

Металлокомплексы с неинноцентными лигандами

К.П.Бутин, Е.К.Белоглазкина, Н.В.Зык

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы, факс (095) 939–0290

Рассмотрены комплексы переходных металлов с так называемыми неинноцентными лигандами, особенность которых состоит в невозможности *a priori* однозначно определить степень окисления центрального атома металла и электронную структуру лиганда. Проанализированы результаты экспериментальных исследований (спектроскопических, электрохимических, дифракционных) комплексов с различными типами неинноцентных лигандов. Особое внимание уделено их строению и окислительно-восстановительным свойствам.
Библиография — 208 ссылок.

Оглавление

I. Введение	585
II. Комплексы с лигандами ряда 1,2-дизамещенных бензолов и этиленов	587
III. Комплексы лигандов, содержащих дииминный фрагмент	599
IV. Птериновые комплексы	602
V. Порфирины, корролы и изокорролы	603
VI. Тетрацианоэтиленовые, тетрацианохинодиметановые и тетраминоэтиленовые комплексы	604
VII. Комплексы с оксидом азота(II)	605
VIII. Заключение	605

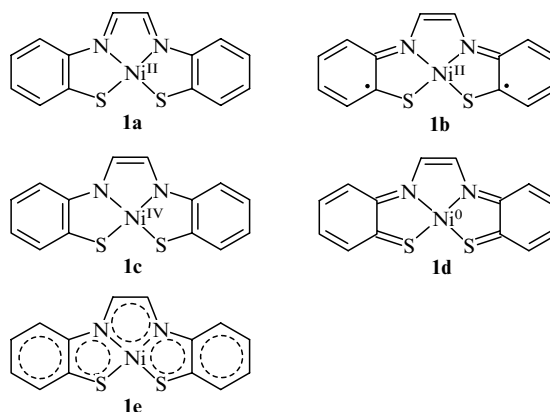
I. Введение

Комплексы переходных металлов с так называемыми неинноцентными лигандами известны в координационной химии с 1960-х гг., когда были синтезированы плоско-квадратные дитиолоновые (ендитиольные) соединения.¹ Однако термин «неинноцентный» широко применяется лишь с 1990-х гг., когда подобные комплексы стали объектом многочисленных исследований. Поскольку в литературе на русском языке термин «неинноцентный» не встречается, необходимо остановиться на его значении и применении.

Английское слово «non-innocent» означает «не являющийся невиновным», «не невинный», «не безвредный», «не девственный». Этот термин обычно применяется в юриспруденции, чтобы различить вердикты «не виновен» и «виновен». В химию он был введен Йоргенсеном в 1966 г. Согласно определению Йоргенсена, «лиганд является инноцентным, если он позволяет точно определить состояние окисления центрального атома металла». В этом определении речь идет

только о лиганде, однако на самом деле инноцентное или неинноцентное поведение относится к комплексу в целом.²

В качестве примера комплекса с неинноцентным лигандом можно привести нейтральный комплекс никеля с глиоксальбис(2-меркаптоанилом) $\text{Ni}(\text{gma})_2$ (**1**) с обширной системой сопряженных π -связей, который можно представить как 16-электронный комплекс Ni^{II} с дииминодитиолатом (**1a**) или ди(иминотиосемихинонотом) (**1b**), либо как 14-электронный комплекс Ni^{IV} (**1c**), либо как 18-электронный комплекс Ni^0 (**1d**).



Следовательно, *a priori* нельзя точно указать ни степень окисления центрального атома металла, ни заряды на донорных атомах лиганда, и часто такие структуры описывают формулами с делокализованными связями (**1e**). Это означает, что комплекс **1** является неинноцентным.³

Лиганд (или лиганды) в составе неинноцентного комплекса нельзя однозначно описать формулой, приемлемой

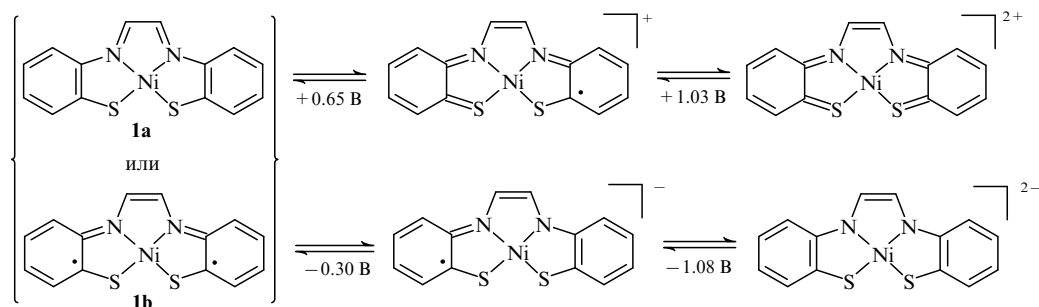
К.П.Бутин. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией теории и механизма органических реакций кафедры органической химии Химического факультета МГУ.

