение числа лигандов до шести в комплексе $M(азин)_6$ существенных изменений в картину возмущений не вносит, так как π -системы двух *транс*-лигандов взаимодействуют лишь с одной из t_{2g} -орбиталей, например:



По-видимому, немного изменяется лишь положение уровней $2t$ (рис. 6, b).

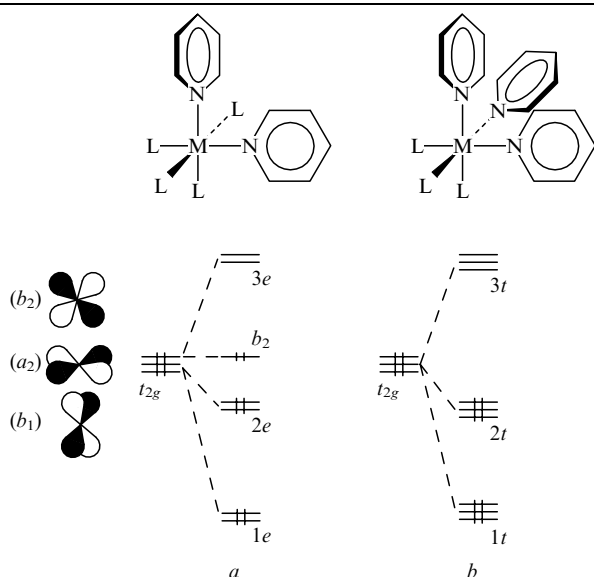
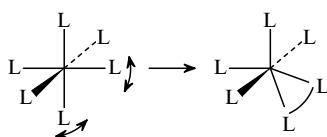


Рис. 6. π -Связывание при координации двух (а) и трех (б) молекул пиридина в ортогональных плоскостях

Если лиганд не имеет достаточно низко расположенных акцепторных π^* -орбиталей, но обладает π - или p -донорной функцией, то соответствующий по симметрии уровень t_{2g} повышается, что приводит к дестабилизации комплекса и уменьшению потенциала его окисления. К таким лигандам относятся, например, Cl^- и другие галогенид-ионы, простые эфиры или органические лиганды льонисова n -типа, обладающие электронодонорными π -подсистемами, в частности, 4-меркаптопиридин.²¹

4. Геометрические искажения в октаэдре

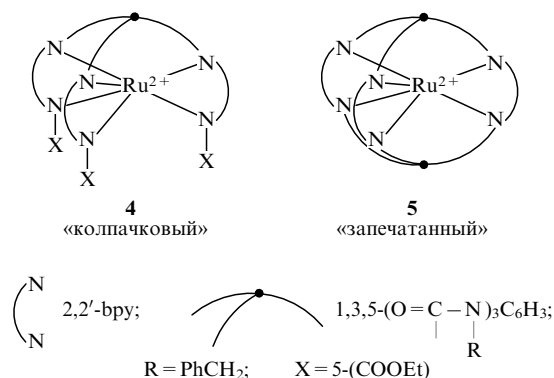
При координации с бидентатными лигандами L-L , когда длина мостика недостаточно велика или мостик недостаточно гибок, структура правильного октаэдра претерпевает геометрические искажения, показанные на схеме стрелками:



Анализ влияния изменения валентных углов между *цис*- и *транс*-связями L-M-L (см., например,⁷ и цитируемую там литературу) показывает, что в искаженном октаэдре снижается вырождение уровней t_{2g} и e_g . Выше уже говорилось, что π -акцепторные или π -донорные лиганды также создают энергетические различия между уровнями блока t_{2g} . Поскольку π -перекрывание является функцией угловых изменений, то искажения октаэдра изменяют также и степень π -связывания в октаэдре.

Геометрические искажения играют важную роль в 16-электронных октаэдрических комплексах ML_6 . Чтобы такие молекулы находились в низкоспиновом состоянии, необходимо, чтобы один из t_{2g} уровней лежал заметно выше двух других. Это достигается путем сочетания π -связывания (если оно возможно) и искажения геометрии октаэдра.

Особенно большие геометрические изменения октаэдра наблюдаются в случае так называемых «колпачковых» («sapped») лигандов, а также лигандов типа «запечатанной соты» («biscapped»). Происхождение этих названий ясно из приведенных ниже пространственных формул соединений **4** и **5**, исследованных в работе.²²



В этом случае шесть атомов азота располагаются вокруг центрального иона металла, образуя тригональную призму. Шесть n -орбиталей азота, направленные к центру симметрии (D_{3h}), образуют шесть симметризованных групповых орбиталей, условными изображения которых даны на рис. 7.

Как видно из рис. 7, нет принципиального отличия между октаэдрическими и призматическими комплексами: в обоих случаях в роли ВЗМО выступают занятые t_{2g} -уровни ($a_{1g} + e_{2g}$), а в роли НСМО – незанятые e_g -уровни.

Искажения могут возникать также из-за жесткости мостика бидентатного лиганда. Так, в 2,2'-дипиридиле пиридиновые кольца не могут лежать в одной плоскости из-за отталкивания атомов водорода в положениях 3 и 3', т.е. молекула скручена относительно оси $\text{C}(2) - \text{C}(2')$; это приводит к изменению симметрии комплекса и силы связывания с центральным ионом металла.

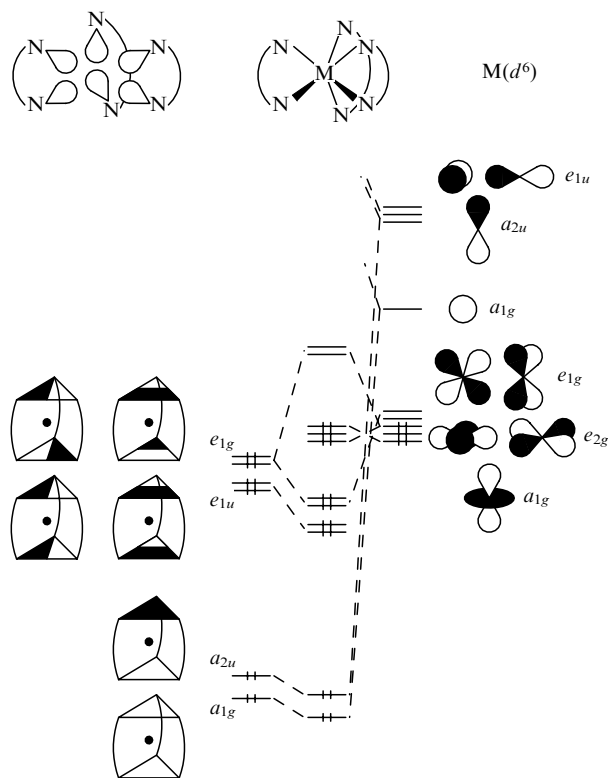


Рис. 7. Молекулярные σ -орбитали «колпачкового» и «запечатанного» комплексов **4** и **5**

5. Электрохимия и фотохимия

В общем случае электронные переходы в спектрах комплексов переходных металлов ML_6 можно подразделить на три типа:²³

1) переходы между уровнями, преимущественно локализованными на металле, например, общеизвестные $d-d$ -переходы;

2) переходы между уровнями, преимущественно локализованными на лигандах, например, $\pi-\pi^*$ -переходы в ароматических лигандах;

3) переходы, в которых электрон переносится от металла к лиганду (MLCT) или, наоборот, от лиганда к металлу (LMCT).

Схематически возможные электронные переходы для симметричного октаэдрического комплекса ML_6 , в котором лиганды L имеют π -системы, показаны на рис. 8. Отметим, что в 17-электронных комплексах помимо показанных на рис. 8 переходов возможны также $\pi L \rightarrow M(t_{2g})$ - и $\sigma L \rightarrow M(t_{2g})$ -переходы, а в 19-электронных – $M(e_g) \rightarrow \pi^*L$ -переходы. Из показанных на рис. 8 переходов три (c , d , f) соответствуют полосам переноса заряда (СТ). В спектрах 18-электронных d^6 -комплексов с азиновыми лигандами самая длинноволновая полоса, как правило, соответствует MLCT-переходу $M(t_{2g}) \rightarrow \pi^*L$, поскольку как π -, так и π^* -орбитали этих лигандов лежат довольно низко. Обычно эта полоса имеет невысокую интенсивность, редко превышающую 10^4 л·моль/с, и по этому признаку ее можно отличить от более интенсивной $\pi \rightarrow \pi^*$ -полосы. Таким образом, граничными орбиталями азиновых комплексов являются $M(t_{2g})$ -орбитали (ВЗМО) и π^*L -орбитали (НСМО).

По этой причине можно полагать, что в общем случае, при электрохимическом окислении таких комплексов электронные изменения должны быть локализованы «на металле», а при электрохимическом восстановлении – «на азиновом лиганде». Естественно, что речь идет о так называемых «первичных электронных изменениях». После переноса электрона может произойти внутримолекулярный перенос электрона (IET) и в результате в образовавшемся катионе или анион-радикале электрон может оказаться совсем не в той области, куда он первоначально перешел.

Большой интерес представляют биядерные соединения типа $M^1-\mu-L-M^2$, где $\mu-L$ – мостиковый лиганд, например, пиазин, 4,4'-бипиридил, цианид и др., а M^1 и M^2 два разных или одинаковых металлоорганических остатка. Как правило, наиболее важны комплексы, в которых M^1 и M^2 находятся в степенях окисления, отличающихся на единицу. Если два металлических центра могут взаимодействовать между собой через мостик, то возможен IET-процесс, который в данном случае называют интервалентным переходом:

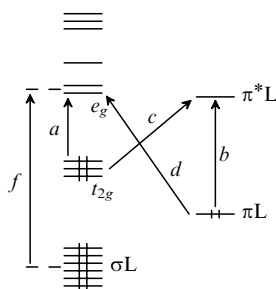
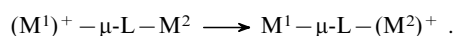
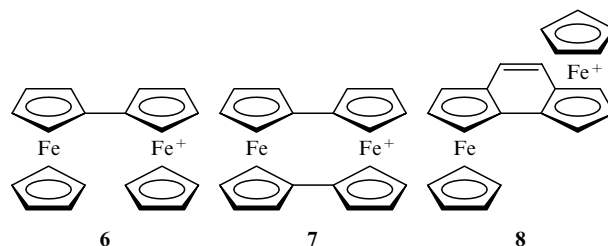


Рис. 8. Схема основных электронных переходов в спектрах комплекса ML_6 с π -лигандами. Переходы: $d-d$ (a), $\pi L \rightarrow \pi^*L$ (b), $M(t_{2g}) \rightarrow \pi^*L$ (MLCT) (c), $\pi L \rightarrow M(e_g)$ (LMCT) (d), $\sigma L \rightarrow M(e_g)$ (f)

По степени делокализации валентных электронов Робин и Дей²⁴ предложили разделять смешанно-валентные комплексы на три класса. К классу I относятся соединения, в которых отсутствует какое-либо взаимодействие между центрами с различной степенью окисления, т.е. валентности фиксированы, и свойства таких комплексов представляют собой просто сумму свойств двух разных центров. К противоположному классу III относятся полностью делокализованные системы, в которых два центра с разными состояниями окисления неразличимы методами с характеристическими временами, большими, чем скорость переноса электрона. Соединения класса II занимают промежуточное положение между классами I и III. В этом случае имеется слабое взаимодействие между M^1 и M^2 .

Интервалентные переходы обычно изучают спектральными методами. Особенно хорошо изучены биферроценильные катионы **6–8** и ряд др. (см.⁶ и цитируемую там литературу).

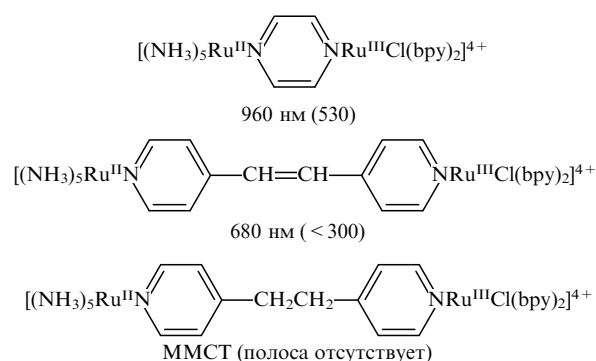


Электронный спектр катиона **6** в ацетонитриле имеет полосы поглощения при 545, 840 и, что наиболее важно, при 1800 нм ($\epsilon = 750$) в ближней ИК-области. Полоса при 1800 нм не наблюдается ни в $Fc-Fc$, ни в Fc^+-Fc^+ . На этом основании она была приписана интервалентному переходу или IET, происходящему вследствие оптического возбуждения. Мессбауэровский спектр ясно показывает, что катион **6** содержит Fe(II) и Fe(III), и термический электронный обмен происходит со скоростью около 10^7 с⁻¹. Таким образом, ион **6** относится по классификации Робина и Дея к классу II.

Электрохимические измерения также показывают, что катион **6** содержит двух- и трехвалентное железо. Окисление ($E^{Ox} = 0.64$ В в CH_3CN) происходит по Fe(II), а восстановление ($E^{Red} = 0.31$ В) – по Fe(III) (см.²⁵).

Таким образом, в смешанно-валентных комплексах редокс-центрами в анодном и катодном процессах будут разные ионы металлов. Однако в биядерных мостиковых комплексах типа $L_nM-\mu-L-M_n$ с двумя одинаковыми металлами в одной и той же степени окисления и одинаковым лигандным окружением областью локализации электронных изменений при восстановлении может быть мостиковый или концевой лиганд.

Полоса в близкой инфракрасной области соответствует переносу заряда между двумя металлическими центрами (MMCT). Она наблюдалась для многих мостиковых биметаллических комплексов рутения, например, для приведенных ниже пиазинового и дипиридилэтиленового комплексов (в скобках приведена экстинкция):²⁶



Однако при переходе к дипиридилэтановому мостику ММСТ-полоса исчезает, вследствие отсутствия сопряжения между пиридиновыми кольцами.

Естественно ожидать, что между энергией длинноволновой полосы переноса заряда и электродными потенциалами комплексов, должна наблюдаться линейная корреляция, поскольку и при фотовозбуждении, и в электродных процессах затрагиваются одни и те же граничные орбитали. Корреляционное уравнение имеет вид:

$$G = ah\nu_{CT} + b, \quad (1)$$

где G – «электрохимическая щель» (в вольтах), определяемая как разность между потенциалами окисления (E^{Ox}) и восстановления (E^{Red}) данного комплекса ($G = E^{Ox} - E^{Red}$), $h\nu_{CT}$ – энергия полосы переноса заряда или «спектральная щель» (в эВ), a и b – константы. Следует ожидать из общих соображений, что величина a должна быть близкой к единице.

Существует ряд работ, в которых измерялись одновременно три параметра: $h\nu_{CT}$, E^{Ox} и E^{Red} в достаточно широких сериях комплексов Ru (см. ^{27–37}).

На рис. 9 представлена зависимость между значениями спектральных и электрохимических щелей для комплексов Ru(II), построенная по данным этих работ. Видно, что между величинами G и $h\nu_{CT}$ имеется линейная зависимость с наклоном, близким к единице. Ряд точек отклоняется от общей прямой, при этом наиболее сильно отклоняются точки в левом нижнем углу диаграммы, отмеченные крестиками. Они образуют свою прямую с наклоном, тоже близким к единице. Причина, вероятно, состоит в том, что большинство из 70 точек, нанесенных на график, соответствует соединениям с бидентатными лигандами типа α, α' -дипиридила, 2,2'-дипиримидила и подобных молекул. Точкам же, указанным крестиками, соответствуют соединения с шестью монодентатными лигандами, например, $Ru(NH_3)_5L$, $(Py)Ru(NH_3)_4L$, $(3-Clpy)Ru(NH_3)_4L$ (где L – 4-циано-N-метилпиридиний) и др. (см. ²⁸). Сдвиг точек обусловлен изменением константы b в уравнении (1). Вероятно, величина этой константы в основном зависит от сольватации. Действительно, было показано, что MLCT

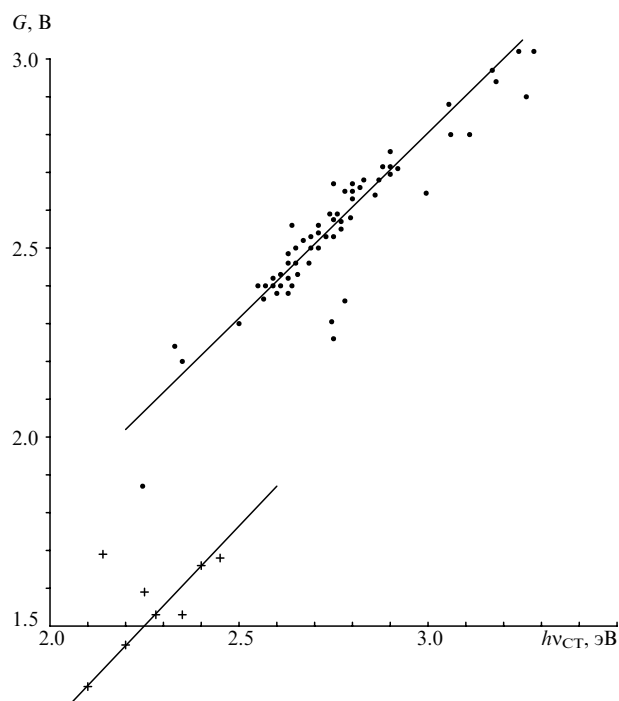
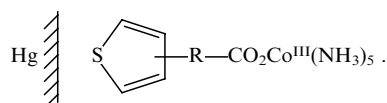


Рис. 9. Зависимость между G и $h\nu_{CT}$ для комплексов Ru(II), построенная по данным работ ^{27–33}

исключительно сильно зависит от растворителя (исследовались нитрометан, ацетонитрил, пропиленкарбонат, ацетон, ДМФ, ДМСО) и эту сольватохромию нельзя объяснить просто через диэлектрические свойства растворителей. Имеются доказательства того, что перенос заряда зависит от специфического взаимодействия растворителя с координированной молекулой NH_3 .

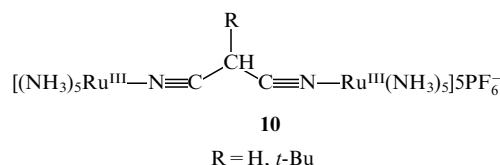
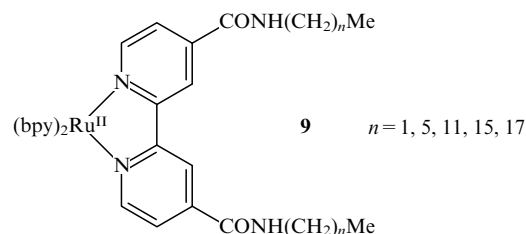
При рассмотрении редокс-свойств комплексов необходимо, кроме всего, учитывать также возможность специфического взаимодействия с материалом электрода. Например, пентааммиакатный комплекс $Co(III)$, содержащий в качестве шестого лиганда карбоксилат-ион, имеющий тиенильный заместитель, на ртутном катоде восстанавливается не по металлу, а сначала по тиенильной группе с последующим переносом электрона к металлу путем описанного выше ИЕТ-процесса.³⁸ Это связано с сильным специфическим взаимодействием атома серы со ртутью, что обуславливает следующую ориентацию на электроде:



III. Электрохимические свойства комплексов Ru и Rh

1. Моноядерные комплексы рутения

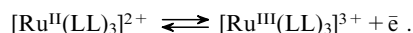
Интерес к химии рутениевых комплексов особенно возрос в последние годы благодаря тому, что соединения рутения находят все более широкое применение в различных областях. Например, поскольку комплексы, содержащие рутений в различных степенях окисления, более устойчивы, чем аналогичные комплексы железа, они могут служить удобной моделью для исследования различных редокс-реакций в биологических системах, где атом Ru заменяет атом Fe. В связи с этим были исследованы ³⁹ редокс-свойства тетра-(*o*-аминофенил)порфиринов, содержащих Ru(II) с различными аксиальными лигандами. Некоторые соединения рутения представляют интерес как нелинейно-оптические материалы. Так, рутеноцен и его производные обладают нелинейно-оптическим эффектом второго порядка.³ В последние годы подобные свойства обнаружены и у других комплексов Ru, в частности содержащих бипиридилные (9) и мостиковые (10) лиганды.^{4, 40}



Очень большое внимание уделяется изучению полипиридилных комплексов Ru(II) (см. табл. 1 и 2). В обзорной статье ² рассмотрены более 200 бидентатных (LL) полипиридилных лигандов, используемых в химии Ru(II) и приве-

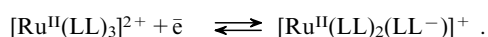
дены окислительно-восстановительные потенциалы большого ряда синтезированных гомолептических комплексов $\text{Ru}(\text{LL})_3^{2+}$. Важно отметить, что различные одноэлектронные переходы, наблюдаемые на циклических вольтамперограммах комплексов $\text{Ru}(\text{II})$, во многих случаях могут быть легко связаны с конкретными донорными или акцепторными орбиталями.