Е.К.Белоглазкина. Кандидат химических наук, доцент той же кафедры. Телефон: (095)939–4020, e-mail: bel@org.chem.msu.su

Н.В.Зык. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией биологически активных органических соединений той же кафедры. Телефон: (095)939–4652, e-mail: zyk@org.chem.msu.ru
Область научных интересов авторов: металлоорганическая электрохимия, координационная химия, комплексы переходных металлов, биоорганическая и бионеорганическая химия.

Дата поступления 16 мая 2004 г.

Схема 1



для свободного лиганда (в приведенном выше примере это формула двухзарядного аниона глиоксальбис(2-тиолато-анила)). Введение металла изменяет лиганд (например, свободный лиганд восстанавливается и окисляется необратимо, а в составе комплекса эти переходы становятся обратимыми). В работе³ мы предложили термин «небезучастный лиганд», который, на наш взгляд, правильно отражает суть проблемы. Особенность комплексов с небезучастными (неинноцентными) лигандами состоит в участии и лиганда, и металла во многих химических и физических процессах, которые ранее по теоретическому формализму приписывались только металлу или только лиганду.

Чтобы привести металл в показанных выше структурах к одному состоянию окисления (Ni^{2+}), необходимо к структуре **1c** добавить два электрона, а от структуры **1d** отнять два электрона. Следовательно, при сохранении двухвалентного никеля структура лиганда **1c** должна реализовываться в виде двухзарядного аниона, а структура **1d** — двухзарядного катиона комплекса **1**. Таким образом, если процессы восстановления (окисления) идут «по лиганду», а не «по металлу», то в разных состояниях комплекса рассматриваемый лиганд может иметь разное строение. Такие лиганды называют «редокс-неинноцентными».

Так, в дитиолоновых комплексах два одноэлектронных процесса окисления и два одноэлектронных процесса восстановления, по-видимому, происходят по лиганду без участия металла, который все время остается двухвалентным (схема 1).³

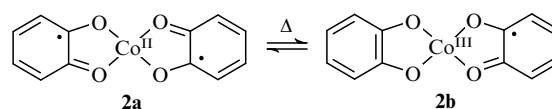
В дитиолоновых комплексах (и многих других подобных) окислительное состояние металла и лиганда также определяется неоднозначно, в результате возникает путаница в интерпретации электрохимических данных (металл или лиганд подвергается окислению и восстановлению) и данных электронной спектроскопии, что привело к проходящей в течение последних десятилетий дискуссии относительно их истинной природы.

С тех пор как впервые были получены и изучены дитиолени и металлдитиолени, найдено множество других примеров комплексов с неинноцентным поведением. Из них наиболее хорошо изучены производные пирокатехина (катехолаты) и другие *орто*-дизамещенные производные бензола (*о*-фенилендиамины, *о*-аминофенолы, *о*-аминотиофенолы и т.п.), относящиеся к тому же структурному типу.

Возникает естественный вопрос: а что же означает термин «неинноцентный»? В настоящее время его иногда (неверно) употребляют просто в том смысле, что лиганд в комплексе редокс-активен; отсюда следует общее выражение «неинноцентный лиганд» в отношении, например, дитиолонов.