Окисление полипиридилных комплексов $\text{Ru}(\text{II})$ происходит с участием t_{2g} -орбиталей d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} , которые локализованы на атоме металла. В результате образуются низкоспиновые комплексы $\text{Ru}(\text{III})$ конфигурации $4d^5$, устойчивые к замещению лигандов, что было подтверждено с помощью орбитальных диаграмм⁴¹



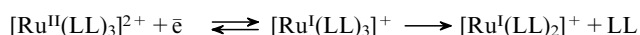
Установлено, что редокс-переходы $\text{Ru}(\text{II})/\text{Ru}(\text{III})$ в комплексах с полипиридилными лигандами расположены в узком диапазоне потенциалов (около 1.53 В относительно насыщенного каломельного электрода (н.к.э.)). Замена одного или нескольких полипиридилных лигандов может существенно изменить эти потенциалы. Так, замещение одного bpy в $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ двумя ионами хлора дает $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ и понижает потенциал окисления до 0.63 В, а введение вместо bpy двух молекул CO вызывает возрастание потенциала окисления $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$ до 2.18 В.

Восстановление полипиридилных комплексов $\text{Ru}(\text{II})$ может происходить с участием орбиталей, локализованных как на атоме металла, так и на лиганде. Если поле лигандов сильное и (или) лиганды легко восстанавливаются, то восстановление протекает с участием π^* -орбитали лиганда. Подобная картина обычно наблюдается для полипиридилных комплексов $\text{Ru}(\text{II})$ (см.^{1,2,35,41,42,44}). Восстановленная форма сохраняет низкоспиновую $4d^6$ -конфигурацию, и процесс восстановления обратим



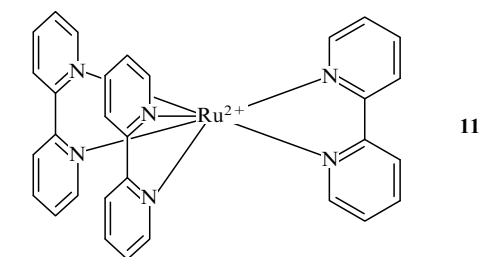
Таким образом, дополнительный электрон локализован на определенном лиганде. Интересно, что комплекс $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ может восстанавливаться с потреблением 6 e^- , давая $[\text{Ru}^{\text{I}}(\text{bpy})_3]^{4-}$. Если комплекс гетеролептический, то лиганды восстанавливаются последовательно, в порядке, определяемом энергией π^* -орбиталей разных лигандов.

Если поле лигандов слабое и(или) лиганды трудно восстанавливаются, то в роли НСМО будет выступать e_g -орбиталь октаэдрической симметрии, в значительной степени локализованная на ионе металла. В этом случае продуктом восстановления будет нестабильная низкоспиновая d^7 -система, в которой происходит быстрое отщепление одного лиганда, что делает процесс восстановления необратимым:

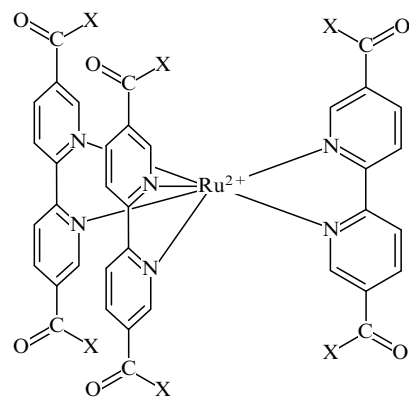


Однако подобные процессы для полипиридилных комплексов Ru нехарактерны.

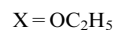
Представляет интерес электрохимическое поведение «колпачкового» **4** и «запечатанного» **5** (см. выше) полипиридилных комплексов $\text{Ru}(\text{II})$ и сравнение их с исходными $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (**11**) и $\text{Ru}[(5,5'-(\text{EtO}_2\text{C})_2\text{bpy})_3]^{2+}$ (**12**) соединениями, для которых характерно искажение октаэдрической координационной сферы металла.²² Комплексы **4** и **5** окисляются в одну одноэлектронную волну, соответствующую окислению «по атому металла», и восстанавливаются в три одноэлектронные волны, соответствующие восстановлению трех бидентатных лигандов. Наблюдаемые редокс-процессы обратимы, за исключением окисления соединения **5**, в результате которого, хотя и образуются стабильные частицы, но процесс является кинетически контролируемым



11

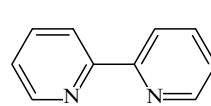


12

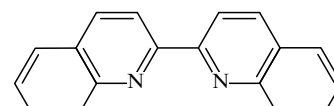


(т.е. перенос электрона происходит медленно). Низкая скорость перехода электрона при окислении **5** объясняется стерическими препятствиями, не позволяющими атому металла приблизиться к поверхности электрода. Комплексы **4**, **5** и **12** окисляются при одинаковых потенциалах, более положительных, чем **11**. Удивляет равенство потенциалов окисления **5** и **12**. В этом случае, по-видимому, следует учитывать различие в энергиях сольватации окисленной и восстановленной форм, а также напряжение связей металл–лиганд, обусловленное наличием клеточной структуры.

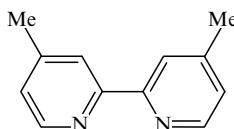
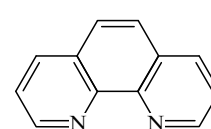
Данные по электрохимическим и спектроскопическим исследованиям *трис*-гетеролептических комплексов $[\text{Ru}(\text{LL})(\text{LL}')(\text{LL}'')]^{2+}$ встречаются в литературе очень редко. Изучено электрохимическое поведение⁴² серии из



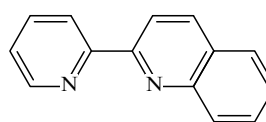
bpy



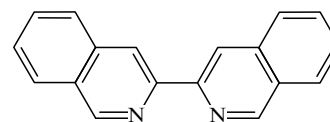
biq

Me₂bpy

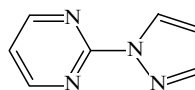
phen



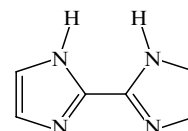
pq

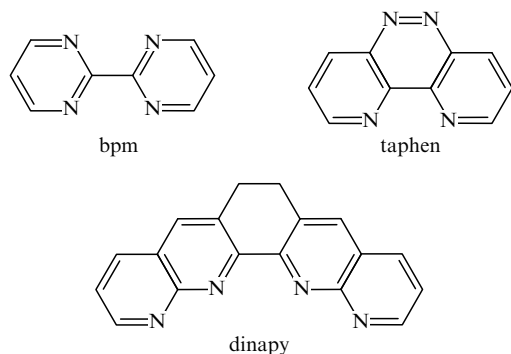


i-biq



pzpm

biImH₂

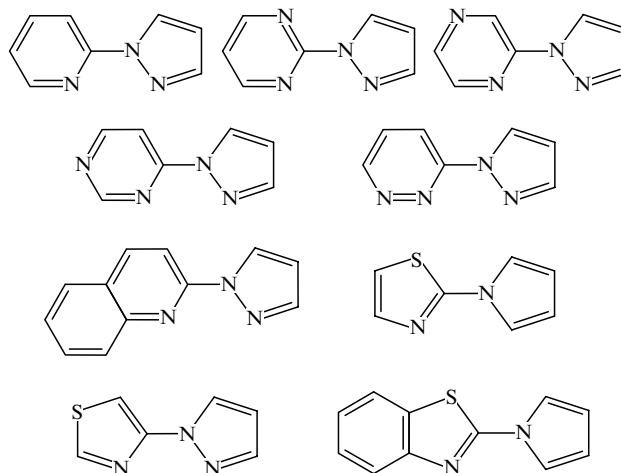


девяти недавно синтезированных комплексов типа $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{biq})(\text{LL})]^{2+}$ ($\text{LL} = \text{Me}_2\text{bpy}$, phen, pq, *i*-biq, pzpm, biImH₂, bpm, tarphen, dinapy). Эти комплексы особенно интересны потому, что редокс-процессы в них могут протекать с участием орбиталей, локализованных на четырех различных центрах M, LL, LL', LL''. Электрохимическое поведение $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{biq})(\text{LL})]^{2+}$ качественно подобно поведению других полипиридинных комплексов Ru(II) (см.^{2, 41, 43}): на циклической вольтамперограмме наблюдается одна волна окисления металла и серия из трех волн, соответствующих восстановлению лигандов. Для отнесения волн восстановления к определенному лиганду использовали сравнение с известными потенциалами восстановления гомолептических^{2, 29, 33, 41, 44–49} и бис-гетеролептических^{2, 29, 33, 44–47, 49–51} комплексов. Для $\text{LL} = \text{Me}_2\text{bpy}$ и phen первая волна восстановления приписана biq, вторая – bpy, третья – LL лигандам. Для $\text{LL} = \text{pq}$ порядок восстановления лигандов следующий: сначала восстанавливаются biq, затем pq и наконец bpy. В случае $\text{LL} = i\text{-biq}$ интерпретация первых двух волн (biq и bpy) не вызывает сомнений, тогда как третья волна может соответствовать как второй стадии восстановления biq, так и восстановлению *i*-biq. Для $\text{LL} = \text{pzpm}$ не были получены данные по гомолептическим комплексам. Однако рассмотрение корреляций между спектроскопическими и электрохимическими величинами не оставляет сомнений, что в первую очередь восстанавливается лиганд biq. Для $\text{LL} = \text{biImH}_2$ не были получены четкие данные, но из первого потенциала восстановления (–1.66 В отн. н.к.э.) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{biImH}_2)]^{2+}$ ясно, что biImH₂ восстанавливается труднее, чем bpy (см.⁵⁰). Поэтому первый потенциал восстановления $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{biq})(\text{biImH}_2)]^{2+}$ был приписан лиганду biq. Для $\text{LL} = \text{bpm}$ порядок волн восстановления, вероятно, следующий: biq, bpm, bpy. Очень своеобразен лиганд tarphen, его π^* -орбиталь локализована главным образом на периферических атомах азота и имеет низкую энергию.⁵² Наиболее вероятный порядок восстановления лигандов в $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{biq})(\text{tarphen})]^{2+}$ следующий: сначала tarphen, затем biq и bpy. Судя по гомолептическим комплексам,^{44, 53} dinapy восстанавливается легче, чем biq, так что порядок восстановления лигандов в $[\text{Ru}(\text{dinapy})(\text{biq})(\text{bpy})]^{2+}$ должен быть следующим: dinapy, biq, bpy.

Показано,^{42, 54, 55} что в полипиридинных комплексах Ru(II) восстановление в первую очередь протекает по π^* -орбитали, с которой связано и появление в спектрах полосы переноса заряда от металла к лиганду (MLCT). Поэтому можно было ожидать наличие линейной корреляции^{2, 29, 30, 33, 42, 45, 56, 57} между энергией максимума поглощения (или испускания) и величиной электрохимической щели $G = [E_{1/2}\text{Ru}(\text{LL})_3^{\text{III/II}} - E_{1/2}\text{Ru}(\text{LL})_3^{\text{II/I}}]$, которая является мерой энергетического различия между ВЗМО и НСМО комплексов Ru(II). Такая корреляция действительно наблюдалась в ряду исследуемых полипиридинных комплексов (см. рис. 9), за исключением $[\text{Ru}(\text{tarphen})_3]^{2+}$ (см.^{42, 45}). Для этого комплекса как длинноволновая полоса поглощения, так и эмиссионная полоса соответствуют возбужденным состояниям с более высокой

энергией, чем можно было бы ожидать на основании потенциала восстановления. Это можно объяснить участием в спектральных переходах лиганда biq, тогда как в редокс-переходе участвует π^* -орбиталь лиганда tarphen, локализованная главным образом на периферических атомах азота. Почему эмиссия происходит из высокого (с участием biq) состояния с переносом заряда, а не из низшего (с участием tarphen), не ясно.^{45, 52} Возможно, что в исследованных комплексах существуют лиганд-лигандные взаимодействия, причиной которых могут являться как электронные возмущения, передаваемые главным образом через металл, так и пространственные взаимодействия таких лигандов, как biq.

Большинство работ, посвященных исследованию полипиридинных комплексов Ru(II), по-существу, представляют собой попытки подобрать необходимые свойства основных и возбужденных состояний комплексов путем замены одного или нескольких bpy-лигандов на другие азотсодержащие хелатирующие лиганды, в основном, на 6-членные ароматические азотсодержащие гетероциклы (азины). В последнее время начаты электрохимические исследования комплексов, содержащих 5-членные ароматические гетероциклы (азолы).³² Было показано,³² что такие лиганды сильнее модифицируют свойства комплексов Ru, так как π -избыточные азолы в корне отличаются от π -дефицитных азинов. Исследование различных гетеролептических $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{LL}')^{2+}]$ и гомолептических $[\text{Ru}(\text{LL}')_3]^{2+}$ комплексов показало, что восстановление идет по лиганду и почти всегда обратимо.³² В данном случае символом LL' обозначены бидентатные лиганды, содержащие 5- и 6-членные гетероциклы, имеющие следующие структуры:



Для серии комплексов $[\text{Ru}(\text{bpy})_{3-x}(\text{LL}')_x]^{2+}$ зависимость E^{ox} от x линейна для широкого набора LL'. Наклон прямой может служить для оценки соотношения π -донорных и π -акцепторных свойств лиганда LL' (см.^{32, 58}).

При изучении редокс-переходов $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{\text{III/II}}$, $\text{L} = \text{py-X}$; ($\text{X} = \text{Me}, \text{Cl}, \text{CONH}_2, \text{CF}_3, \text{COMe}, \text{CHO}, \text{COOH}, \text{H}$)⁵⁹ было замечено, что комплексы с ненасыщенными π -лигандами имеют значительно более положительные потенциалы восстановления, чем гексааммикатные или аква-комплексы. Электроноакцепторные заместители X в $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py-X})]^{2+}$ увеличивают значения формальных потенциалов E_f , т.е. π -акцепторные свойства лигандов облегчают процесс восстановления окисленного комплекса. Если в комплексе еще одну молекулу аммиака заместить лигандом L', обладающим сильными π -акцепторными и слабыми σ -донорными свойствами, это приведет к стабилизации комплекса Ru(II) относительно комплекса Ru(III), а значит, и к облегчению редокс-перехода $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{LL'}]^{3+/2+}$ (см.⁶⁰). Это подтверждается данными работы,⁶¹ в которой измерялись потенциалы восстановления серии *транс*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{LL'}]^{3+}$ ($\text{L}, \text{L}' = \text{Py}$,

Таблица 1. Данные по электрохимическому окислению моноядерных комплексов рутения

Комплекс ^a	<i>E</i> , В	ECLS ^b	Условия ^c	Ссылки
4 («колпачковый»)	1.54	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	22
5 («запечатанный»)	1.55	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , Ag	22
Ru(bpy) ₃ ²⁺	1.26	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , Ag	2, 44
[Ru(5,5'-(EtO ₂ C) ₂ bpy) ₃] ²⁺	1.55	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , Ag	22
[Ru(bpy) ₂ bpt] ⁺	0.85	Ru ^{II/III}	CY, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	1
Ru(2,3-dpp)(CO) ₂ Cl ₂	1.90	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	106
Ru(2,5-dpp)(CO) ₂ Cl ₂	1.86	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	106
[Ru(bpy)(biq)(Me ₂ bpy)] ²⁺	1.30	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	42
[Ru(bpy)(biq)(phen)] ²⁺	1.35	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	42
[Ru(bpy)(biq)(pq)] ²⁺	1.39	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	42
[Ru(bpy)(biq)(<i>i</i> -biq)] ²⁺	1.29	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	42
[Ru(bpy)(biq)(pzpm)] ²⁺	1.42	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	42
[Ru(bpy)(biq)(biImH ₂)] ²⁺	1.09	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	42
[Ru(bpy)(biq)(bpm)] ²⁺	1.46	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	42
[Ru(bpy)(biq)(taphen)] ²⁺	1.46	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	42
[Ru(bpy)(biq)(dinapy)] ²⁺	1.27	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	42
[Ru(dinapy) ₃] ²⁺	1.01	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	44
[Ru(bpy) ₂ (biBzImH) ₂] ²⁺	1.12	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	101
Ru(NOX) ₃ (BPh)	1.22	Ru ^{II/III}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NBF ₄ , н.к.э.	70
Ru(NOX) ₃ (BBu- <i>n</i>)	1.17	Ru ^{II/III}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NBF ₄ , н.к.э.	70
Ru(NOX) ₃ (BOMe)	1.14	Ru ^{II/III}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NBF ₄ , н.к.э.	70
Ru(NOX) ₃ (BF)	1.33	Ru ^{II/III}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NBF ₄ , н.к.э.	70
Ru(NOX) ₃ (BOMe)	1.21	Ru ^{II/III}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NBF ₄ , н.к.э.	70
Ru(NOX) ₃ (BOEt)	1.20	Ru ^{II/III}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NBF ₄ , н.к.э.	70
Ru(NOX) ₃ (BOPr- <i>n</i>)	1.20	Ru ^{II/III}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NBF ₄ , н.к.э.	70
Ru(NOX) ₃ (BOPr- <i>i</i>)	1.20	Ru ^{II/III}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NBF ₄ , н.к.э.	70
Ru(NOX) ₃ (BOBu- <i>n</i>)	1.21	Ru ^{II/III}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NBF ₄ , н.к.э.	70
Ru(NOX) ₃ (BOC ₅ H ₁₁ - <i>n</i>)	1.21	Ru ^{II/III}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NBF ₄ , н.к.э.	70
Ru(NOX) ₃ (BOC ₁₀ H ₂₁ - <i>n</i>)	1.22	Ru ^{II/III}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NBF ₄ , н.к.э.	70
Ru(DPG)(BBu- <i>n</i>)	1.34	Ru ^{II/III}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NBF ₄ , н.к.э.	70
Ru(DPG)(BOMe)	1.43	Ru ^{II/III}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NBF ₄ , н.к.э.	70
Ru(DMG)(BBu- <i>n</i>)	1.15	Ru ^{II/III}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NBF ₄ , н.к.э.	70
Ru(DMG)(BOMe)	1.23	Ru ^{II/III}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NBF ₄ , н.к.э.	70
[RuBr(CO) ₂ (η ⁵ -C ₅ Ph ₅)]	1.76	Ru ^{II/III}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NPF ₆ , н.к.э.	68
[RuMe(CO) ₂ (η ⁵ -C ₅ Ph ₅)]	1.49	Ru ^{II/III}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NPF ₆ , н.к.э.	68
[RuBr(CO)(PPH ₃)L] L = η ⁵ -C ₅ Ph ₅	1.07	Ru ^{II/III}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NPF ₆ , н.к.э.	68
[RuBr(CO)(PEt ₃)L] L = η ⁵ -C ₅ Ph ₅	1.01	Ru ^{II/III}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NPF ₆ , н.к.э.	68
[RuBr(CO){P(OMe) ₃ }L] L = η ⁵ -C ₅ Ph ₅	1.12	Ru ^{II/III}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NPF ₆ , н.к.э.	68
[RuMe(CO)(PEt ₃)L] L = η ⁵ -C ₅ Ph ₅	0.73	Ru ^{II/III}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NPF ₆ , н.к.э.	68
[RuEt(CO)(PEt ₃)L] L = η ⁵ -C ₅ Ph ₅	0.71	Ru ^{II/III}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NPF ₆ , н.к.э.	68
[Ru(COMe)(CO)(PEt ₃)L] L = η ⁵ -C ₅ Ph ₅	0.67	Ru ^{II/III}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NPF ₆ , н.к.э.	68
[Ru(CMe = CMe ₂)(CO)(PEt ₃)L] L = η ⁵ -C ₅ Ph ₅	0.59	Ru ^{II/III}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NPF ₆ , н.к.э.	68
[Ru(salen)(Ph ₃ P)]Cl	0.49	Ru ^{III/IV}	CY, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgNO ₃	129
[Ru(salen)(Py)]ClO ₄	0.76	Ru ^{III/IV}	CY, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgNO ₃	129
[Ru(salen)(N ₃)]	0.48	Ru ^{III/IV}	CY, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgNO ₃	129
[Ru(salen)(Ph ₃ P)(oTs)]	0.76	Ru ^{III/IV}	CY, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgNO ₃	129
[Ru(salen)(CN) ₂] ⁻	0.37	Ru ^{III/IV}	CY, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgNO ₃	129
[(bpy)(tpy)Ru(H ₂ O)] ²⁺	0.80	Ru ^{II/IV}	Pt, H ₂ O, Bu ₄ NOH, н.к.э.	130
RuCl ₂ (<i>r</i> -BuCN) ₄	0.99	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	131
RuCl ₂ (2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ CN) ₄	1.26	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	131
RuCl ₂ (4-Br-2,6-Me ₂ C ₆ H ₂) ₄	1.20	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	131
RuCl ₂ (<i>r</i> -BuCN) ₂ (Ph ₃ P) ₂	0.79	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	131
RuCl ₂ L ₂ (Ph ₃ P) ₂ L = 2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂	0.85	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	131
Ru(phen) ₃ ²⁺	1.31	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	117
Ru(dpp) ₃ ²⁺	1.68	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	117
Ru(dpq) ₃ ²⁺	1.65	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	117
Ru(phen) ₂ (dpq) ²⁺	1.42	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	117
Ru(phen) ₂ (dpp) ²⁺	1.39	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	117
Ru(bpy) ₂ (dpp) ²⁺	1.33	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	117
Ru(dpk) ₂ Cl ₂	0.61	Ru ^{II/III}	CY, DMF, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	132
Ru(dpk)(CO)Cl ₂	0.88	Ru ^{II/III}	CY, DMF, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	132

Таблица 1 (продолжение)

Комплекс ^a	<i>E</i> , В	ECLS ^b	Условия ^c	Ссылки
[Ru(dpk)(MeCN) ₂] ²⁺	1.31	Ru ^{II/III}	CY, DMF, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	132
[Ru(bpy) ₂ (dpk)] ²⁺	1.34	Ru ^{II/III}	CY, DMF, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	132
Ru(o-NH ₂)TPP(CO)	0.88	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , Ag/AgCl	39
	1.20			
Ru(o-NH ₂)TPP(Py) ₂	0.15		Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , Ag/AgCl	39
	0.38			
Ru(o-NH ₂)TPP(MeCN) ₂	0.12		Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , Ag/AgCl	39
	0.28			
Ru(dmQH) ₂ (Ph ₃ P) ₂	0.44	Ru ^{II/III}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgCl	76
	1.00	Ru ^{III/IV}		
	0.40	Ru ^{II/III}	Au, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgCl	
	1.00	Ru ^{III/IV}		
	0.40	Ru ^{II/III}	CY, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgCl	
	1.00	Ru ^{III/IV}		
Ru(dpQH) ₂ (Ph ₃ P) ₂	0.57	Ru ^{II/III}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgCl	76
	1.13	Ru ^{III/IV}		
	0.58	Ru ^{II/III}	Au, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgCl	
	1.12	Ru ^{III/IV}		
	0.58	Ru ^{II/III}	CY, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgCl	
	1.14	Ru ^{III/IV}		
Ru(chdH) ₂ (Ph ₃ P) ₂	0.37	Ru ^{II/III}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgCl	76
	0.96	Ru ^{III/IV}		
	0.38	Ru ^{II/III}	Au, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgCl	
	0.98	Ru ^{III/IV}		
	0.38	Ru ^{II/III}	CY, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgCl	
	0.99	Ru ^{III/IV}		
Ru(dmQH) ₂ (Ph ₃ P)(Py)	0.42	Ru ^{II/III}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgCl	76
	0.89	Ru ^{III/IV}		
Ru(quin) ₂ (Ph ₃ P) ₂	0.14	Ru ^{II/III}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgCl	76
	1.15	Ru ^{III/IV}		
Ru(bgdH) ₂ (Ph ₃ P) ₂	0.23	Ru ^{II/III}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgCl	76
	0.78	Ru ^{III/IV}		
	1.04			
Ru(bgdH) ₂ (Ph ₃ P)(MeIm)	0.23	Ru ^{II/III}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgCl	76
	0.73	Ru ^{III/IV}		
	0.95			
[Ru(NH ₃) ₅ (Py)] ²⁺	0.29	Ru ^{II/III}	CY, H ₂ O, CF ₃ COOH/CF ₃ COONa, н.в.э.	59–61
	0.30	Ru ^{II/III}	CY, H ₂ O, MeC ₆ H ₄ OSO ₃ H/MeC ₆ H ₄ OSO ₃ K, н.в.э.	59
[Ru(NH ₃) ₅ (isn)] ²⁺	0.38	Ru ^{II/III}	CY, H ₂ O, MeC ₆ H ₄ OSO ₃ H/MeC ₆ H ₄ OSO ₃ K, н.в.э.	59
[Ru(NH ₃) ₅ (4-acpy)] ²⁺	0.39	Ru ^{II/III}	CY, H ₂ O, MeC ₆ H ₄ OSO ₃ H/MeC ₆ H ₄ OSO ₃ K, н.в.э.	59
(<i>E</i>)-[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)] ²⁺	0.42	Ru ^{II/III}	CY, H ₂ O, CF ₃ COOH/CF ₃ COONa, н.в.э.	61
(<i>E</i>)-[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(Py)] ²⁺	0.45	Ru ^{II/III}	CY, H ₂ O, CF ₃ COOH/CF ₃ COONa, н.в.э.	61
(<i>E</i>)-[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(isn)] ²⁺	0.50	Ru ^{II/III}	CY, H ₂ O, CF ₃ COOH/CF ₃ COONa, н.в.э.	61
(<i>Z</i>)-[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(isn)] ²⁺	0.54	Ru ^{II/III}	CY, H ₂ O, CF ₃ COOH/CF ₃ COONa, н.в.э.	61
(<i>E</i>)-[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(pz)] ²⁺	0.61	Ru ^{II/III}	CY, H ₂ O, CF ₃ COOH/CF ₃ COONa, н.в.э.	61
(<i>E</i>)-[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)L] ²⁺	0.52	Ru ^{II/III}	CY, H ₂ O, CF ₃ COOH/CF ₃ COONa, н.в.э.	61
L = 4-acpy				
(<i>E</i>)-[Ru(NH ₃) ₄ (Py)] ²⁺	0.49	Ru ^{II/III}	CY, H ₂ O, MeC ₆ H ₄ OSO ₃ H/MeC ₆ H ₄ OSO ₃ K, н.в.э.	59
(<i>Z</i>)-[Ru(NH ₃) ₄ (Py)] ²⁺	0.51	Ru ^{II/III}	CY, H ₂ O, MeC ₆ H ₄ OSO ₃ H/MeC ₆ H ₄ OSO ₃ K, н.в.э.	59
(<i>E</i>)-[Ru(NH ₃) ₄ (Py)(isn)] ²⁺	0.55	Ru ^{II/III}	CY, H ₂ O, CF ₃ COOH/CF ₃ COONa, н.в.э.	61
(<i>Z</i>)-[Ru(NH ₃) ₄ (Py)(isn)] ²⁺	0.58	Ru ^{II/III}	CY, H ₂ O, CF ₃ COOH/CF ₃ COONa, н.в.э.	61
(<i>E</i>)-[Ru(NH ₃) ₄ (Py)(pz)] ²⁺	0.65	Ru ^{II/III}	CY, H ₂ O, CF ₃ COOH/CF ₃ COONa, н.в.э.	61
(<i>E</i>)-[Ru(NH ₃) ₄ (4-acpy)(Py)] ²⁺	0.55	Ru ^{II/III}	CY, H ₂ O, CF ₃ COOH/CF ₃ COONa, н.в.э.	61
(<i>E</i>)-[Ru(NH ₃) ₄ (pz)(isn)] ²⁺	0.70	Ru ^{II/III}	CY, H ₂ O, CF ₃ COOH/CF ₃ COONa, н.в.э.	61
(<i>Z</i>)-[Ru(NH ₃) ₄ (Py)(isn)] ²⁺	0.75	Ru ^{II/III}	CY, H ₂ O, CF ₃ COOH/CF ₃ COONa, н.в.э.	61
(<i>E</i>)-[Ru(NH ₃) ₄ (isn)L] ²⁺	0.61	Ru ^{II/III}	CY, H ₂ O, CF ₃ COOH/CF ₃ COONa, н.в.э.	61
L = 4-acpy				
(<i>Z</i>)-[Ru(NH ₃) ₄ (isn)L] ²⁺	0.66	Ru ^{II/III}	CY, H ₂ O, CF ₃ COOH/CF ₃ COONa, н.в.э.	61
L = 4-acpy				
(<i>E</i>)-[Ru(NH ₃) ₄ (pz)L] ²⁺	0.74	Ru ^{II/III}	CY, H ₂ O, CF ₃ COOH/CF ₃ COONa, н.в.э.	61
L = 4-acpy				
(<i>E</i>)-[Ru(NH ₃) ₄ (4-acpy)] ²⁺	0.60	Ru ^{II/III}	CY, H ₂ O, CF ₃ COOH/CF ₃ COONa, н.в.э.	61
(<i>E</i>)-[Ru(NH ₃) ₄ (pz)] ²⁺	0.78	Ru ^{II/III}	CY, H ₂ O, NaCl, н.в.э.	61
(<i>Z</i>)-[Ru(NH ₃) ₄ (pz)] ²⁺	0.86	Ru ^{II/III}	CY, H ₂ O, NaCl, н.в.э.	61
[Ru(NH ₃) ₅ (pz)] ²⁺	0.49	Ru ^{II/III}	CY, H ₂ O, NaCl, н.в.э.	61
[Ru(bpy) ₂ (biImH ₂)] ²⁺	1.04	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NBF ₄ , н.к.э.	50
[Ru(bpy) ₂ (biBzImH ₂)] ²⁺	1.12		t, MeCN, Bu ₄ NBF ₄ , н.к.э.	50
[Ru(bpy) ₂ (PBzImH)] ²⁺	1.17		Pt, MeCN, Bu ₄ NBF ₄ , н.к.э.	50
[Ru(bpy) ₂ (OBzImH)] ²⁺	0.39		Pt, MeCN, Bu ₄ NBF ₄ , н.к.э.	50

Таблица 1 (окончание)

Комплекс ^a	<i>E</i> , В	ECLS ^b	Условия ^c	Ссылки
[Ru(bpy) ₂ (PBzIm)] ⁺	0.72		Pt, MeCN, Bu ₄ NBF ₄ , н.к.э.	50
[Ru(bpy) ₂ (biBzImH)] ⁺	0.72		Pt, MeCN, Bu ₄ NBF ₄ , н.к.э.	50
[Ru(bpy) ₂ (biBzIm)]	0.43		Pt, MeCN, Bu ₄ NBF ₄ , н.к.э.	50
[Ru(bpy) ₂ (OBzIm)] ⁺	0.09		Pt, MeCN, Bu ₄ NBF ₄ , н.к.э.	50
[Ru(2,3-dpp)(bpy)] ²⁺	1.31	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	103

Примечания. ^a Расшифровка аббревиатуры названий лигандов приведена в тексте соответствующих глав. Обозначения, которые не встречаются в тексте: dpk – 2,2'-дипиридилкетон; R₂dsc – диалкилзамещенный диселенокарбамат; (*o*-NH₂)TPP – тетра-*o*-аминофенилпорфирин; tpy – 2,2',6',2''-терпиридин; PBzImH – 2-(2-пиридил)бензимидазол; OBzImH – 2-(*o*-гидроксифенил)бензимидазол; PImH – 2-(2-пиридил)имидазол; Fc^{+/0} – редокс-пара ферроцен – катион ферроциния.

^b ECLS – наиболее вероятные места локализации электронных изменений при редокс-переходах. Незаполненная графа означает, что отнесение затруднительно. Символ L означает, что восстановление протекает по одному из лигандов.

^c Во всех таблицах условия электрохимических измерений перечислены в следующем порядке: материал рабочего электрода, растворитель, фоновый электролит, электрод сравнения.

Таблица 2. Данные по электрохимическому восстановлению моноядерных комплексов рутения

Комплекс	– <i>E</i> , В	ECLS	Условия	Ссылки
4 («колпачковый»)	0.86 0.99 1.17	L	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	22
5 («запечатанный»)	1.01 1.20 1.38	L	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , Ag	22
[Ru(bpy) ₃] ²⁺	1.35 1.54 1.79	L	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , Ag	2, 44
[Ru(5,5'-(EtO ₂ C) ₂ bpy) ₃] ²⁺	0.74 0.86 1.03	L	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , Ag	22
[Ru(bpy) ₂ bpt] ⁺	1.46 1.72 2.28 2.45 2.52	bpy	CY, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.в.э.	1
Ru(2,3-dpp)(CO) ₂ Cl ₂	1.04	dpp	Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	106
Ru(2,5-dpp)(CO) ₂ Cl ₂	0.93	dpp	Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	106
[Ru(bpy)(biq)(Me ₂ bpy)] ²⁺	0.92 1.39 1.72	biq bpy Me ₂ bpy	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	42
[Ru(bpy)(biq)(phen)] ²⁺	0.90 1.38 1.68	biq bpy phen	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	42
[Ru(bpy)(biq)(pq)] ²⁺	0.88 1.19 1.62	biq pq bpy	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	42
[Ru(bpy)(biq)(<i>i</i> -biq)] ²⁺	0.92 1.39 1.66	biq bpy <i>i</i> -biq	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	42
[Ru(bpy)(biq)(pzpm)] ²⁺	0.89 1.38 1.65	biq	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	42
[Ru(bpy) ₂ (dinapy)] ²⁺	1.66 1.26 1.83	dinapy	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	42
[Ru(bpy)(biq)(bpm)] ²⁺	0.82 1.10 1.56	biq bpm bpy	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	42
[Ru(bpy)(biq)(taphen)] ²⁺	0.65 1.00 1.51	taphen biq bpy	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	42
[Ru(bpy)(biq)(dinapy)] ²⁺	0.66 0.99 1.71	dinapy biq bpy	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	42, 44, 53
[Ru(dinapy) ₃] ²⁺	0.82 1.07 1.40	dinapy	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	44
[Ru(salen)(Ph ₃ P)Cl]	0.52	Ru ^{III/II}	CY, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgNO ₃	129

Таблица 2 (окончание)

Комплекс	– E, В	ECLS	Условия	Ссылки
[Ru(salen)(Ph ₃ P)(Py)] ⁺	0.47	Ru ^{III/II}	CY, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgNO ₃	129
[Ru(salen)(Ph ₃ P)(N ₃)]	0.64	Ru ^{III/II}	CY, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgNO ₃	129
[Ru(salen)(Ph ₃ P)(PBu ₃)] ⁺	0.47	Ru ^{III/II}	CY, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgNO ₃	129
[Ru(salen)(Ph ₃ P)(OTs)]	0.65	Ru ^{III/II}	CY, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgNO ₃	129
[Ru(salen)(CN) ₂] [–]	1.06	Ru ^{III/II}	CY, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgNO ₃	129
[Ru(bpy) ₂ (CO) ₂] ²⁺	1.03	Ru ^{II/I}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	128
[Ru(phen) ₂ (CO) ₂] ²⁺	1.07	Ru ^{II/I}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	128
[Ru(dmbpy) ₂ (CO) ₂] ²⁺	1.13	Ru ^{II/I}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	128
[Ru(phen) ₃] ²⁺	1.34	phen	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	117
	1.47			
[Ru(dpp) ₃] ²⁺	0.95	dpp	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	117
	1.12			
	1.39			
[Ru(dpq) ₃] ²⁺	0.62	dpq	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	117
	1.80			
	1.06			
[Ru(phen) ₂ (dpp)] ²⁺	1.07	dpp	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	117
	1.35	phen		
[Ru(bpy) ₂ (dpp)] ²⁺	1.06	dpp	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	117
	1.48	bpy		
[Ru(phen) ₂ (dpq)] ²⁺	0.79	dpq	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	117
	1.50	phen		
Ru(dpk) ₂ Cl ₂	1.06	dpk	CY, DMF, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	132
Ru(dpk)(CO)Cl ₂	0.79	dpk	CY, DMF, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	132
[Ru(dpk) ₂ (MeCN) ₂] ²⁺	0.81	dpk	CY, DMF, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	132
[Ru(bpy) ₂ (dpk)] ²⁺	1.06	dpk	CY, DMF, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	132
Ru(bqdH) ₂ (Ph ₃ P) ₂	1.18		Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgCl	76
	1.14		Au, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgCl	
	1.16		CY, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgCl	
Ru(bqdH) ₂ (Ph ₃ P)(MeIm)	1.13		Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgCl	76
	1.13		Au, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgCl	
	1.12		CY, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgCl	
[Ru(bpy) ₂ (biImH ₂)] ²⁺	1.66	bpy	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	50
	1.96			
[Ru(bpy) ₂ (biBzImH ₂)] ²⁺	1.60	bpy	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	50
	1.90			
[Ru(bpy) ₂ (PBzImH)] ²⁺	1.49	bpy	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	50
	1.76			
[Ru(bpy) ₂ (OBzImH)] ²⁺	1.67	bpy	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	50
	2.00			
[Ru(bpy) ₂ (PBzIm)] ⁺	1.46	bpy	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	50
	1.70			
[Ru(bpy) ₂ (biBzImH)] ⁺	1.53	bpy	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	50
	1.86			
[Ru(bpy) ₂ (biBzIm)]	1.58	bpy	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	50
	1.87			
[Ru(bpy) ₂ (OBzIm)] ⁺	1.63	bpy	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	50
	1.94			
Ru(2,3-dpp)(bpy) ₂ ²⁺	1.06	dpp	Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	103
	1.50			

4-пиколин (4-pic), изоникотинамид (isn), 4-ацетилпиридин (4-аспу), пиазин (pz), пиазиний (pzH⁺) с фиксированным лигандом L. По способности облегчать восстановление рутениевого комплекса исследованные лиганды образуют такую последовательность: pz > 4-аспу > isn > py > 4-pic. Сравнение редокс-потенциалов *цис*- и *транс*-[Ru(NH₃)₄(isn)L]²⁺ показало, что *цис*-изомеры восстанавливаются легче, чем их *транс*-аналоги. С учетом того, что только одна из *d*-орбиталей металла участвует в связывании с обоими гетероциклическими лигандами, можно сделать вывод, что в *транс*-[Ru(NH₃)₄(isn)L]²⁺ гетероциклические лиганды копланарны.

Комплексы Ru и Rh интересны тем, что они могут служить удобной моделью для изучения влияния координации с атомом металла на свойства лигандов. Например, сравнивая скорость щелочного гидролиза CN-группы в пентааммиакатных комплексах [M(NH₃)₅(RCN)]ⁿ⁺ (M = Ru,

Rh; R = Me, Ph; n = 2, 3) можно оценить электронное влияние центрального атома на органический лиганд.⁶² Комплексы Ru(II) и Rh(III) – изоэлектронны (4d⁶) и отличаются только зарядом, а комплексы Ru(III) и Rh(III) имеют одинаковый заряд, но отличаются числом *d*-электронов металла (Ru(III) – 4d⁵). Оказалось, что комплексы, содержащие Ru(III) гидролизуются гораздо легче, чем их 4d⁶-аналоги Rh(III) и Ru(II). Причиной этого является способность Ru(III) служить π-акцептором (благодаря имеющейся вакансии на *d*-орбиталях t_{2g}) и стабилизировать отрицательный заряд, возникающий при атаке OH-группы на нитрильный атом углерода. Комплекс Ru(II) практически не подвержен щелочному гидролизу, так как он является электронодонором по отношению к π-акцепторным ненасыщенным органическим лигандам.