Заметим, что для тех комплексов, где граничные орбитали металла и лиганда сильно различаются по энергии, достаточно легко определить, какой фрагмент молекулы участвует в окислении или восстановлении. Например, в $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ (*bipy* — 2,2'-бипиридил) при потенциале +1.26 В окисляется металл; в то же время ряд восстанови-

тельных стадий относится к лиганду, поскольку $d(\pi)$ -орбиталь металла (ВЗМО) и π^* -орбиталь лиганда (НСМО) значительно различаются по энергии.⁴ Напротив, $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{3+}$ вступает в серию реакций восстановления,⁵ интерпретировать которые намного труднее, так как металл- и лиганд-центрированные орбитали, участвующие в окислительно-восстановительных процессах, сравнимы по энергии. В реальности первая стадия восстановления $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{3+}$ протекает по металлу с образованием $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{bipy})_3]^{2+}$, а последующее двухэлектронное восстановление — по π^* -орбитали лиганда с образованием частицы, описываемой как $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{bipy})_2(\text{bipy}^{\cdot-})]^+$ (или как $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{bipy})(\text{bipy}^{\cdot-})_2]^+$). Таким образом, лиганд редокс-активен и в $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, и в $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{bipy})_3]^{2+}$, но термин «неинноцентный» подходит только ко второму комплексу. Более того, сложность с описанием дитиолоновых комплексов возникает не из-за того, что лиганд редокс-активен, а из-за сильного смешивания граничных орбиталей лиганда и металла, так что трудно сделать вывод, каковы состояния окисления металла и лиганда в комплексе. В некоторых случаях металл- и лиганд-центрированные граничные орбитали могут быть настолько близки по энергии, что возникают так называемые «редокс-изомерные» комплексы. Например, Пиерпонт с соавт. описывает⁶ диоксоленовый комплекс кобальта, который существует либо в форме **2a**, либо в форме **2b** в зависимости от температуры образца.



Следовательно, термин «неинноцентный» относится к комбинации металла и лиганда, т.е. к комплексу в целом, а не к отдельно взятому редокс-активному лиганду. Как отмечал Ливер с соавт.,⁷ распределение электронов в координационных соединениях зависит от степени смешивания орбиталей металла и лиганда, которое в свою очередь является функцией энергий, симметрии и перекрывания валентных орбиталей металла и лиганда. При этом возникает проблема, которая обсуждается в литературе уже более 40 лет;^{6,8} какова истинная степень окисления центрального атома металла в этих комплексах и какая электронная структура правильно их описывает?

Говоря о комплексах переходных металлов с неинноцентными лигандами, следует также уточнить понятие степени окисления металла в комплексе. Авторы работы⁹ предлагают различать формальную степень окисления металла в мооядерных координационных соединениях, обычно определяемую как заряд, остающийся на металле после удаления всех лигандов в их электронной конфигурации с завершёнными электронными оболочками, т.е. с неподелёнными парами, и физическую степень окисления, определяемую истинным электронным состоянием металла. Например, в комплексах Fe^{III} железо может быть высоко-, средне- или

низкоспиновым. Электронная конфигурация металла в комплексе может быть определена спектроскопическими методами, поэтому Йоргенсен¹⁰ предложил называть эту степень окисления спектроскопической.

Во многих случаях формальная и физическая степень окисления оказываются одинаковыми (например, в комплексном ионе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ низкоспиновый Co (d^6) имеет и физическую, и формальную степень окисления +3). Но так бывает не всегда. Физическая и формальная степени окисления не совпадают, например, в тех случаях, когда органический радикал с открытой электронной оболочкой координирует ион переходного металла. Например, в О-координированном комплексе железа с феноксильным радикалом формальная степень окисления железа +4. В то же время по данным мёсбауэровской спектроскопии и спектроскопии КР это комплекс с радикальным лигандом, в котором ион железа имеет физическую степень окисления +3 и конфигурацию d^5 : $(\text{Ph}-\text{O}^\bullet)\cdots\text{Fe}^{\text{III}}$ (см.⁹). Понятно, что комплекс, содержащий фрагмент $\text{Ph}-\text{O}-\text{Fe}^{\text{IV}}$, отличен по электронной структуре от комплекса с фрагментом $(\text{Ph}-\text{O}^\bullet)\cdots\text{Fe}^{\text{III}}$ (см.[†]).

Термин «физическая степень окисления» не является общепринятым; более того, термины физическая и формальная степень окисления часто употребляются как синонимы, однако в некоторых областях координационной химии их необходимо четко различать. В частности, термины «инноцентный» и «неинноцентный» по отношению к лиганду имеет смысл использовать только в сочетании с понятием физической степени окисления, подчеркивая, что лиганды не обязательно имеют закрытую электронную оболочку.

К настоящему времени разработаны достаточно четкие критерии отнесения лигандов в неинноцентных комплексах к тому или иному окислительному состоянию. Прежде всего окисление и восстановление легко проследить по структурным изменениям лиганда, в частности по изменению длин связей. Например, для *o*-фенилендиаминовых лигандов¹² длина одинарной связи C—N составляет $\sim 1.46 \text{ \AA}$. В *o*-дииминохинонах обе связи C=N имеют длину $\sim 1.31 \text{ \AA}$, а в *o*-дииминобензосемихинонатовом радикале эти связи имеют промежуточную длину $\sim 1.36 \text{ \AA}$ (подробнее об этих лигандах см. в разделе II.2).

Подобная закономерность установлена для комплексов пирокатехина и *o*-аминофенола,^{13,14} а также *o*-аминотиофенола.¹² Кроме того, в перечисленных соединениях всегда наблюдается вторая структурная особенность: в ароматических лигандах с четным числом электронов, которые могут быть нейтральными, одно- или двухзарядными анионами в зависимости от уровня протонирования, все шесть связей C—C бензольного кольца имеют одинаковую длину, тогда как в шестичленных циклах семихиноната и хинона наблюдается типичный набор из трех альтернирующих связей «короткая—длинная—короткая» и трех расположенных рядом длинных связей.

Для установления распределения электронов в комплексах с неинноцентными лигандами, помимо структурных критериев, широко используются различные спектроскопические методы (электронная, ИК-, мёсбауэровская, рентгеноэлектронная спектроскопия, ЭПР), позволяющие установить наличие радикальных частиц и локализацию спиновой плотности, а также электрохимические и спектроскопические методы.

Как уже было сказано выше, для комплексов с неинноцентными лигандами очень характерно участие в процессах окисления или восстановления лиганда, а не металла (см. подробнее далее). Такой лиганд в окислительно-восстанови-

тельных реакциях может быть своеобразным «электронным буфером»,¹⁵ обратимо принимающим и отдающим электроны, тогда как степень окисления центрального атома металла не изменяется.

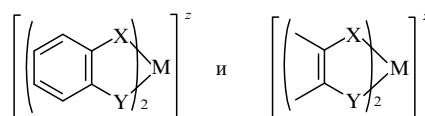
Ниже рассматриваются комплексы с различными типами неинноцентных лигандов. За рамками данного обзора остаются некоторые широко известные комплексы, содержащие лиганд в радикальной форме, например комплексы вердазильного радикала. В подобных комплексах лиганд однозначно описывается как радикал (хотя и делокализованный), и никаких сомнений относительно электронной структуры и степени окисления металла не возникает.

К настоящему времени опубликован целый ряд обзорных статей, посвященных отдельным классам неинноцентных металлокомплексов: с кислородными лигандами на основе пирокатехинов,^{1,16,17} с дитиолоновыми лигандами,¹⁸ с лигандами на основе ароматических диаминов,^{19,20} *n*-хинонов,²¹ корролов²² и др.^{23–25} В данном обзоре рассмотрены результаты изучения комплексов с неинноцентными лигандами за последнее десятилетие, в течение которого термин «non-innocent» прочно вошел в практику. Из ранних работ цитируются лишь наиболее важные.

II. Комплексы с лигандами ряда 1,2-дизамещенных бензолов и этиленов

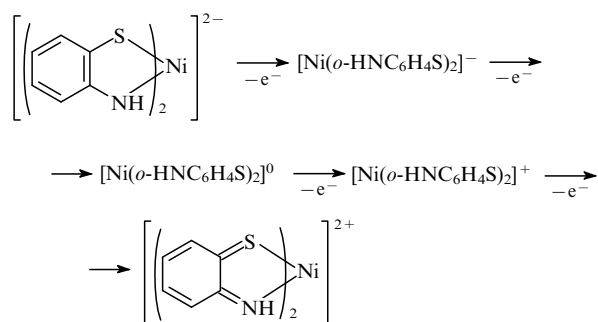
Дитиолены, пирокатехины, *o*-фенилендиамины, *o*-аминофенолы и другие подобные соединения относятся к наиболее давно известному классу неинноцентных лигандов. Дважды депротонированная форма таких лигандов может считаться прототипом неинноцентных лигандов.

Еще в 1960-х гг. Холм с соавт. (см., например,^{26,27}) отмечал, что комплексы структурного типа



X, Y = O, NH, S; M = Ni, Pd, Pt.