Способность Ru(II) к обратному π-связыванию подтверждают и электрохимические исследования пентааммиа-

катных комплексов Ru(II), содержащих хинондииминовые лиганды.⁶³ Таким образом, отрыв одного электрона приводит к тому, что влияние атома металла на лиганды кардинально меняется. Поэтому определение потенциалов и природы редокс-переходов может быть весьма полезным для выяснения изменения электронных свойств центрального атома металла и связанных с ним лигандов.

Олефиновые комплексы Ru(II) исследованы в работах.^{64–66} Окисление $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{L}(\eta^4\text{-cot})]^{2+}$ (где L = CO или Ph₃P, cot – циклооктатетраен) протекает на Pt-электроде в одну необратимую одноэлектронную стадию.⁶⁴ Комплексы типа $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{олефин})]^{2+}$, где в качестве олефинов использовался стирол, *n*-винилбензойная кислота, циклогексадиен-1,3 и ряд других, исследовались методом циклической вольтамперометрии.⁶⁵ Введение заместителей в ароматическое кольцо лигандов не оказывает влияния на электрохимический потенциал окисления, а пентааммиакатное окружение более способно компенсировать заряд рутениевого центра по сравнению с поликарбоксилатным окружением.

Электрохимия смешанно-лигандных комплексов Ru(II) и Ru(III), содержащих различные β-дикетонатные лиганды, рассмотрена в работе.⁶⁷ В роли ВЗМО и НСМО *трис*-(β-дикетонато)рутениевых комплексов выступают *d*–π-молекулярные орбитали, которые образуются из *t*_{2g}-орбиталей *d*_{xy}, *d*_{xz}, *d*_{yz} рутения. Найденны линейные корреляции между лигандным составом и *E*_{1/2} окисления и восстановления комплексов. На базе этих линейных соотношений можно оценить, например, потенциалы восстановления смешанно-лигандных комплексов, зная *E*_{1/2} обратимых редокс-переходов для соответствующих гомолептических комплексов:

$$E^{\text{III/II}}(\text{L}''\text{L}'_{n-1}) = (n/3)E^{\text{III/II}}(\text{L}'') + (1-n/3)E^{\text{III/II}}(\text{L}') .$$

Известно, что лиганд η⁵-C₅Ph₅ стабилизирует парамагнитные комплексы, что дает возможность исследовать⁶⁸ методом циклической вольтамперометрии содержащие этот лиганд комплексы Ru(II), в частности: $[\text{RuBr}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5)]$, $[\text{RuBr}(\text{CO})\text{L}(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5)]$, (где L = PPh₃, PEt₃, P(OMe)₃), $[\text{Ru}(\text{CO})\text{LL}'(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5)]^+$ (где L = PEt₃ или P(OMe)₃; L' = CO, C₂H₄, PEt₃, MeHC = CHMe, P(OMe)₃), $[\text{RuMe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5)]$, $[\text{RuR}(\text{CO})(\text{PEt}_3)(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5)]$ (R = Me, Et, COMe, CH = CHMe). Из анализа величин потенциалов окисления видно, что:

1) лиганд C₅Ph₅ стабилизирует катионы $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Br}(\text{CO})\text{L}(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5)]^+$ (L = PPh₃, PEt₃, P(OMe)₃) и $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{R}(\text{CO})(\text{PEt}_3)(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5)]^+$ (R = Me, Et, COMe);

2) замещение CO на L понижает значения равновесных потенциалов *E*⁰;

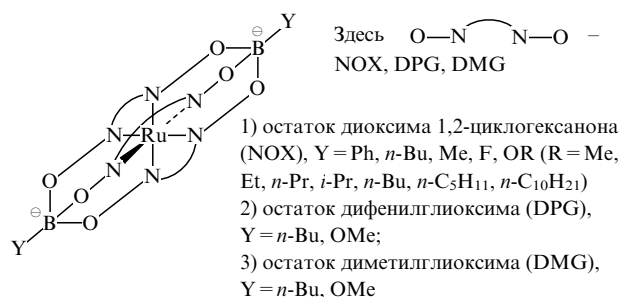
3) бромиды окисляются труднее, чем комплексы, содержащие σ-связанные органические группы;

4) π-донорные свойства лиганда мало влияют на величину *E*⁰.

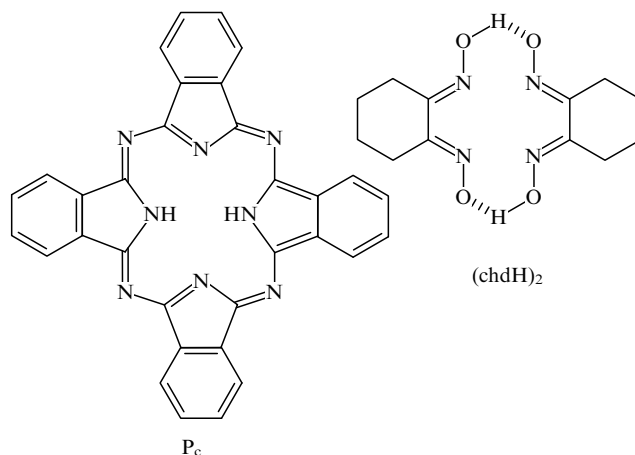
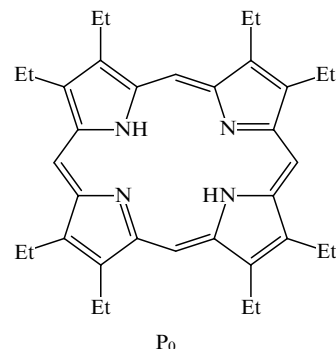
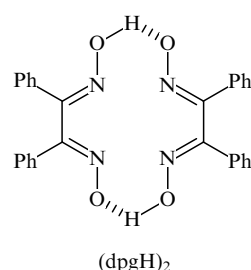
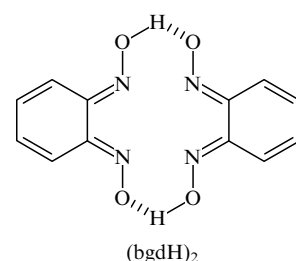
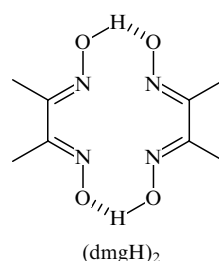
Изучено⁶⁹ окисление сэндвичевых комплексов состава (η⁵-C₉H₇)Ru(η⁵-L) (L = C₅H₅, C₅Me₅, C₉H₇). В результате обратимого переноса одного электрона происходит образование 17-электронных катион-радикалов, стабильность которых зависит от свойств η-лиганда и нуклеофильности среды.

Влияние стерических и электронных эффектов на стабильность борсодержащих комплексов Ru(II) и Ru(III) изучено в работе.⁷⁰ Методом циклической вольтамперометрии определялись катодный (*I*_{pc}) и анодный (*I*_{pa}) токи квазиравновесной пары Ru(II/III), их отношение (*I*_{pc}/*I*_{pa}) служило критерием стабильности комплекса Ru(III). Рост величины *I*_{pc}/*I*_{pa} в ряду заместителей Y: *n*-C₁₀H₂₁O > *n*-C₅H₁₁O > *n*-BuO > *n*-PrO > EtO > MeO ≈ *i*-PrO позволяет сделать вывод об увеличении стабильности комплекса Ru(III) с удлинением линейной цепи алкоксигрупп. Однако этот эффект считается не связанным с электронными или стерическими эффектами алкокси-заместителей, в то время как уменьшение *I*_{pc}/*I*_{pa} при переходе от Ru(NOX)₃(BOP*n*)₂ к Ru(NOX)₃(BOP*i*)₂ гово-

рит о понижении стабильности высоковалентного комплекса с увеличением объема алкоксигрупп.

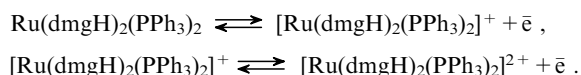


Особый интерес представляет исследование высоковалентных комплексов Ru(IV), так как они могут являться перспективными катализаторами (см., например,^{71–73}). Комплексы Ru(IV) относительно редки и достоверно охарактеризовано лишь небольшое их число (см.^{74–76} и цитируемую там литературу).



(chdH)₂

Комплексы Ru(II), содержащие трудноокисляемые лиганды макроциклического типа, могут быть легко окислены на платиновом, золотом или стеклоуглеродном электродах с образованием шестикоординационных комплексов, формально соответствующих Ru(III) и Ru(IV), например:⁷⁶



Комплексы Ru(III) относительно стабильны при комнатной температуре, а для получения формально четырехвалентных комплексов Ru(IV) часто требуется охлаждение до -78°C . Показано,⁷⁶ что стабильность комплексов Ru(IV) существенно повышается при замене N- или O-содержащих доноров (N-метилимидазола, ДМСО, пиридина и т.д.) на фосфиновые лиганды. Однако при окислении комплекса $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{biBzIm})]^{2+}$ (где biBzImH_2 – 2,2'-дибензиимидазол) методом ЦВА на стеклоуглеродном электроде (СУ) при скорости развертки потенциала > 5 В/с удается наблюдать образование высоковалентного комплекса Ru(IV) (см.⁷⁷). В отличие от комплекса $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, для которого вторая анодная волна соответствует окислению лиганда,⁷⁸ в данном случае показано,⁷⁷ что окисление протекает по атому Ru и действительно образуется низкоспиновый d^5 -комплекс.

Замена N-содержащей макроциклической системы на другие лиганды, например, 8-оксихинолин, понижает стабильность комплексов Ru(IV). Способность N-содержащих макроциклов стабилизировать металлы в высоких степенях окисления известна. Так, например, электрохимическим окислением был получен комплекс $[\text{Hg}^{\text{III}}(\text{N}_4)]^{3+}$ (где N_4 – 1,4,8,11-тетраазамагнетан) с временем жизни около 5 с при -78°C (см.^{79, 80}). Комплексы Ru(IV), не содержащие макроциклические лиганды, выделить не удалось, хотя были получены электрохимические доказательства их образования.^{81, 82} Следует отметить, что истинный комплекс Ru(IV) получается лишь в том случае, если не происходит окисление лиганда. В некоторых случаях окисление по лиганду может происходить после электронного перехода с атома металла, т.е. возможна внутримолекулярная реакция переноса электрона от лиганда к металлу, а значит, нельзя утверждать, что комплекс Ru(IV) является конечным продуктом электронного перехода. Участие в подобных процессах таких лигандов, как диметилглиоксим и его производные маловероятно, поэтому содержащие их комплексы весьма удобны для получения соединений Ru(IV). Существует другая точка зрения, согласно которой комплексы Ru(IV) могут быть представлены как радикалы Ru(III) (см.⁷⁷). Окисление комплекса $\text{Ru}(\text{dte})_3$ (где dte – дитиокарбамат) приводит к образованию семикоординационных комплексов Ru(IV) типа $[\text{Ru}(\text{dte})_3\text{Solv}]^{2+}$ (Solv – молекула растворителя)⁸³ или димерных комплексов Ru(III). Аналогично, окисление рутеноцена дает $[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Cp}_2\text{Solv}]^{2+}$ (см.⁸⁴). Семикоординационные комплексы Ru(IV) более устойчивы, чем шестикоординационные.⁷⁶

В заключение следует отметить, что для того, чтобы на основании значений электрохимических параметров (ток, потенциал) сравнивать электронные свойства различных соединений, нужно быть уверенным, что коэффициент диффузии для данной серии соединений постоянен. В работе⁸⁵ были измерены коэффициенты диффузии большого набора комплексов Ru(II) в ацетонитрильном растворе с использованием вращающегося дискового электрода и показано, что коэффициент диффузии остается практически постоянным, а скорость переноса электрона возрастает с понижением редокс-потенциала.

2. Электрохимические свойства мооядерных комплексов родия

С теоретической точки зрения представляет определенный интерес сравнение электрохимических свойств комплексов, содержащих атомы металла в d^6 - и d^8 -конфигурации, например, соединений Ru(II) (d^6) и Rh(I) (d^8). Разность энергий между ВЗМО и НСМО гораздо меньше, если

центральный атом металла имеет d^8 -, а не d^6 -конфигурацию. Причиной этого, по-видимому, является тот факт, что в первом случае пустая орбиталь – это орбиталь лиганда, а ВЗМО локализована на атоме металла.⁸⁶ Для комплексов металлов d^6 -конфигурации и ВЗМО, и НСМО локализованы на металле. Это подтверждается, например, данными по электрохимическому окислению и восстановлению диеновых комплексов Rh(I), содержащих наряду с 2,2'-бипиридином (bpy) 1,5-циклооктадиеновые (cod) или норборнадиеновые (nbd) лиганды (см. табл. 3, 4).⁸⁶

Широко исследованы комплексы Rh(III), содержащие бипиридиновые и ряд других лигандов, способных образовывать ортометаллированные производные, например $[\text{Rh}(\text{phpy})_2(\text{phen})]^+$, $[\text{Rh}(\text{thpy})_2(\text{phen})]^+$, $[\text{Rh}(\text{phpy})_2(\text{biq})]^+$, $[\text{Rh}(\text{phpy})_2(\text{bpy})]^+$, $[\text{Rh}(\text{thpy})_2(\text{bpy})]^+$, где phen означает

Схема 1

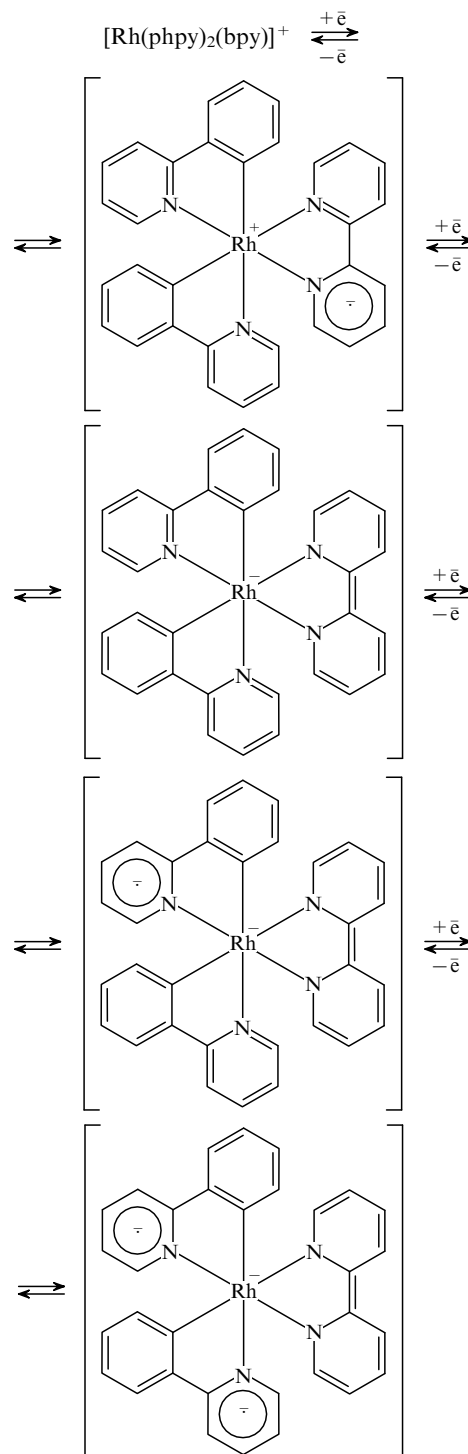


Таблица 3. Данные по электрохимическому окислению мооядерных комплексов родия

Комплекс	<i>E</i> , В	ECLS	Условия	Ссылки
[N(CH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₃ Rh(CN)]	–0.19 0.23 –0.19 0.19	Rh ^{I/II} Rh ^{II/III} Rh ^{I/II} Rh ^{II/III}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э. Pt, THF, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	93
[P(CH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₃ Rh(CN)]	–0.13 0.38 –0.12 0.34	Rh ^{I/II} Rh ^{II/III} Rh ^{I/II} Rh ^{II/III}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э. Pt, THF, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	93
[N(CH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₃ Rh(C≡CPh)]	–0.45 0.02 –0.39 0.02	Rh ^{I/II} Rh ^{II/III} Rh ^{I/II} Rh ^{II/III}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э. Pt, THF, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	93
[P(CH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₃ Rh(C≡CPh)]	–0.29 0.38 –0.27 0.31	Rh ^{I/II} Rh ^{II/III} Rh ^{I/II} Rh ^{II/III}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э. Pt, THF, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	93
[P(CH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₃ Rh(C≡C–CO ₂ Et)]	–0.21 0.33 –0.18 0.28	Rh ^{I/II} Rh ^{II/III} Rh ^{I/II} Rh ^{II/III}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э. Pt, THF, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	93
[Rh(bpb)Me] · H ₂ O	0.31 0.81	bpb ^{0/+}	CY, MeCN, Bu ₄ NBF ₄ , Fc ^{+/0}	95
[Rh(bpb)Et] · H ₂ O	0.31 0.82		CY, MeCN, Bu ₄ NBF ₄ , Fc ^{+/0}	95
[Rh(bpb)Cl ₂] [–]	0.35 0.91		CY, MeCN, Bu ₄ NBF ₄ , Fc ^{+/0}	95
[Rh(bpb)(Py)] ⁺	0.77 1.21		CY, MeCN, Bu ₄ NBF ₄ , Fc ^{+/0}	95
[Rh(bpb)(PPh ₃)] ⁺	0.70 1.25		CY, MeCN, Bu ₄ NBF ₄ , Fc ^{+/0}	95
[Rh(bpc)Me] · H ₂ O	0.48 0.94	bpc ^{0/+}	CY, MeCN, Bu ₄ NBF ₄ , Fc ^{+/0}	95
[Rh(bpc)Cl ₂] [–]	0.50 0.99		CY, MeCN, Bu ₄ NBF ₄ , Fc ^{+/0}	95
[Rh(bpb)(CN) ₂] [–] Na ⁺	0.61 1.07		CY, MeCN, Bu ₄ NBF ₄ , Fc ^{+/0}	95
[Rh(ppz) ₂ bpy] ⁺	1.27	Rh ^{III/IV}	Pt, DMF, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	88
[Rh(3-Clppz) ₂ (bpy)] ⁺	1.25		Pt, DMF, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	88
[Rh(4-NO ₂ ppz) ₂ (bpy)] ⁺	1.24		Pt, DMF, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	88
[Rh(ppz) ₂ (biq)] ⁺	1.20		Pt, DMF, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	88
[Rh(4-NO ₂ ppz) ₂ (biq)] ⁺	1.09		Pt, DMF, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	88
[(NP ₃)Rh(C≡CPh)]	–0.45	Rh ^{I/II}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	94
[(NP ₃)Rh(C≡CCOOEt)]	–0.26		Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	94
[(PP ₃)Rh(C≡CPh)]	–0.29		Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	94
[(PP ₃)Rh(C≡CCOOEt)]	–0.21		Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	94
[(NP ₃)RhCN]	–0.19		Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	94
[(PP ₃)RhCN]	–0.30		Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	94
[Rh(cod)(bpym)] ⁺	0.96	Rh ^{I/II}	Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	86
[Rh(nbd)(bpym)] ⁺	1.10		Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	86
[Rh(R ₂ dtc) ₃]				
R = Me	1.13		Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgCl	133
Et	1.12			
Pr	1.02			
[Rh(Et ₂ dsc) ₃]	0.78		Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgCl	133

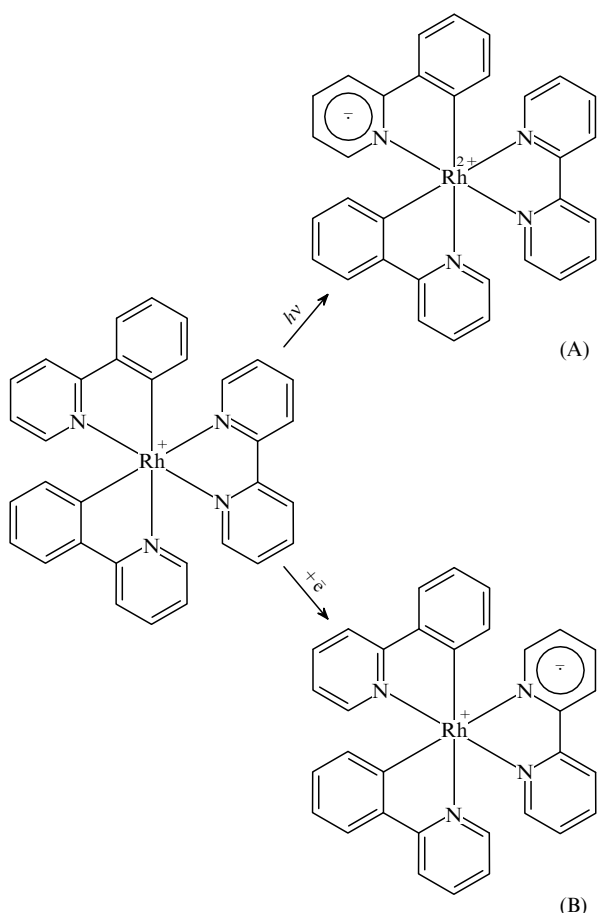
1,10-фенантролин, biq – 2,2'-бихинолин, phry[–] и thry[–] – орто-С-депротонированная форма 2-фенилпиридина и 2-(2-тиенил)пиридина.^{87–90} Ортометаллированные комплексы являются новым потенциальным классом медаторов для фотохимических и хемилюминесцентных реакций. При восстановлении [Rh(phry)₂(bpy)]⁺ на Pt-диске и ртутном каплюющем электроде в ДМФА при низкой температуре (–54°C) наблюдаются четыре обратимые волны.^{87,89} Основываясь на поведении гомолептических комплексов Ru(bpy)₃²⁺ (см.^{33,43}), Ir(bpy)₃³⁺, Ir(phry)₃ (см.⁸⁹), а также димера [Rh(phry)₂Cl]₂ (см.⁹¹) можно сделать вывод, что появление такого большого числа волн восстановления должно быть связано не только с процессами ассоциации

лигандных орбиталей, но и с акцепторными орбиталями, которые локализованы на пиридиновых кольцах отдельных лигандов. Первая волна была приписана восстановлению лиганда bpy, а группа из трех близко расположенных волн связана с восстановлением двух phry[–]-лигандов и второй стадией восстановления bpy (схема 1).

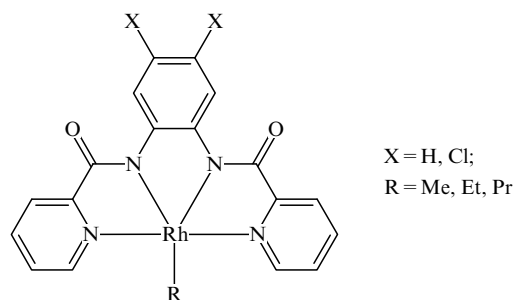
При электрохимическом восстановлении [Rh(phry)₂(phen)]⁺ и [Rh(phry)₂(biq)]⁺ наблюдались три обратимые волны. Таким образом, каждый гетеролептический комплекс имеет практически одинаковый набор волн восстановления независимо от того, связаны лиганды с атомом Rh(III) или, например Ir(III), и процесс идет последовательно по каждому из имеющихся в молекуле пириди-

новых колец;⁸⁷ различие в потенциалах волн составляет 0.2–0.3 В. Окисление перечисленных выше комплексов Rh(III), содержащих ортометаллированные азотсодержащие лиганды, протекает по атому металла.

Корреляции между электрохимическими параметрами и данными электронной спектроскопии для комплексов Rh рассмотрены в работах.^{87,92–94} Данные циклической вольтамперометрии⁸⁷ свидетельствуют, что N,N-координированные лиганды восстанавливаются легче, чем N,C-координированные (например, phry^-). Это показывает, что π^* -НСМО в значительной мере связана с N,N-координированными лигандами. Однако из спектров поглощения следует,⁸⁷ что MLCT-полоса с минимальной энергией соответствует переходу электрона от металла к N,C-координированному, а не к более легко восстанавливаемому N,N-координированному лиганду. Причины, по которым энергии $\text{Rh} \rightarrow \text{N,C}$ - и $\text{Rh} \rightarrow \text{N,N}$ -переходов не отражают энергии соответствующих π^* -орбиталей, заключаются, вероятно, в следующем. Во-первых, октаэдрические $t_{2g}d$ -орбитали металла расщеплены по-разному из-за различной донорной способности N,N- и N,C-лигандов, и d -орбитали металла, участвующие в переходах $\text{Rh} \rightarrow \text{N,C}$, имеют более высокую энергию, чем d -орбитали, участвующие в переходах $\text{Rh} \rightarrow \text{N,N}$. Во-вторых, из-за различного характера связей $\text{Rh}-\text{N,C}$ и $\text{Rh}-\text{N,N}$ взаимодействие между внешними электронными оболочками в возбужденном состоянии (A) и в радикале (B) могут сильно отличаться, поэтому при фотовозбуждении более стабилен катион-радикал (A), а при электрохимическом восстановлении – радикал (B):

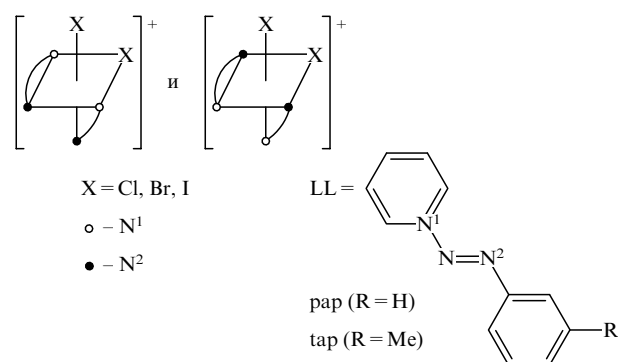


Дианионные амидные хелатирующие лиганды, содержащие пиридиновый фрагмент, способны стабилизировать переходные металлы в высоких степенях окисления, что позволяет получать довольно устойчивые комплексы Rh(IV). Электрохимическое окисление таких комплексов изучено в работе,⁹⁵ однако попытки найти корреляцию между λ_{max} в



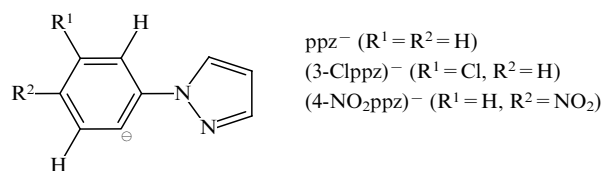
электронных спектрах поглощения этих соединений и их потенциалами окисления также не увенчались успехом. Таким образом, упрощенная картина «локализации электронных изменений» в спектроскопических и электрохимических переходах («на металле» или «на лиганде»), широко используемая для соединений переходных металлов, не всегда дает удовлетворительное описание, особенно в случае систем, содержащих ортометаллированные лиганды, где связи металл–лиганд имеют существенно ковалентный характер.

Методом ЦВА на Pt-электроде изучены⁹⁶ редокс-свойства (2-арилазо)пиридиновых комплексов Rh(III) $[\text{RhX}_2(\text{LL})_2]\text{ClO}_4$ следующей структуры:



Исследования были проведены в широком диапазоне потенциалов от 2.0 до –1.5 В. Наблюдались три катодных волны, однако продукты восстановления нестабильны и не были выделены в чистом виде. Спектры ЭПР продуктов электролиза при пониженной температуре (–13°C) показали, что неспаренный электрон в продуктах восстановления $[\text{RhCl}_2(\text{LL})_2]$ и $[\text{RhCl}_2(\text{LL})_2]^-$ локализован на орбиталях с преобладающим лигандным характером, т.е. восстановление проходит «по азогруппе».

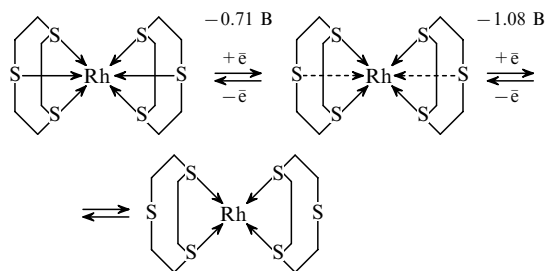
Электрохимическое поведение смешанно-лигандных комплексов Rh(III), содержащих нейтральные пиридиновые (bpy) и хинолиновые (biq), а также анионные, замещенные в бензольном кольце 1-фенилпиразольные лиганды, рассмотрено в работе.⁹⁷



Результаты во многом схожи с наблюдавшимися для других циклометаллированных комплексов Rh(III) (см.^{88,92}): восстановление идет в первую очередь по бру-лиганду, а окисление необратимо и относится к процессам, «локализованным на металле».

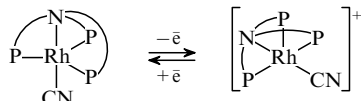
Циклическая вольтамперометрия на Pt-электроде гомолептического гексацикоординированного комплекса $[\text{Rh}(\text{LLL})_2](\text{PF}_6)_3$ (LLL – 1,4,7-тритаициклононан) указывает

на протекание двух химически обратимых восстановительных процессов, которые соответствуют редокс-переходам Rh(III/II), Rh(II/I). Схематически катодные реакции можно представить следующим образом:⁹⁸



19-Электронные комплексы $[\text{Rh}(\text{LLL})_2]^{2+}$ менее стабильны, чем соответствующие комплексы $[\text{Pd}(\text{LLL})_2]^{3+}$, также имеющие d^7 -конфигурацию центрального атома. Это связано с меньшим формальным зарядом на атоме Rh. В комплексе Rh(I) металл настолько богат электронами, что координационно связан только с четырьмя, а не с шестью атомами серы. Катион $[\text{Rh}(\text{LL})_2]^+$ является очень сильным восстановителем.

В работе⁹³ проведен сравнительный анализ редокс-свойств 18-электронных пятикоординационных тригонально-бипирамидальных комплексов Rh(I), содержащих σ -цианидные и σ -ацетиленидные лиганды: $[(\text{LLLL})\text{Rh}(\text{CN})]$ и $[(\text{LLLL})\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})]$ (где LLLL – $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$; $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$). Оказалось, что электрохимическое поведение этих комплексов отличается мало. Цианидным и ацетиленидным лигандам свойственно π - и σ -связывание с атомом переходного металла. В результате одноэлектронного окисления указанных комплексов образуется стабильный парамагнитный комплекс Rh(II), имеющий структуру квадратной пирамиды, например,



Дальнейшее окисление комплекса Rh(II) приводит к нестабильным частицам Rh(III), которые быстро разлагаются с образованием дицианидных комплексов:

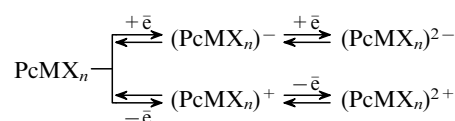


Не зная структуры интермедиатов, трудно объяснить путь образования конечного дицианидного комплекса. Наиболее вероятным представляется первоначальная димеризация с образованием мостикового тетракатина $[(\text{LLLL})\text{Rh}(\mu\text{-CN})_2\text{Rh}(\text{LLLL})]^{4+}$ и последующее его разложение. Дикатионные ацетиленидные комплексы Rh(III) по сравнению с цианидными более стабильны. Как и ожидалось, ацетиленидные лиганды оказались, хотя и не намного, но лучшими донорами, чем цианид-ионы.

Терминальные ацетиленовые комплексы Rh(II) и Rh(III) были получены⁹⁴ с помощью электролиза при контролируемом потенциале окислением нейтральных комплексов Rh(I) $[(\text{LLLL})\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CR})]$ где R = Ph, COOEt, CHO. Сравнение частот валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи в серии $[(\text{LLLL})\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CR})]^{n+}$ ($n = 0 \div 2$) или редокс-потенциалов в ряду $[(\text{LLLL})\text{RhX}]$ (X = Cl, H, $\text{C}\equiv\text{CR}$, CN, CO) свидетельствует о довольно значительном взаимодействии между d - π -орбиталью металла и π^* -орбиталью ацетиленида. Такое взаимодействие отражается на свойствах связи углерод-металл в комплексах Rh(I) и Rh(II). При переходе от лигандов, не обладающих π -акцепторными свойствами (H, Cl), к сильным π -акцепторам потенциал E^0 редокс-пары Rh(I)/Rh(II) увеличивается в следующем ряду: $\text{Cl} > \text{H} > \text{C}\equiv\text{CR} > \text{CN} > \text{CO}$. σ -Ацетиленидные соединения

лежат посередине между гидридными и цианидными комплексами, причем E^0 зависит от электронных свойств заместителя у тройной $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи.

Изучение электрохимических свойств порфиринов⁹⁹ позволило вывести ряд эмпирических правил, используя которые, можно определить направление редокс-процесса. Согласно одному из них, электронные изменения затрагивают лигандное окружение, если при электровосстановлении разность $E_{1/2}$ металлопорфирина и $E_{1/2}$ свободного порфирина отрицательна. Этот вывод сделан на основании предположения, что металл оказывает положительный индуктивный эффект, и, следовательно, смещает σ -электронную плотность ближе к лиганду. Подобный подход был использован при электрохимическом исследовании тетра-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)-додекахлорфталацианиновых комплексов различных металлов, в том числе Rh и Ru (см.¹⁰⁰). Процессы окисления и восстановления можно описать следующей схемой:



Pc – фталоцианин, X – аксиальный лиганд

Показано, что комплексы Mg, Zn, Cu, Ni окисляются и восстанавливаются с участием лиганда, а комплексы Rh, Ru, Os, Co, Pd и Pt окисляются «по лиганду», а восстановление происходит с участием иона металла.

3. Полиядерные комплексы Ru и Rh

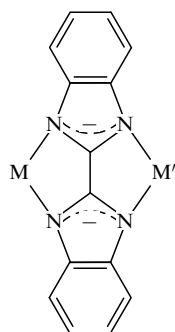
Редокс-химия полиметаллических комплексов, содержащих различные мостиковые лиганды, представляет особый интерес. Многие природные соединения содержат подобные фрагменты. Варьируя структуру мостикового лиганда, можно изменять степень взаимодействия металл-металл, а также скорость внутрисферного переноса электрона. Известны комплексы с металлами в одинаковом валентном состоянии, а также смешанно-валентные биметаллические комплексы. Несмотря на то, что исследование электрохимических свойств гомо- и гетероядерных полиметаллических комплексов с органическими лигандами начато относительно недавно, уже получено много интересных данных, существенно расширяющих наши представления об их строении и свойствах. Ключевым компонентом в таких системах является мостиковый лиганд, так как многие свойства комплексов зависят от размеров, формы и электронной природы мостика; в некоторых случаях мостик непосредственно участвует в электрохимических и фотохимических процессах.

Исследована¹⁰¹ серия 2,2'-добензимидазолильных (biBzIm) мостиковых гомо- и гетероядерных комплексов $[(\text{bpy})_2\text{M}(\text{biBzIm})\text{M}'(\text{bpy})_2]^{n+}$ ($n = 2 \div 4$; M = Ru, Os; M' = Ru) и их фрагментов – моноядерных комплексов $[\text{M}(\text{bpy})_2(\text{biBzImH}_2)]^{2+}$, $[\text{M}(\text{bpy})_2(\text{biBzIm})]$ и $[\text{M}'(\text{bpy})_3]^{2+}$. 2,2'-Добензимидазолильный мостиковый лиганд структурно близок к 2,2'-бипиримидильному (bpm). Расстояние между металлическими центрами в этих двух комплексах фактически одинаково, однако заряды лигандов различны: biBzIm имеет заряд 2-, а bpm – нейтрален. Все исследованные биядерные бис-имидазолильные комплексы (за исключением рутений-никелевого) при окислении дают две одноэлектронные обратимые волны, а комплекс, содержащий Ru и Ni, – одну, соответствующую переходу Ru(II)/Ru(III). Потенциалы двух волн окисления гетероядерных комплексов [Ru,Os] и [Ru,Co] сравнивали с потенциалами соответствующих моноядерных комплексов $[\text{M}(\text{bpy})_3]^{2+}$, что позволило приписать первый электродный процесс (при более низком потенциале) переходу

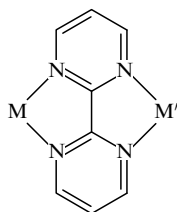
Таблица 4. Данные по электрохимическому восстановлению моноядерных комплексов родия

Комплекс	— E, В	ECLS	Условия	Ссылки
[Rh(phpy) ₂ (bpy)] ⁺	1.84 2.49 2.76	bpy	Pt, DMF, Et ₄ NOH, Ag/AgNO ₃	87, 89
[Rh(phpy) ₂ (phen)] ⁺	1.43 2.12 2.42	phen	Pt, DMF, Et ₄ NOH, Ag/AgNO ₃	87
[Rh(phpy) ₂ (bic)] ⁺	1.00 1.60 2.40	bic	Pt, DMF, Et ₄ NOH, Ag/AgNO ₃	87
[RhCl ₂ (pap) ₂]ClO ₄ · H ₂ O	0.02 0.34 1.05	pap	Pt, MeCN, Et ₄ NOH, н.к.э.	96
[RhCl ₂ (tap) ₂]ClO ₄ · H ₂ O	0.03 0.24 1.36	tap	Pt, MeCN, Et ₄ NOH, н.к.э.	96
[Rh(bpb)Me] · H ₂ O	2.16	Rh ^{III/II}	CY, MeCN, Bu ₄ NBF ₄ , Fc ^{+/0}	95
[Rh(bpb)Et] · H ₂ O	2.20		CY, MeCN, Bu ₄ NBF ₄ , Fc ^{+/0}	95
[Rh(bpb)Cl ₂] [–]	1.98		CY, MeCN, Bu ₄ NBF ₄ , Fc ^{+/0}	95
[Rh(bpb)(Py)] ⁺	1.70	Rh ^{III/II}	CY, MeCN, Bu ₄ NBF ₄ , Fc ^{+/0}	95
[Rh(bpb)(Ph ₃ P)] ⁺	1.30		CY, MeCN, Bu ₄ NBF ₄ , Fc ^{+/0}	95
[Rh(bpc)Me] · H ₂ O	2.15		CY, MeCN, Bu ₄ NBF ₄ , Fc ^{+/0}	95
[Rh(bpc)Cl ₂] [–]	1.51	Rh ^{III/II}	CY, MeCN, Bu ₄ NBF ₄ , Fc ^{+/0}	95
[Rh(bpc)(CN) ₂] [–]	2.33		CY, MeCN, Bu ₄ NBF ₄ , Fc ^{+/0}	95
[Rh(ppz) ₂ (bpy)] ⁺	1.46 2.09	bpy	Pt, DMF, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	88
[Rh(3-Clppz) ₂ (bpy)] ⁺	1.42 2.02	Rh ^{III/II}	Pt, DMF, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	88
[Rh(4-NO ₂ ppz) ₂ (bpy)] ⁺	1.16 1.50		Pt, DMF, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	88
[Rh(ppz) ₂ (biq)] ⁺	1.02 1.64	biq	Pt, DMF, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	88
[Rh(4-NO ₂ ppz) ₂ (biq)] ⁺	0.92 1.18 1.33 1.72	biq ppz	Pt, DMF, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	88
[Rh(cod)(bpym)] ⁺	0.83 0.90	bpym	Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	86
[Rh(nbd)(bpym)] ⁺	0.83 0.91	Rh ^{III/II}	Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	86
Rh(Me ₂ dtc) ₃	2.02		Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgCl	133
Rh(Et ₂ dtc) ₃	1.90 2.11		Hg, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgCl	133
Rh(Pr ₂ dtc) ₃	1.97 2.23	Rh ^{III/II}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgCl	133
Rh(Et ₂ dsc) ₃	2.10 2.13		Hg, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgCl	133
	1.99		Pt, CH ₂ Cl ₂ , Bu ₄ NClO ₄ , Ag/AgCl	133

Os(II)/Os(III) и Co(II)/Co(III), а второй — Ru(II)/Ru(III). Сравнивая потенциалы окисления биядерных и моноядерных комплексов [M(bpy)₂(biBzImH₂)]²⁺ можно видеть, что первые потенциалы окисления биядерных комплексов [(bpy)₂M(biBzIm)M'(bpy)₂]ⁿ⁺ на 0.3 В ниже, чем потенциалы

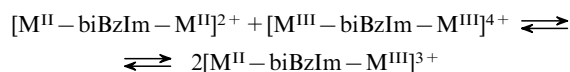


M(biBzIm)M'



M(bpm)M'

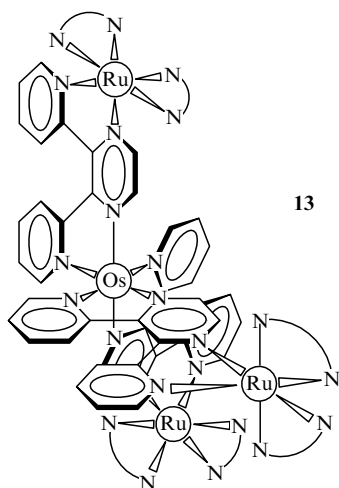
соответствующих моноядерных комплексов. Отсюда был сделан вывод¹⁰¹ об электронодонорных свойствах, проявляемых biBzIm в биядерных комплексах. Напротив, первый потенциал окисления биядерного комплекса [(bpy)₂Ru(bpm)Ru(bpy)₂]⁴⁺ на 0.4 В выше, чем у соответствующего моноядерного комплекса, что свидетельствует об электроноакцепторном характере bpm-мостика. Потенциал редокс-перехода Ru(II)/Ru(III) в биядерных комплексах зависел только от заряда второго иона металла. Это позволило сделать вывод, что электронная делокализация через мостик biBzIm относительно мала и важным потенциалопределяющим фактором становятся электростатические взаимодействия. Зная разность потенциалов между различными редокс-парами, можно рассчитать константу компрпорционирования ($K_{\text{ком}}$)



Например,¹⁰¹ для M = Ru(bpy)₂ $K_{\text{ком}} = 8.2 \cdot 10^4$.