легко подвергаются химическим и электрохимическим обратимым реакциям одноэлектронного окисления и восстановления. Точная структура большинства образующихся при окислении и восстановлении промежуточных соединений в ранних работах не установлена, однако для их описания предложены изоэлектронные серии из пяти соединений, причем в наиболее окисленной форме на основании данных спектроскопии ЭПР лиганду приписана *o*-хиноидная структура.



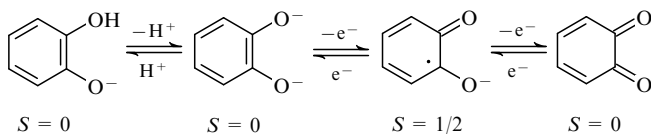
1. Комплексы с лигандами на основе пирокатехина

Комплексы, которые содержат депротонированный пирокатехиновый фрагмент, связанный σ -связью с переходным металлом, способны существовать в форме различных элект-

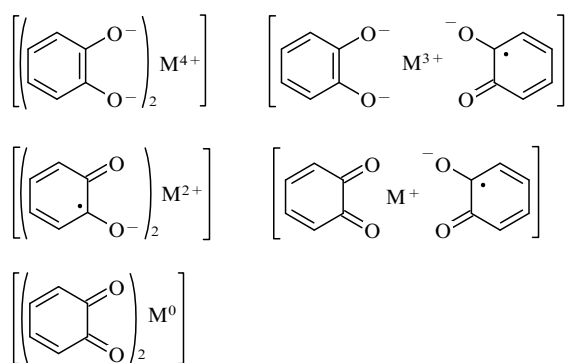
† Моноядерные комплексы меди с феноксильными радикалами обнаружены в активных центрах галактозоксидаз.¹¹

ронных таутомеров^{28–30} вследствие легкого переноса электронов между металлом и лигандом.

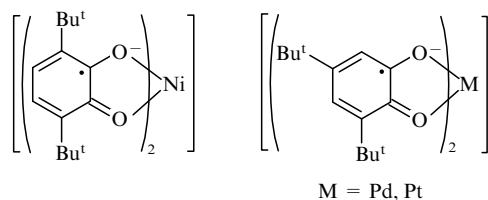
Установлено,¹² что *o*-катехолаты в комплексах могут существовать в виде ароматических одно- или двухзарядных анионов с закрытой электронной оболочкой, четноэлектронных нейтральных *o*-хинонов или *o*-бензосемихинонатных радикалов с открытой электронной оболочкой ($S = 1/2$).



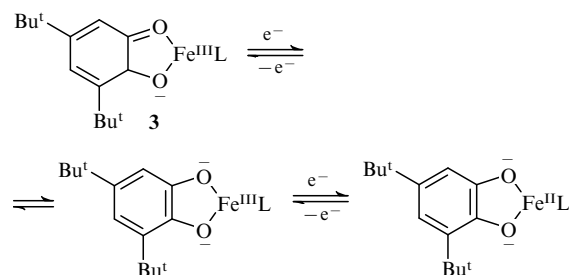
Соответственно атом переходного металла переменной валентности может образовывать с разными формами этих лигандов ряд комплексов одной и той же брутто-формулы, но с различной структурой лиганда и степенью окисления центрального атома металла.



Простейший представитель данного класса лигандов — сам пирокатехин. Незамещенные в ароматическом ядре, а также 3,5- и 3,6-ди-*tert*-бутилзамещенные никелевые,^{28,29} палладиевые и платиновые³⁰ комплексы имеют плоско-квадратное строение и диамагнитны. Согласно данным РСА, структура трех описанных *tert*-бутилзамещенных комплексов соответствует приведенным ниже формулам.



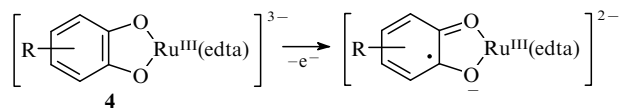
Неинноцентная природа катехолатного лиганда позволяет выделить диоксоленовые комплексы железа, содержащие лиганд и атом металла в различных состояниях окисления.³¹



L — тетраазамакроциклический лиганд.

Комплекс железа **3** может служить структурной моделью железосодержащего фермента нитрилгидратазы.³²

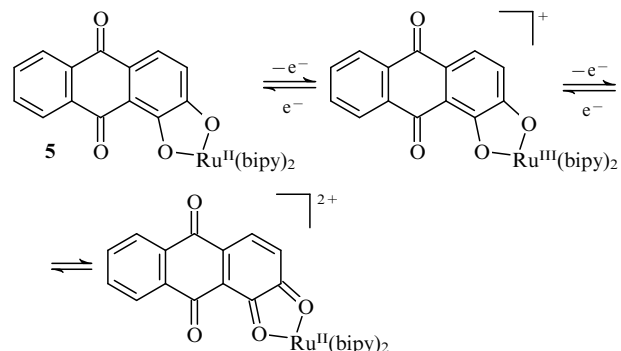
Свободный пирокатехин электрохимически необратимо окисляется при 0.3–0.6 В до *o*-бензохинона. В то же время при образовании комплекса редокс-характеристики существенно изменяются. Например, окисление рутениевого комплекса **4** становится обратимым, протекает по одноэлектронному механизму (при $-0.6 \div -0.5$ В)³³ исключительно по лиганду и приводит к образованию семихинонового комплекса, т.е. присоединение металла к атомам кислорода лиганда принципиально изменяет природу лиганда.



R = H, 4-CO₂H, 3,5-(SO₃)₂.

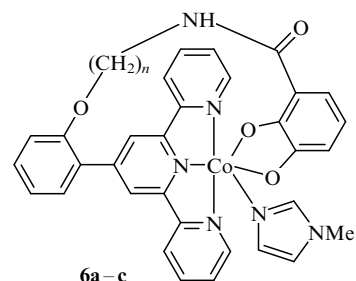
Аналогичным образом ведут себя комплексы Ru^{III} с L-DOPA [Ru(edta)(L-DOPA)]Na₃·3 H₂O и [Ru(edta)(L-DOPA)]Na₄·3 H₂O: при образовании комплекса процессы окисления и восстановления становятся обратимыми.³⁴

Комплекс **5** дважды депротонированного ализарина (1,2-дигидрокси-9,10-антрахинона) с рутением(II), содержащий 2,2'-бипиридинный фрагмент, при электрохимическом окислении последовательно подвергается одноэлектронным реакциям окисления по металлу и по лиганду, причем оба продукта окисления (в виде солей) были выделены препаративно.³⁵



Структура полученных комплексов подтверждена расчетами методом ZINDO.

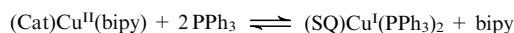
В синтезированной авторами работы³⁶ серии пентаденатных лигандов, содержащих связанные терпиридинный и пирокатехиновый фрагменты, и их комплексов с кобальтом **6a–c**, два из которых (**6a,b**) изучены методом РСА, пирокатехиновый фрагмент лиганда также присутствует в форме ароматического двухзарядного аниона.



$n = 4$ (a), 5 (b), 6 (c).

По мнению авторов, при электрохимическом восстановлении и окислении две первые одноэлектронные стадии восстановления протекают последовательно по терпиридинному фрагменту и по иону кобальта, а окисление — по пирокатехиновому фрагменту лиганда.

Для катехолатных комплексов меди Абакумовым с соавт.³⁷ показана возможность обратимого внутримолекулярного переноса электрона между металлом и лигандом, который индуцируется замещением нейтрального лиганда.

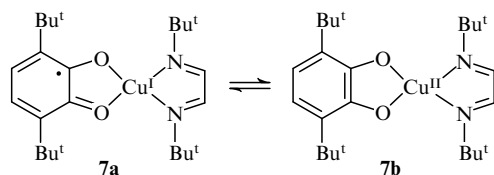


Cat — катехолат, SQ — семихинон.

Подобный обратимый внутримолекулярный перенос электрона металл–лиганд может происходить и без изменений в составе координационной сферы металла. Так, для комплексов меди с N,N'-дизамещенным 1,4-диазабутадиеном (DAD) обратимым переносом электрона сопровождается изменение геометрии от плоско-квадратной (в катехолатном комплексе Cu^{II}) до тетраэдрической (в семихиноновом комплексе Cu^{I}).³⁸



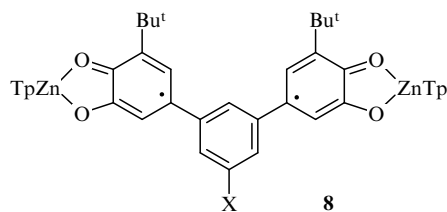
Абакумовым и Еременко с соавт.³⁹ исследован комплекс меди, содержащий одновременно ди-*трет*-бутилзамещенный катехолатный и 1,4-диазабутадиеновый фрагменты. Этот нейтральный комплекс существует в растворе в виде равновесной смеси двух изомеров: семихиноната меди(I) **7a** и катехолата меди(II) **7b**.