Интересным азотсодержащим мостиковым лигандом является 2,3-бис-(2-пиридил)пиазин (dpp). Комплекс $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$ имеет большое практическое значение,¹⁰² так как способен образовывать полиметаллические цепочки, что позволяет получить новый класс многоядерных комплексов, способных накапливать солнечную энергию. Сила электронного взаимодействия между атомами металла в основном состоянии для би- и полиметаллических комплексов зависит от расстояния между атомами металла и от степени сопряжения в π -системе мостикового лиганда. Передачу влияния вдоль мостика можно оценить, сравнивая E^{Ox} комплексов типа $[(\text{LL})_2\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-L})]^{2+}$ (LL – bpy или phen, $\mu\text{-L}$ – dpp, dpq, bpm – мостиковый лиганд) с первым потенциалом окисления соответствующих комплексов $[(\text{LL})_2\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-L})]^{4+}$. Небольшая разница в потенциалах окисления моно- и биметаллических комплексов (например, $\Delta E = 10$ мВ) говорит о незначительном изменении энергии t_{2g} -орбиталей, а значит, и о слабом взаимодействии между двумя металлическими центрами в биметаллическом комплексе. Если бы взаимодействие было сильнее, то биметаллический комплекс окислялся при более положительных потенциалах, и тогда ΔE могло бы достигать значений в несколько сотен милливольт.

Методом ЦВА исследовались редокс-свойства гетеротетраметаллического комплекса $\text{Os}[\mu\text{-(2,3-dpp)Ru}(\text{bpy})_2]_3^{8+}$ (**13**) (см.¹⁰³), его гомометаллического аналога $\text{Ru}[\mu\text{-(2,3-dpp)Ru}(\text{bpy})_2]_3^{8+}$ (**14**) (см.¹⁰²), а также моноядерных комплексов $[\text{Ru}(2,3\text{-dpp})(\text{bpy})_2]^{2+}$ (**15**) (см.^{104, 105}), $[\text{Os}(2,3\text{-dpp})_3]^{2+}$ (**16**) (см.¹⁰⁵). При электрохимическом окислении моноядерных

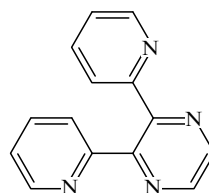


13

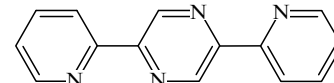
комплексов наблюдали одну одноэлектронную обратимую волну, приписанную окислению металла. Гомотетраметаллический комплекс **14** окисляется, давая трехэлектронную волну, соответствующую окислению периферических атомов Ru. Окисление по центральному атому Ru не наблюдается, так как он связан с тремя сильными π -акцепторными dpp-мостиковыми лигандами. При окислении соединения **13** наблюдается одноэлектронная обратимая волна, за которой следует трехэлектронная квазиобратимая волна. Первый анодный процесс был приписан окислению атома Os, а второй – окислению трех атомов Ru. При восстановлении соединений **13**, **14**, **16** наблюдали три одноэлектронные волны, связанные с восстановлением трех dpp-лигандов (так как они восстанавливаются гораздо легче, чем bpy). Замечено,^{102, 103} что мостиковые лиганды, как правило, восстанавливаются примерно на 0.4 В легче, чем сходные по структуре концевые лиганды. Несколько плохо выраженных волн, наблюдавшихся при потенциалах, более отрицательных, чем -1.35 В, соответствуют, вероятно, дальнейшему восстановлению dpp- и одноэлектронному восстановлению bpy-лигандов. Последовательность восстановления лигандов в комплексе **15** аналогична: dpp, затем

bpy. Основываясь на обратимости всех трех волн восстановления тетраметаллических комплексов можно предположить, что эти системы в основном состоянии могут служить многоэлектронными окисляющими агентами.

Как показало исследование¹⁰⁶ моно- и биядерных комплексов $\text{Ru}(\text{II})$ – $[\text{Ru}(\text{L})(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ и $(\mu\text{-L})[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_2$, содержащих в качестве мостиковых лигандов 2,3- и 2,5-изомеры бис-(2-пиридил)пиазина (dpp), взаимодействие между металлическими центрами зависит не только от структуры мостика, но и от природы связанных с металлом лигандов.



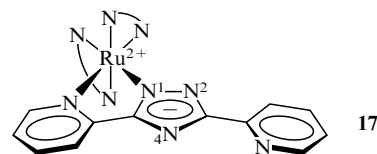
2,3-dpp



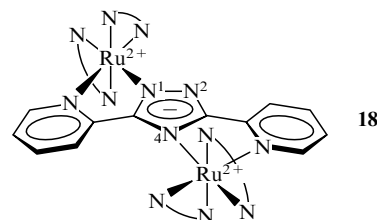
2,5-dpp

Моно- и биметаллические комплексы окислялись в одну необратимую волну при потенциале около 2.0 В. Так как волны окисления наблюдались только для комплексов, но не для свободных лигандов, то они, по-видимому, соответствуют окислению иона металла. Высокие положительные потенциалы окисления хорошо согласуются с электроноакцепторным характером СО-лигандов. Потенциалы окисления моно- и биметаллических комплексов близки, откуда можно заключить, что связь между двумя металлическими центрами очень слабая. Это объясняется сильным мезомерным эффектом СО-лигандов. Первая волна восстановления для всех соединений данной серии обратима и соответствует восстановлению ароматического лиганда – dpp. Ее потенциал уменьшается в ряду: свободный лиганд, моноядерный комплекс, биядерный комплекс. Это связано с тем, что электронная плотность на лигандах понижается при координации с электронодефицитным атомом Ru. Наблюдалась хорошая линейная корреляция между потенциалами восстановления и энергиями полос MLCT в электронных спектрах (см. гл. II. 5).

Изучено^{1, 107, 108} электрохимическое поведение на стеклоуглеродном электроде полипиридиновых бис-гетеролептических комплексов: моноядерного $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpt})]^+$ (**17**) и биядерного $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]_2(\text{bpt})^+$ (**18**) (bpt – анион 3,5-бис-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазола).



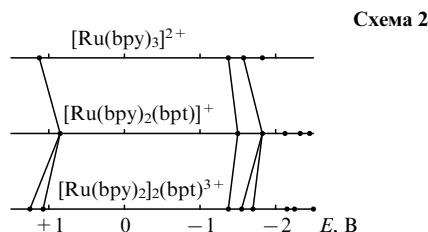
17



18

Анион bpt^- особенно интересен потому, что в отличие от большинства других полипиридиновых мостиков он несет отрицательный заряд и обладает высокой σ -донорной и низкой π -акцепторной способностью. Редокс-потенциалы измерялись с использованием дифференциально-импульсной полярографии. Моноядерный комплекс **17** дает одну волну окисления¹⁰⁷ и пять волн восстановления.^{1, 108} Биядерный комплекс **18** окисляется в две стадии,¹⁰⁷ а при

восстановлении дает шесть волн, первая из которых – двухэлектронная.¹⁰⁸ Протонированный анион bpt^- ($Hbpt$) при потенциалах до -2.8 В не восстанавливается. На схеме 2 показано изменение E^{Red} и E^{Ox} при переходе от $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ к $[Ru(bpy)_2(bpt)]^+$ и затем к биядерному комплексу.



Из анализа приведенной схемы 2, в частности, следует, что благодаря неэквивалентности расположения двух фрагментов $[Ru(bpy)_2]^{2+}$ относительно мостика получают две хорошо разделенные волны окисления биядерного комплекса, разность потенциалов между которыми составляет 0.32 В. Это позволяет вычислить константу компрорпорционирования, пользуясь уравнением $RT \ln K_{ком} = F(\Delta E)$.



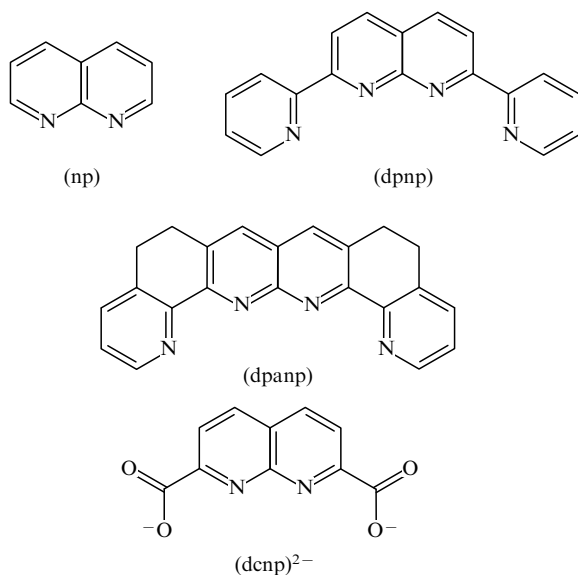
Полученное значение $K_{ком} = 2.4 \cdot 10^5$ свидетельствует о довольно сильном взаимодействии между металлическими центрами.

Первый и второй потенциалы восстановления $[Ru(bpy)_2bpt]^+$ хорошо коррелируют с соответствующими потенциалами восстановления $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ и, следовательно, могут быть приписаны восстановлению координированных bpy -лигандов.

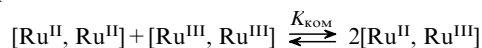
Расщепление волн при переходе от моноядерного к биядерному соединению при восстановлении значительно меньше расщепления, наблюдаемого при окислении, потому что два центра, участвующие в восстановлении (лиганды) более разделены, чем два центра, затрагиваемые при окислении.

На основании подробного анализа полученных электрохимических данных был сделан вывод,¹⁰⁷ что в образовании π -НСМО комплекса мостиковый bpt^- -лиганд практически не участвует.

Существует ряд биядерных комплексов Cu, Ni, Rh и Ru, в которых в качестве мостикового лиганда выступает 1,8-нафтиридин (np) и его производные.^{109, 110}



Эти комплексы примечательны тем, что малое расстояние между двумя ядрами металла приводит к синергическим эффектам,^{111, 112} особенно в гомогенном катализе.^{113, 114} Для комплексов Rh окисление протекает с участием орбиталей, локализованных на металлических центрах, а восстановление идет по лиганду. Интересно отметить, что переход $2Ru(III)/Ru(III)$, $Ru(II)$ в комплексе $[Ru_2(OAc)_3(dcpn)]$ происходит очень легко (0.33 В), в то же время переход $Ru(III)Ru(II)/2Ru(II)$ осуществить довольно трудно (-1.11 В), что свидетельствует о большой устойчивости системы типа $[Ru^{III}, Ru^{II}]$. Стабильность комплекса $[Ru^{III}, Ru^{II}]$ можно оценить с помощью константы компрорпорционирования



$$\lg K_{ком} = \frac{F}{RT}(E_2^0 - E_1^0),$$

где E_2^0 и E_1^0 – потенциалы редокс-переходов $2Ru(III)/Ru(III)$, $Ru(II)$ и $Ru(III)$, $Ru(II)/2Ru(II)$.

Для комплекса $[Ru_2(OAc)_3(dcpn)]$ $K_{ком} = 2.5 \cdot 10^{24}$ (см.¹¹⁰), это один из самых устойчивых смешанно-валентных комплексов. Для аналогичного комплекса, содержащего хлоридные лиганды вместо ацетатных, $K_{ком} = 3.5 \cdot 10^{23}$ (см.¹¹⁵). Для сравнения укажем, что, например, для биметаллических комплексов Ru, содержащих мостиковые бидентатные лиганды – 2,3-dpp и 2,3-бис-(2-пиридил)хиноксалин (2,3-dpq) – константа компрорпорционирования имеет порядок 10^3 . Эта величина является наиболее типичной для подобных систем.¹¹⁶

Из электрохимических данных¹¹⁰ также следует, что взаимодействие между атомами металла в изовалентном комплексе $[Ru^{II}, Ru^{II}]$, содержащем dpp- и dpq-лиганды, мало. Приведенные данные свидетельствуют о важной роли ароматических мостиковых лигандов в перераспределении электронов между двумя металлическими центрами.

Необратимая волна восстановления комплекса $[Ru_2(OAc)_3(dcpn)]^-$ (формально соответствующая переходу $2Ru(II)/Ru(II)Ru(I)$) наблюдается при очень высоких катодных потенциалах и ее связывают¹¹⁰ с переносом электрона на орбиталь, локализованную на лиганде $(dcpn)^{2-}$.

Зависимость распределения электронной плотности между металлом и лигандами от введения второго заместителя в молекулу изучена на примере диеновых комплексов родия, содержащих биимидинозные лиганды.⁸⁶ Составление спектральных и электрохимических свойств моно- и биядерных комплексов $[Rh(nbd)(bpy)]^+$, $[Rh(cod)(bpy)]^+$, $[Rh(nbd)_2(bpy)]^{2+}$, $[Rh(cod)_2(bpy)]^{2+}$ (где nbd – норборнадиен, cod – 1,5-циклооктадиен) показало,⁸⁶ что во всех случаях низшее возбужденное состояние соответствует MLCT-переходу ($Rh \rightarrow bpy$), а восстановление в первую очередь протекает с участием bpy -лиганда. Энергетические уровни, участвующие в MLCT-переходе, а также связанные с одноэлектронным окислением и восстановлением для моно- и биядерных комплексов, очень близки.

Однако для моноядерного комплекса наблюдается люминесценция, а для биядерного – нет. Причиной этого, по-видимому, является взаимодействие двух металлических центров. Отметим, что для $[Rh(cod)_2(bpy)]^{2+}$ потенциалы первой и второй волн восстановления примерно равны потенциалу восстановления моноядерного комплекса (см. табл. 4, 6), это свидетельствует о том, что введение второго атома Rh не вызывает значительного изменения π^* -уровня (b_1) мостикового биимидинозного лиганда. Окисление ($E_{1/2} = 1.0$ В) биядерных комплексов происходит несколько труднее, чем моноядерных, что вполне согласуется с требованиями электростатики. Потенциал второй волны окисления биядерного комплекса Rh на 0.42 В более положителен, чем первой. Для полиядерных комплексов $Ru(II)$ величину $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^2 - E_{1/2}^1$ можно рассматривать как количественную

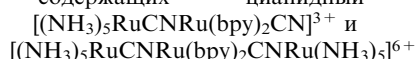
меру взаимодействия между двумя металлическими центрами.¹¹⁷ Используя аналогичный тест, можно заключить, что взаимодействие двух атомов Rh(I) в молекуле $[\text{Rh}(\text{cod})]_2(\text{bpyr})^{2+}$ весьма существенно.

Для исследования характера связывания в циан-мостиковых комплексах Rh и Ru общей формулы $\text{M}^1-\text{CN}\rightarrow(\text{M}^2)^+$ (где M^1 и(или) $\text{M}^2=(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$, $(\eta^6\text{-Ph})\text{Ru}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$) были изучены процессы их окисления и восстановления, а также соответствующие характеристики их моноядерных фрагментов.¹¹⁸ Восстановление для всех комплексов протекает в первую очередь по «катионному» фрагменту $(\text{M}^2)^+$, в результате чего образуется цианид M^1CN , который и восстанавливается на второй стадии:

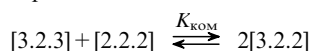


То, что за переносом первого электрона следует химическая стадия расщепления мостика, подтверждается необратимым характером восстановления, а также тем, что потенциал второй стадии восстановления мостикового комплекса, так же как и E^{Red} входящего в его состав цианидного моноядерного комплекса, очень близки. Механизм окисления комплексов этого типа гораздо сложнее. Число электронов, участвующих в окислении, сильно зависит от структуры комплекса. Необратимость всех волн окисления свидетельствует, что происходят быстрые последующие реакции первоначально образующегося катион-радикала. Подробный анализ электрохимических параметров показал, что центры локализации электронных изменений при окислении комплексов могут быть различны, однако ни для одного из исследованных¹¹⁸ комплексов при окислении не происходит расщепления мостика. Это свидетельствует о достаточной прочности связи $\text{N}\rightarrow\text{M}^+$ и делокализации заряда катионного фрагмента по всей цепи $\text{M}^1-\text{C}\equiv\text{N}\rightarrow(\text{M}^2)^+$. Перераспределением заряда можно объяснить и наблюдаемое для комплексов RhCNRu^+ и RhCNRh окисление по «катионному» атому металла, которое, на первый взгляд, кажется маловероятным. Сопоставление спектральных и электрохимических данных показало,¹¹⁸ что для серии соединений, у которых электронные изменения локализованы на одинаковом центре, наблюдаются линейные корреляции между электрохимическими потенциалами и частотой валентных колебаний CN-группы.

Электрохимическое поведение смешанно-валентных комплексов,



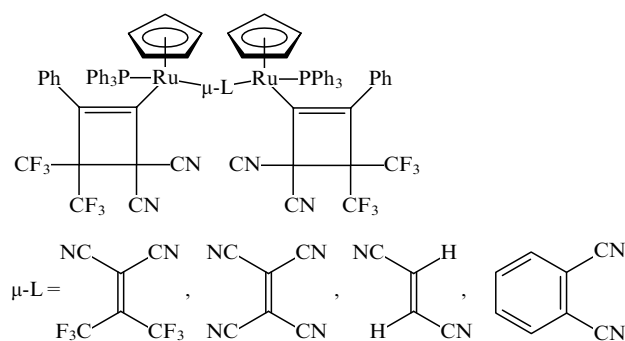
(которые можно обозначить как [3.2] и [3.2.3] в соответствии со степенью окисления атомов Ru), было исследовано³⁴ с использованием методов полярографии, ЦВА и электролиза при контролируемом потенциале. Потенциалы окисления комплексов [3.2] и [3.2.3] близки к соответствующему значению для $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})]^{2+}$, а потенциалы восстановления практически совпадают с катодными потенциалами пентааммиакатных комплексов Ru(III). В случае соединения [3.2] восстановление одноэлектронное и обратимое, в то время как при восстановлении [3.2.3] наблюдались два последовательных одноэлектронных обратимых перехода, которые имеют близкие стандартные потенциалы и приводят к образованию комплексов [3.2.2] и [2.2.2]. Электрохимически определенная константа компротирования для равновесия



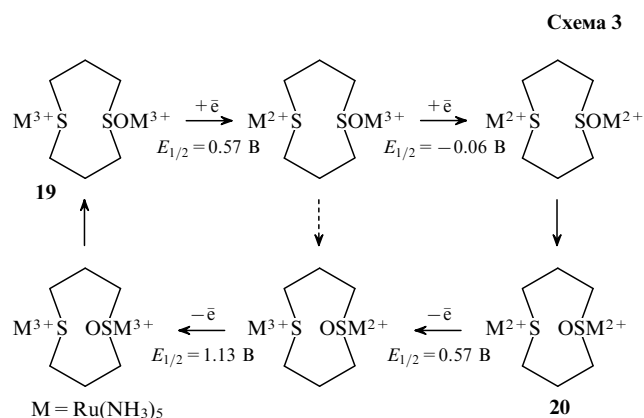
равна 24, откуда следует, что количество комплекса [3.2.2] в наполовину электролизованном растворе [3.2.3] составляет около 70%.

Методом ЦВА изучены и биядерные комплексы, содержащие сложные нитрильные мостики, а также

составляющие их моноядерные фрагменты.¹¹⁹

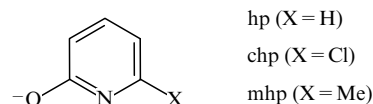


Для биядерного комплекса, в котором мостиком является $(\text{CN})_2\text{C}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$, наблюдались две обратимые одноэлектронные волны окисления, соответствующие переходам Ru(II)/Ru(III). В случае, если два атома Ru связаны через динитрил фталевой кислоты, наблюдается одна двухэлектронная волна окисления. Волны, наблюдаемые при восстановлении биядерных комплексов этого типа, квазиобратимы и соответствуют передаче одного электрона на нитрильный лиганд. Электронный перенос в биядерных комплексах может сопровождаться изомеризацией. Одним из ярких примеров такого процесса могут служить редокс-свойства (1,5-дигиациклооктан-1-оксид)-бис-(пентааммиаката Ru(II)) (**19**) (см.¹²⁰). Электрохимическое поведение этой биядерной системы представлено на схеме 3:



Как видно, существуют два типа смешанно-валентных комплексов, один из которых может быть получен только восстановлением стабильной формы **19**, а другой – только окислением стабильной формы **20**.

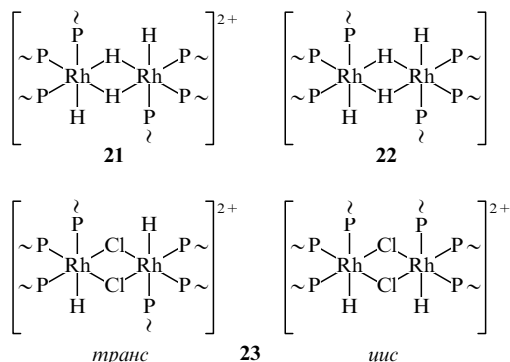
Электрохимическое окисление и восстановление биядерных комплексов Rh, Mn и Co, содержащих метиленовый мостик, рассмотрено в работе.¹²¹ Методами циклической и переменноточковой вольтамперометрии изучено¹²² окисление диродиевых комплексов $\text{Rh}_2(\text{hp})_4$, $\text{Rh}_2(\text{chp})_4$ и $\text{Rh}_2(\text{mhp})_4$, содержащих в качестве лигандов замещенные о-оксипиридилные анионы:



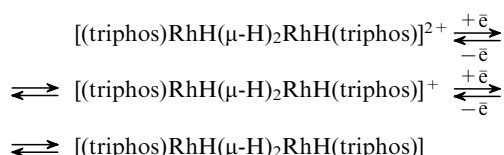
Потенциалы окисления диродиевого фрагмента в таких комплексах зависят не только от природы заместителя в пиридиновых кольцах лигандов, но и от растворителя. Они сдвигаются в более катодную область с увеличением донорной силы растворителя. Найдена¹²⁴ корреляция между потенциалами окисления этих трех комплексов и резонансными параметрами Тафта заместителей в пиридиновом кольце. Продукты одноэлектронного окисления комплек-

сов, содержащих фрагмент $[\text{Rh}_2]^{4+}$, охарактеризованы спектроскопическими методами.

Интересно сравнить электрохимические свойства комплексов, содержащих различные неорганические мостиковые лиганды. Исследован¹²³ процесс электрохимического восстановления биядерных родиевых комплексов, содержащих два гидридных или хлоридных мостика $[(\text{triphos})\text{RhH}(\mu\text{-X})_2\text{RhH}(\text{triphos})]^{n+}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}; n = 2, 0$; $\text{triphos} = \text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$

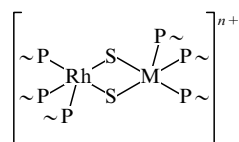


Комплекс **21** на платиновом электроде восстанавливается в две обратимых одноэлектронных стадии:

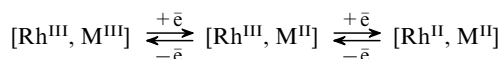


Полная электрохимическая обратимость этих редокс-переходов говорит о том, что в пределах каркаса комплекса не происходит существенной структурной реорганизации. Как и следовало ожидать, потенциалы окисления комплекса **22** совпадают с потенциалами волн восстановления комплекса **21**. Наличие хлоридных мостиков в молекуле резко меняет ее редокс-свойства и обратимый перенос электронов становится невозможным. На циклической вольтамперограмме **23** наблюдается двухэлектронный пик восстановления, а наличие нескольких небольших анодных пиков при обратном сканировании говорит о протекании быстрых реакций фрагментации, сопровождающих электронный переход.

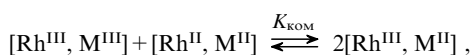
Гомо- и гетеробиядерные комплексы общей формулы $[(\text{triphos})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{M}(\text{triphos})]^{n+}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Co}, n = 2, \text{M} = \text{Pt}, \text{Fe}, n = 1$), содержащие сульфидные мостики, исследованы в работе.¹²⁴



Во всех случаях наблюдались два последовательных катодных процесса, причем частицы, образующиеся на каждой стадии, относительно стабильны:



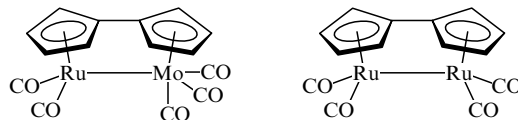
Разность потенциалов редокс-переходов двух стадий позволяет вычислить¹²⁴ константу компрпорционирования:



которая равна $2 \cdot 10^9$ для дигродиевого комплекса, а в случае $\text{M} = \text{Co}$, $K_{\text{ком}} = 3 \cdot 10^{15}$. Координационный полиэдр каждого из атомов металла не меняется, и на последовательных стадиях

восстановления происходит лишь некоторое увеличение расстояния между атомами металлов.¹²⁴

Существует еще один тип биядерных комплексов, которые одновременно содержат и мостиковый лиганд, и прямую связь металл—металл. К такому классу относятся биметаллические фульваленовые комплексы рутения и молибдена.¹²⁵



Эти комплексы окисляются в одну двухэлектронную необратимую стадию. Необратимость волны объясняется реакцией образующегося дикатиона с растворителем. Потенциалы окисления этих и подобных комплексов с другими металлами находились между 1.0 и 1.1 В (относительно нормального водородного электрода) независимо от природы металлов в комплексах. На основании этого был сделан вывод, что электрон снимается с орбитали, локализованной на лиганде. Восстановление комплексов сильно зависит от природы металла. Данные ЦВА и кулонометрии свидетельствуют в пользу *ece*-механизма восстановления (т.е. в пользу чередования стадий: электрохимическая, химическая, электрохимическая).

Можно полагать, что первый электрон, переходя на антисвязывающую орбиталь связи $\text{M}-\text{M}$, понижает ее порядок; при этом сначала образуется анион-радикал, меняется пространственная структура частицы, и она восстанавливается легче, чем исходный комплекс.

Исследовано¹²⁶ электрохимическое поведение

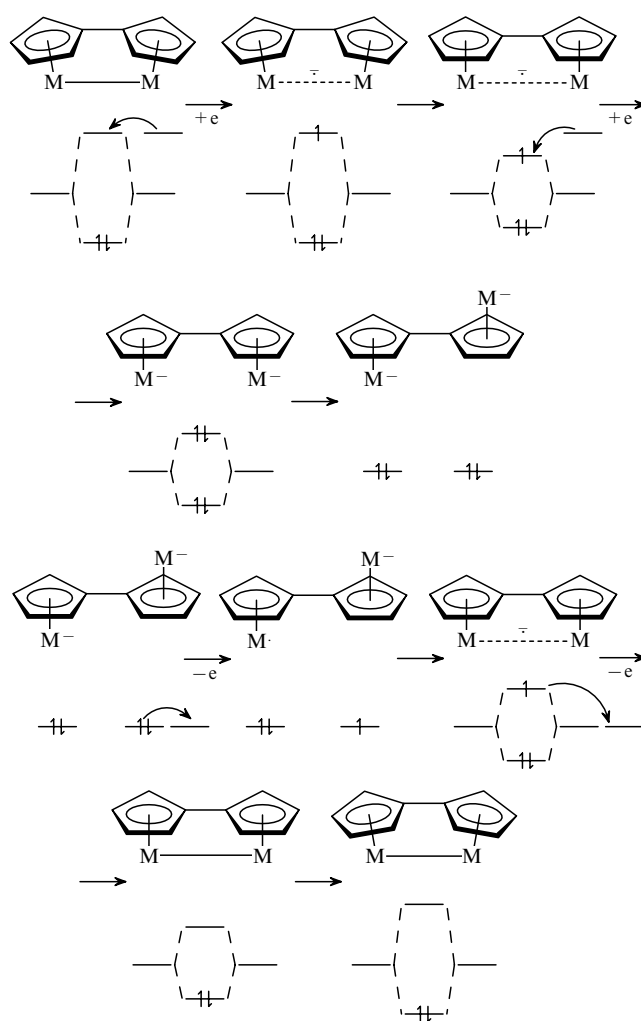
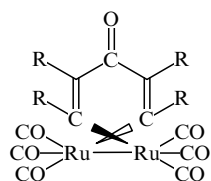


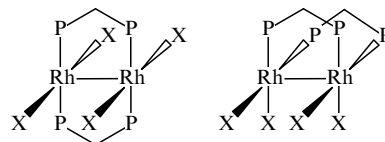
Таблица 5. Данные по электрохимическому окислению биядерных комплексов рутения и родия

Комплекс	E, В	ECLS	Условия	Ссылки
Os[(μ-2,3-dpp)Ru(bpy) ₂] ₃ ⁸⁺	1.25	Os ^{II/III}	Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	103
	1.55	Ru ^{II/III}		
Ru[(μ-2,3-dpp)Ru(bpy) ₂] ₃ ⁸⁺	1.50	Ru ^{II/III}	CY, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	102
[Ru(bpy) ₂] ₂ (bpt) ⁺	1.04	Ru ^{II/III}	CY, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	107, 108
	1.34			
(μ-2,3-dpp)[Ru(CO) ₂ Cl ₂] ₂	2.00	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	106
(μ-2,5-dpp)[Ru(CO) ₂ Cl ₂] ₂	1.92	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	106
(fulv)Ru ₂ (CO) ₄	1.05	Ru ₂ ^{I/II}	Pt, THF, Bu ₄ NBF ₄ , н.в.э.	125
(fulv)RuMo(CO) ₅	1.03	Ru ^{I/II}	Pt, THF, Bu ₄ NBF ₄ , н.в.э.	125
[(bpy) ₂ Ru(BiBzIm)Ru(bpy) ₂] ²⁺	0.77	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	101
	1.06	Ru ^{II/III}		
[(bpy) ₂ Ru(BiBzIm)Os(bpy) ₂] ²⁺	1.01	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	101
	0.39	Os ^{II/III}		
[(bpy) ₂ Ru(BiBzIm)Co(bpy) ₂] ²⁺	1.01	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	101
	0.37	Co ^{II/III}		
[(bpy) ₂ Ru(BiBzIm)Ni(bpy) ₂] ²⁺	0.78	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	101
[(Rh cod) ₂ bpy _m] ²⁺	1.00	Rh ^I , Rh ^{I/II}	Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	86
	1.42	Rh ^{II} , Rh ^{I/II}		
[Ru(phen) ₂] ₂ (dpp) ⁴⁺	1.41	Ru ^{II} , Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	117
[Ru(bpy) ₂] ₂ (dpp) ⁴⁺	1.44	Ru ^{II} , Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	117
	1.65	Ru ^{III} , Ru ^{II/III}		
[(phen) ₂ Ru(dpp)Ru(bpy) ₂] ⁴⁺	1.41	Ru ^{II} , Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	117
	1.61	Ru ^{III} , Ru ^{II/III}		
[Ru(bpy) ₂] ₂ (dpq) ⁴⁺	1.48	Ru ^{II} , Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	117
	1.64	Ru ^{III} , Ru ^{II/III}		
[Ru(phen) ₂] ₂ (dpq) ⁴⁺	1.47	Ru ^{II} , Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	117
	1.62	Ru ^{III} , Ru ^{II/III}		
[(phen) ₂ Ru(dpq)Ru(bpy) ₂] ⁴⁺	1.51	Ru ^{II} , Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	117
	1.69	Ru ^{III} , Ru ^{II/III}		
Ru ₂ (CO) ₆ L	1.24		Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	126
L = [C(Me) = C(Ph)COC(Me) = C(Ph)]	1.38		Pt, CH ₂ Cl ₂ , Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	126
Ru ₂ (CO) ₆ L	1.27		Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	126
L = [C(Ph) = C(Ph)COC(Ph) = C(Ph)]				
Ru ₂ (CO) ₅ (Ph ₃ P)L	1.03		Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	126
L = [C(Ph) = C(Me)COC(Ph) = C(Me)]	1.16		Pt, CH ₂ Cl ₂ , Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	126
Ru ₂ (CO) ₅ (Ph ₃ As)L	1.05		Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	126
L = [C(Ph) = C(Me)COC(Ph) = C(Me)]	1.29		Pt, CH ₂ Cl ₂ , Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	126
Ru ₂ (CO) ₅ (Ph ₃ Sb)L	1.07		Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	126
L = [C(Ph) = C(Me)COC(Ph) = C(Me)]	1.24		Pt, CH ₂ Cl ₂ , Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	126
{[(tpy)ClRu] ₂ (dpp)} ²⁺	0.94	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NPF ₆ , н.к.э.	102
{Ru[(dpp)Ru(dpy) ₂] ₃ } ⁸⁺	1.50	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NPF ₆ , н.к.э.	102
{Ru[(dpp)Ru(phen) ₂] ₃ } ⁸⁺	1.43	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NPF ₆ , н.к.э.	102
{Ru[(dpp)Ru(tpy)Cl] ₃ } ⁵⁺	1.06	Ru ^{II/III}	Pt, MeCN, Bu ₄ NPF ₆ , н.к.э.	102
Rh ₂ (hph) ₄	0.82		Pt, MeCN, Bu ₄ NBF ₄ , Ag, AgCl/Cl ⁻	122
Rh ₂ (chp) ₄	1.43		Pt, MeCN, Bu ₄ NBF ₄ , Ag, AgCl/Cl ⁻	122
Rh ₂ (mhp) ₄	1.16		Pt, MeCN, Bu ₄ NBF ₄ , Ag, AgCl/Cl ⁻	122

«эстакадномостиковых» комплексов Ru, имеющих следующую структуру:



R = Alk, Ph



X = Cl, MeCOO

И анодный, и катодный процессы протекают с участием одного электрона. Присутствие лигандов, имеющих более высокое соотношение σ-донорных и π-акцепторных свойств, чем CO, делает процесс восстановления термодинамически менее выгодным и благоприятствует окислению.

Диродиевые комплексы, содержащие фрагмент [Rh₂]⁴⁺, широко используются в качестве катализаторов.^{111, 112} Исследованы¹²⁷ электрохимические свойства комплексов Rh₂Cl₂(OOCMe)₂(Ph₂PC₆H₄)₂ (дифенилфосфинометан), для которых возможно существование структур двух типов:

Оба комплекса окисляются и восстанавливаются необратимо, причем для обоих E^{Red} и E^{Ox} отличаются очень незначительно. Трудность получения частиц [Rh₂⁵⁺], о чем свидетельствуют потенциалы окисления этих соединений (1.47 и 1.44 В соответственно), по-видимому, обусловлена тем, что дифенилфосфинометановые и хлоридные лиганды достаточно эффективно стабилизируют фрагмент [Rh₂⁴⁺]. Окисление комплекса Rh₂Cl₂(dppm)₂(Ph₂PC₆H₄)₂ происходит гораздо легче (0.86 В отн. Ag/AgCl), чем первых двух. Относительная легкость окислительного перехода Rh₂⁴⁺ → Rh₂⁵⁺ для третьего комплекса позволяет предположить, что [Rh₂Cl₂(dppm)₂(Ph₂PC₆H₄)₂]⁺ можно легко получить химически, что впоследствии и удалось сделать, взяв в качестве окисляющего агента NO⁺ (см.¹²⁷).

Таблица 6. Данные по электрохимическому восстановлению биядерных комплексов рутения и родия

Комплекс	— E, В	ECLS	Условия	Ссылки
Os[(μ-2,3-dpp)Ru(bpy) ₂] ₃ ⁸⁺	0.55 0.65 0.77	dpp	Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	103
Ru[(μ-2,3-dpp)Ru(bpy) ₂] ₃ ⁸⁺	0.56 0.74 0.89	dpp	Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	103
[Ru(bpy) ₂] ₂ (bpt)] ⁺	1.40 1.63 1.67 2.23 2.33 2.74	bpy	CY, MeCN, Bu ₄ NClO ₄ , н.к.э.	108
(μ-2,3-dpp)[Ru(CO) ₂ Cl ₂] ₂	0.62	dpp	Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	106
(μ-2,5-dpp)[Ru(CO) ₂ Cl ₂] ₂	0.38	dpp	Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	106
(fulv)Ru ₂ (CO) ₄	1.65	Ru ^{I/II}	Pt, THF, Bu ₄ NBF ₄ , н.в.э.	125
(fulv)RuMo(CO) ₅	1.25	Ru ^{I/II}	Pt, THF, Bu ₄ NBF ₄ , н.в.э.	125
[(triphos)RhH(μ-H) ₂ HRh(triphos)] ²⁺	0.42 1.19	Rh ^{III} , Rh ^{III/II} Rh ^{III/II} , Rh ^{II}	Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	123
[(triphos)RhH(μ-Cl) ₂ HRh(triphos)] ²⁺	0.84	Rh ^{III/II}	Pt, DMF, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	123
[(triphos)Rh(μ-S) ₂ Rh(triphos)] ²⁺	0.45 1.00	Rh ^{II/I} , Rh ^{II} Rh ^I , Rh ^{II/I}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	123
[(triphos)Rh(μ-S) ₂ Co(triphos)] ²⁺	0.06 0.98	Rh ^{II/I} , Co ^{II} Rh ^I , Co ^{II/I}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	123
[Ru ₂ (OAc) ₃ (dcnp)] ⁺	1.28 0.57 1.21	Ru ^{III/II} , Ru ^{II} Ru ^{II/I} , Ru ^{II} Ru ^I , Ru ^{II/I}	Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	110
[Rh ₂ (OAc) ₄ (MeCN) ₂]	1.00 1.08	Rh ^{III/II} , Rh ^{II} Rh ^{II} , Rh ^{II/I}	Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	110
[Rh ₂ (OAc) ₃ (dpanp)] ⁺	1.33 0.68 1.36	Rh ^{III/II} , Rh ^{II} Rh ^{II} , Rh ^{II/I} Rh ^I , Rh ^{II/I}	Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	110
[Rh ₂ (OAc) ₃ (dcnp)] [−]	0.98 0.95 1.80	Rh ^{III/II} , Rh ^{II} Rh ^{II} , Rh ^{II/I} Rh ^I , Rh ^{II/I}	Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	110
[Ru ₂ (dpnp)(bpy) ₂ Cl ₂] ²⁺	1.34 0.64 0.76 1.35	Ru ^{III} , Ru ^{III/II} Ru ^{III/II} , Ru ^{II} Ru ^{II} , Ru ^{II/I} Ru ^I , Ru ^{II/I}	Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	110
[Ru ₂ (dpnp)(OAc) ₃] ⁺	0.72 0.62 1.37	Ru ^{III/II} , Ru ^{II} Ru ^{II} , Ru ^{II/I} Ru ^I , Ru ^{II/I}	Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	110
[Ru ₂ (dcnp)(OAc) ₃] [−]	0.33 1.11 1.86	Ru ^{III} , Ru ^{III/II} Ru ^{III/II} , Ru ^{II} Ru ^{II} , Ru ^{II/I}	Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	110
{[Rh(cod)] ₂ (bpym)} ²⁺	0.82	bpym	Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	86
{[Ru(phen) ₂] ₂ (dpp)} ⁴⁺	0.78 1.41		Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	117
{[Ru(bpy) ₂] ₂ (dpp)} ⁴⁺	0.64 1.13 1.40		Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	117
[(phen) ₂ Ru(dpp)Ru(bpy) ₂] ⁴⁺	0.60 1.15 1.40		Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	117
{[Ru(bpy) ₂] ₂ (bpq)} ⁴⁺	0.40 1.09 1.40		Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	117
{[Ru(phen) ₂] ₂ (dpq)} ⁴⁺	0.37 1.10		Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	117
[(phen) ₂ Ru(dpq)Ru(bpy) ₂] ⁴⁺	0.36 1.08 1.41		Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	117
Ru ₂ (CO) ₆ L	1.25		Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	126
L = [C(Me) = C(Ph)COC(Me) = C(Ph)]	1.39		Pt, CH ₂ Cl ₂ , Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	126
Ru ₂ (CO) ₆ L	1.12		Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	126
L = [C(Ph) = C(Ph)COC(Ph) = C(Ph)]				
Ru ₂ (CO) ₅ (Ph ₃ P)L	1.45		Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	126
L = [C(Ph) = C(Me)COC(Ph) = C(Me)]	1.57		Pt, CH ₂ Cl ₂ , Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	126
Ru ₂ (CO) ₅ (Ph ₃ As)L	1.36		Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	126
L = [C(Ph) = C(Me)COC(Ph) = C(Me)]	1.51		Pt, CH ₂ Cl ₂ , Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	126

Таблица 6 (окончание)

Комплекс	– E, В	ECLS	Условия	Ссылки
Ru ₂ (CO) ₅ (Ph ₃ Sb)L	1.35		Pt, MeCN, Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	126
L = [C(Ph) = C(Me)COC(Ph) = C(Me)]	1.47		Pt, CH ₂ Cl ₂ , Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	126
[(tpy)ClRu] ₂ (dpp) ²⁺	0.85	dpp	Pt, MeCN, Bu ₄ NPF ₆ , н.к.э.	102
	1.32			
	1.60	tpy		
Ru[(dpp)Ru(bpy) ₂] ₃ ⁸⁺	0.56	dpp	Pt, MeCN, Bu ₄ NPF ₆ , н.к.э.	102
	1.12			
	1.24	bpy		
Ru[(dpp)Ru(tpy)Cl] ₃ ⁵⁺	0.60	dpp	Pt, MeCN, Bu ₄ NPF ₆ , н.к.э.	102
	0.72			
	0.84			
[(triphos)Rh(μ-S) ₂ Rh(triphos)] ²⁺	0.45	Rh ^{II} , Rh ^{III/I}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	124
	1.10	Rh ^I , Rh ^{III/I}		
[(triphos)Rh(μ-S) ₂ Rh(triphos)] ²⁺	0.06	Rh ^{II} , Co ^{III/I}	Pt, CH ₂ Cl ₂ , Et ₄ NClO ₄ , н.к.э.	124
	0.98	Co ^I , Rh ^{III/I}		

Литература

- F. Barigelletti, L. Decola, V. Balzani, J. Reedijk, R. Hage, J.G. Haasnoot, J.G. Vos. *Inorg. Chem.*, **28**, 4344 (1989)
- A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belzer, A. Von Zelewsky. *Coord. Chem. Rev.*, **84**, 85 (1988)
- H.S. Nawla. *Appl. Organomet. Chem.*, **5**, 349 (1991)
- P.A. Cahill. *Mater. Res. Soc. Proc.*, **109**, 319 (1988)
- V. Balzani, F. Bolletta, M. Ciano, M. Maestry. *J. Chem. Educ.*, **60**, 447 (1983)
- D.E. Richardson. *Comments Inorg. Chem.*, **3**, 367 (1985)
- T.A. Albright, J.K. Burdett, M.N. Whanglo. In *Orbital Interactions in Chemistry*. Wiley, New York, 1985
- К.П. Бутин, Т.В. Магдесиева, Р.Д. Рахимов, О.А. Реутов. *Журн. орган. химии*, **23**, 2481 (1987)
- К.П. Бутин, О.А. Реутов. *Металлоорганическая химия*, **1**, 94 (1988)
- К.П. Бутин, В.В. Стрелец, О.А. Реутов. *Металлоорганическая химия*, **3**, 814 (1990)
- R.G. Pearson. *J. Chem. Educ.*, **64**, 561 (1987)
- P.A. Breeze, J.K. Burdett, J.J. Turner. *Inorg. Chem.*, **20**, 3369 (1981)
- N.E. Kime, J.A. Ibers. *Acta Crystallogr.*, **B25**, 168 (1969)
- K.A. Muszkat, J. Schaublin. *Chem. Phys. Lett.*, **13**, 301 (1972)
- R. Hoffman. *Acc. Chem. Res.*, **4**, 1 (1971)
- R. Gleiter. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **13**, 696 (1974)
- A. Paddon-Row. *Acc. Chem. Res.*, **15**, 245 (1982)
- В.Ф. Травень. В кн. *Электронная структура и свойства органических молекул*. Химия, Москва, 1989. С.289
- C. Batich, E. Heilbronner. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 928 (1973)
- I. Nenner, G.F. Schulz. *J. Chem. Phys.*, **62**, 1747 (1975)
- B.P. Kennedy, A.B. Lever. *Can. J. Chem.*, **50**, 3488 (1972)
- F. Barigelletti, S. Grammenudi, A. Von Zelewsky, F. Ebmeyer, L. Decola, F. Vogtle. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4662 (1989)
- A.B. Lever. *J. Chem. Educ.*, **51**, 612 (1974)
- M.B. Robin, P. Day. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **10**, 247 (1967)
- W.H. Morrison, D.N. Hendrickson. *J. Chem. Phys.*, **59**, 380 (1973)
- J.S. Sutton, P.M. Sutton, H. Taube. *Inorg. Chem.*, **18**, 1017 (1979)
- R.J. Crutchley, A.B. Lever. *Inorg. Chem.*, **21**, 2276 (1982)
- J.C. Curtis, B.P. Sullivan, T.J. Meyer. *Inorg. Chem.*, **22**, 224 (1983)
- D.P. Rillema, G. Allen, T.J. Meyer, D. Conrad. *Inorg. Chem.*, **22**, 1617 (1983)
- F. Barigelletti, A. Juris, V. Balzani, P. Belser, A. Von Zelewsky. *Inorg. Chem.*, **26**, 4115 (1987)
- S. Campagna, G. Denti, G. De Rosa, L. Sabatino, M. Ciano, V. Balzani. *Inorg. Chem.*, **28**, 2565 (1989)
- P.J. Steel, E.C. Constable. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1389 (1990)
- Y. Ohsawa, K.W. Hanck, M.K. De Armond. *J. Electroanal. Chem.*, **175**, 229 (1984)
- S. Rottia, C. Paradisi, C.A. Bignozzi. *J. Electroanal. Chem.*, **200**, 105 (1986)
- T. Saji, S. Aoyagui. *J. Electroanal. Chem.*, **58**, 401 (1975)
- T. Saji, S. Aoyagui. *J. Electroanal. Chem.*, **60**, 1 (1975)
- E.S. Dodsworth, A.B. Lever. *Chem. Phys. Lett.*, **119**, 61 (1985)
- T.T.-T. Li, H.Y. Liu, M.J. Weaver. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1233 (1984)
- A. Bettelheim, D. Ozer, R. Harth, R.W. Murray. *J. Electroanal. Chem.*, **246**, 139 (1988)
- H. Sakaguchi, H. Nagamura, T. Nagamura. *Chem. Lett.*, 1715 (1989)
- A.J. Bard, R.E. Hemingway, N.E. Tokel-Tak-Voryan. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6582 (1973)
- A. Juris, S. Campagna, V. Balzani, G. Gremaud, A. Von Zelewsky. *Inorg. Chem.*, **27**, 3652 (1988)
- M.K. De Armond, C.M. Carlin. *Coord. Chem. Rev.*, **36**, 325 (1981)
- R.P. Thummel, F. Lefoulon, S. Chirayil. *Inorg. Chem.*, **26**, 3072 (1987)
- A. Juris, P. Belser, F. Barigelletti, A. Von Zelewsky, V. Balzani. *Inorg. Chem.*, **25**, 256 (1986)
- P. Belser, A. Von Zelewsky. *Helv. chim. acta*, **63**, 1675 (1980)
- A. Juris, F. Barigelletti, V. Balzani, P. Belser, A. Von Zelewsky. *Inorg. Chem.*, **24**, 202 (1985)
- P. Benhard, H. Lehmann, A. Ludi. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1216 (1981)
- P. Belser, A. Von Zelewsky, A. Juris, F. Barigelletti, V. Balzani. *Chem. Phys. Lett.*, **89**, 101 (1982)
- M.A. Haga. *Inorg. chim. acta*, **75**, 29 (1983)
- J.V. Caspar, T.J. Meyer. *Inorg. Chem.*, **22**, 2444 (1983)
- F. Barigelletti, A. Juris, V. Balzani, P. Belser, A. Von Zelewsky. *Phys. Chem.*, **90**, 5790 (1986)
- A. Juris, F. Barigelletti, V. Balzani, P. Belser, A. Von Zelewsky. *Isr. J. Chem.*, **22**, 87 (1982)
- A.A. Vlček. *Coord. Chem. Rev.*, **43**, 39 (1982)
- D.E. Morris, Y. Ohsawa, D.P. Segers, M.K. De Armond, K.W. Hanck. *Inorg. Chem.*, **23**, 3010 (1984)
- P. Ghosh, A. Chakravorty. *Inorg. chim. acta*, **83**, 2242 (1984)
- E.S. Dodsworth, A.B. Lever. *Chem. Phys. Lett.*, **124**, 152 (1986)
- M. Haga, G.P. Sato, T. Matsumura, K. Shimizu. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 371 (1989)
- T. Matsubara, P.C. Ford. *Inorg. Chem.*, **15**, 1107 (1976)
- H.S. Lim, D.J. Barclay, F.C. Anson. *Inorg. Chem.*, **11**, 1460 (1972)
- M.L. Bento, E. Tfouni. *Inorg. Chem.*, **27**, 3410 (1988)
- A. Zanella, P.C. Ford. *Inorg. Chem.*, **14**, 42 (1975)
- K. Rieder, H. Hauser, H. Siegenhaller. *Inorg. Chem.*, **14**, 1902 (1975)
- N.G. Connelly, P.G. Graham, J.B. Sheridan. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1619 (1986)
- M.G. Elliott, S. Zhang, R. Shepherd. *Inorg. Chem.*, **28**, 3036 (1989)
- J.M. Calvert, D.L. Peebles, R.J. Nowak. *Inorg. Chem.*, **24**, 3111 (1985)
- F. Barigelletti, A. Juris, V. Balzani, P. Belser, A. Von Zelewsky. *Phys. Chem.*, **90**, 5790 (1986)
- Y. Hoshino, Y. Yukawa, T. Maruyama, A. Endo, K. Shimizu, G.P. Sato. *Inorg. chim. acta*, **174**, 41 (1990)
- N.G. Connelly, I. Manners. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 283 (1989)
- L.I. Denisovich, M.G. Peterleitner, A.Z. Kreindin. In *Abstr. 9 FECHM Conf. on Organometallic Chemistry*. Heidelberg, 1991. P.92
- J.G. Muller, K.J. Takeuchi, J.J. Grzybowski. *Polyhedron*, **8**, 1391 (1989)

71. S.Goswami, A.P.Chakravarty, A.Chakravorty. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 106 (1982)
72. C.M.Che, W.O.Lee. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 891 (1988)
73. F.P.Guengerich, T.L.Macdonald. *Acc. Chem. Res.*, **17**, 9 (1984)
74. F.A.Cotton, G.Wilkinson. In *Advances in Inorganic Chemistry*. (4-th Edn.). Wiley-Intersci., New York, 1980. P.912
75. S.Bhattacharya, A.Chakravorty, F.A.Cotton, R.Mukherjee, W.Schwotzer. *Inorg. Chem.*, **23**, 1709 (1984)
76. A.M.Bond, M.Khalifa. *Austral. J. Chem.*, **41**, 1389 (1988)
77. A.M.Bond, M.Haga. *Inorg. Chem.*, **25**, 4507 (1986)
78. J.G.Gaudiello, P.G.Bradley, V.A.Norton, W.H.Woodruff, A.J.Bard. *Inorg. Chem.*, **23**, 3 (1984)
79. R.L.Deming, A.L.Allred, A.R.Dahl, A.W.Herlinger, M.D.Kestner. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4132 (1976)
80. F.A.Cotton, G.Wilkinson. In *Advances in Inorganic Chemistry*. (4-th Edn.). Wiley-Intersci., New York, 1980. P.608
81. A.Giraudeau, P.Lemoine, M.Gross, J.Rose, P.Braunstein. *Inorg. chim. acta*, **62**, 117 (1982)
82. Y.Takeuchi, A.Endo, K.Shimizu, G.P.Sato. *J. Electroanal. Chem.*, **185**, 185 (1985)
83. A.M.Bond, R.L.Martin. *Coord. Chem. Rev.*, **54**, 23 (1984)
84. T.P.Smith, D.J.Iverson, A.W.Droege, K.S.Kwan, H.Taube. *Inorg. Chem.*, **26**, 2882 (1987)
85. M.Morita, T.Matsumura, K.Tanaka, Y.Matsuda, Y.Tanaka. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **61**, 2711 (1988)
86. L.De Cola, M.Ciano, F.Barigelletti, M.P.Carcia, L.A.Oro. *Inorg. chim. acta*, **172**, 181 (1990)
87. D.Sandrini, M.Maestri, V.Balzani, U.Maeder, A.Von Zelewsky. *Inorg. Chem.*, **27**, 2640 (1988)
88. M.Maestri, D.Sandrini, V.Balzani, U.Maeder, A.Von Zelewsky. *Inorg. Chem.*, **26**, 1323 (1987)
89. Y.Ohsawa, M.K.De Armond, K.A.King, K.W.Hanck, S.Sprouse, R.J.Watts. *J. Phys. Chem.*, **91**, 1047 (1987)
90. J.E.Anderson, T.P.Gregory. *Abstr. Papers Am. Chem. Soc.*, **199**, 180 (1990)
91. S.Sprouse, K.A.King, P.J.Spellane, R.J.Watts. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6647 (1984)
92. E.S.Dodsworth, A.B.P.Lever, H.J.Morgans. *Abstr. Papers Am. Chem. Soc.*, **195**, 610 (1988)
93. C.Bianchini, M.Peruzzini, M.F.Ottaviani, F.Laschi, F.Zanobini. *Organometallics*, **8**, 893 (1989)
94. C.Bianchini, A.Meli, M.Peruzzini, A.Vacca, F.Laschi, P.Zanella. *Organometallics*, **9**, 360 (1990)
95. S.T.Mak, V.W.W.Yam, C.M.Che, T.C.W.Mak. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2555 (1990)
96. A.K.Deb, S.Goswami. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1635 (1989)
97. D.Sandrini, M.Maestri, M.Ciano, U.Maeder, A.Von Zelewsky. *Helv. chim. acta*, **73**, 1306 (1990)
98. A.J.Blake, M.Schroder, R.O.Gould, T.I.Hyde, A.J.Holder. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1861 (1988)
99. В.Г.Майрановский. В кн. *Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение*. (Под ред. Н.С.Ениколопьяна). Наука, Москва, 1987. С.127
100. К.П.Бутин, Е.П.Милаева, Р.Д.Рахимов, И.Н.Чечулина, Ю.Г.Бундель. *Металлоорганическая химия*, **2**, 1283 (1989)
101. M.Haga, S.Yamabe, T.Matsumura. *Inorg. Chem.*, **26**, 4148 (1987)
102. R.W.Murphy, J.K.Brewer, G.Gettliffe, J.D.Petersen. *Inorg. Chem.*, **28**, 81 (1989)
103. S.Campagna, G.Denti, L.Sabatino, S.Serroni, V.Balzani, M.Ciano. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1500 (1989)
104. Y.Fuchs, T.Dieter, S.Lofers, A.D.Baker, H.D.Gafnoy, R.Morgan, W.Shi, T.C.Strocas. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2691 (1987)
105. J.K.Brewer, R.W.Murphy, R.S.Spurlin, J.D.Petersen. *Inorg. Chem.*, **25**, 882 (1986)
106. S.Campagna, L.Sabatino, G.Denti, G.Derosa, M.Ciano. *Inorg. Chem.*, **28**, 2565 (1989)
107. R.Hage, A.H.Dijkhuis, J.G.Haasnoot, R.Prins, E.B.Buchanan, G.J.Vos. *Inorg. Chem.*, **27**, 2185 (1988)
108. R.Hage, J.G.Haasnoot, D.J.Stufkens, T.L.Snoeck, G.J.Vos, K.J.Reedij. *Inorg. Chem.*, **28**, 1413 (1989)
109. A.L.Balch, R.D.Cooper. *J. Organomet. Chem.*, **169**, 97 (1979)
110. J.P.Collin, A.Jouaiti, J.P.Sauvage, W.C.Kaska, M.A.McLoughlin, N.L.Keder, W.T.Harrison, G.D.Stucky. *Inorg. Chem.*, **29**, 2238 (1990)
111. K.R.Mann, R.A.Bell, H.B.Gray. *Inorg. Chem.*, **18**, 2671 (1979)
112. C.P.Kubiak, C.Woodcock, R.Eisenberg. *Inorg. Chem.*, **21**, 2119 (1982)
113. T.R.Felthouse. *Prog. Inorg. Chem.*, **29**, 73 (1982)
114. N.Petiniot, A.F.Noels, A.J.Anciaux. In *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis. V.3*. (Ed. M.Tsutsui). Plenum, New York, 1978. P.421
115. E.Binarira-Soriaga. *Thesis. University of California*. Santa Barbara, 1985
116. A.W.Wallace, W.R.Murphy, J.D.Petersen. *Inorg. chim. acta*, **166**, 47 (1989)
117. J.D.Petersen. In *Supramolecular Photochemistry*. (Ed. V.Balzani). Reidel, Dordrecht, 1987. P.135
118. К.П.Бутин, Т.В.Магдесиева, Г.А.Пирогова, А.З.Рубежов, А.А.Безрукова, В.С.Хандкарова. *Металлоорганическая химия*, **6**, 335 (1993)
119. M.I.Bruce, T.W.Hambley, M.J.Liddell, A.G.Swincer, E.R.T.Tiekink. *Organometallics*, **9**, 2886 (1990)
120. M.Sano, H.Taube. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2327 (1991)
121. W.E.Geiger, T.Gennett, W.A.Herrmann, W.K.McVicar. *Organometallics*, **6**, 1634 (1987)
122. D.A.Tocher, J.H.Tocher. *Inorg. chim. acta*, **131**, 69 (1987)
123. C.Bianchini, J.A.Ramirez, A.Meli, P.Zanella, A.Vacca, F.Laschi. *Inorg. Chem.*, **27**, 4429 (1988)
124. C.Bianchini, A.Meli, F.Laschi, A.Vacca, P.Zanella. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3913 (1988)
125. R.Moulton, T.W.Weidman, K.P.Vollhardt, A.J.Bard. *Inorg. Chem.*, **25**, 1846 (1986)
126. D.Osella, P.Zanella, R.Gobetto, F.Laschi, M.Botta. *Organometallics*, **7**, 283 (1988)
127. A.F.Cotton, K.R.Danbar, M.G.Verbrugger. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5498 (1987)
128. H.Ishida, K.Fujiki, T.Ohba, K.Ohkubo, K.Tanaka, T.Terada. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2155 (1990)
129. W.Hungleung, Che Chi-Ming. *Inorg. Chem.*, **28**, 4619 (1989)
130. J.L.Campos, W.F.De Giovanni, J.R.Romero. *Synthesis*, 597 (1990)
131. Y.Yamamoto, T.Tanase, T.Date, Y.Kade, K.Kobayashi. *J. Organomet. Chem.*, **386**, 365 (1990)
132. A.Basu, N.Y.Sapre, T.G.Kasar. *Inorg. Chem.*, **27**, 4539 (1988)
133. A.M.Bond, D.R.Mann, R.Colton. *Inorg. Chem.*, **28**, 54 (1989)

REDOX POTENTIALS AND ELECTRONIC STRUCTURE OF RUTHENIUM AND RHODIUM ORGANIC COMPLEXES

T.V.Magdesieva, K.P.Butin

Chemistry Department, M.V.Lomonosov Moscow State University

Leninskie Gory, 119899 Moscow, Russian Federation, fax +7(095)939-0126

The redox properties of mono- and polynuclear complexes of Rh and Ru are examined. The attention is focused on the determination of possible sites of electronic changes during redox transitions. The correlation between electrochemical parameters and electron spectroscopic data is discussed. The wide reference material on the potentials of oxidation and reduction of mono- and polynuclear complexes of Ru and Rh is presented.

Bibliography –133 references

Received January, 4, 1993