Добавление в раствор нейтрального лиганда (CO или ArNC) индуцирует перенос электрона от катехолатного фрагмента к Cu^{II} с образованием содержащего дополнительный нейтральный лиганд комплекса. Эта трансформация в случае монооксида углерода обратима, и положение равновесия сильно зависит от температуры: при 300 K в растворе существует равновесная смесь производных молекул **7a** и **7b**, а при 200 K — почти исключительно комплекс $(\text{SQ})\text{Cu}^{\text{I}}(\eta^1\text{-DAD})\text{CO}$.

Электронная структура семихинонового комплекса Cr^{III} $[\text{Cr}(\text{tren})(3,6\text{-DTBSQ})]^{2+}$ (tren — трис(2-аминоэтил)амин, 3,6-DTBSQ — 3,6-ди-*трет*-бутилтиосемихинон) и его катехолатного аналога $[\text{Cr}(\text{tren})(3,6\text{-DTBCat})]^{+}$ (см.⁴⁰), содержащего двухзарядный анионный 3,6-ди-*трет*-бутилтиокатехолатный лиганд 3,6-DTBCat, была изучена методом DFT. Расчет показывает, что ион Cr ($S = 3/2$) антиферромагнитно спарен с семихиноновым радикалом ($S = 1/2$), так что основным является спиновое состояние с $S = 1$. Оба комплекса исследованы также методом PCA, и наблюдается хорошее совпадение между структурными данными и результатами расчета. Для комплексов хрома, содержащих исключительно связи хрома с донорными атомами кислорода, в работе⁴¹ предложен расчетный метод, позволяющий определять степень окисления атома металла на основании суммы длин связей Cr—O.

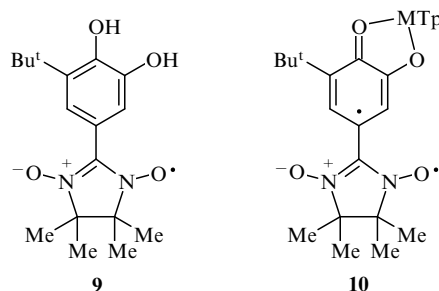
В состав лиганда может входить два *o*-семихиноновых фрагмента, как, например, в комплексах цинка **8**.⁴² Для всех трех комплексов проведен рентгеноструктурный анализ, и семихиноновая структура лиганда подтверждена характерными длинами связей C—C и C—O.



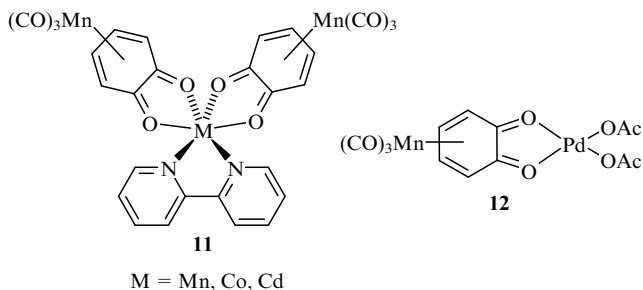
X = NMe₂, Bu^t, NO₂;

Tr — гидротрис(3-метил-5-изопропилфенилпиразолил)борат.

Авторами работы⁴³ синтезирован лиганд **9**, сочетающий в своем составе потенциальный семихиноновый и нитронил-нитроксида radicalные центры. Комплексы **10** этого лиганда с Ni, Mn, Co, Cu и Zn в основном состоянии представляют собой синглетные бирадикалы.



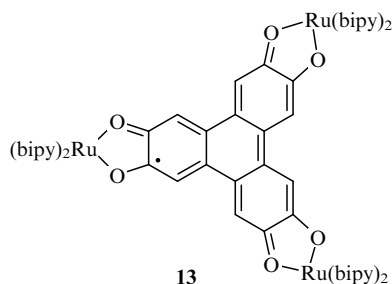
В комплексах типа **11** и **12** кислородсодержащий лиганд, согласно результатам исследования⁴⁴, присутствует в форме *o*-хинона, а фрагмент $\text{Mn}(\text{CO})_3$ служит «резервуаром», принимающим электроны в ходе окисления лиганда, и, таким образом, ответственен за наблюдающееся распределение электронной плотности между металлом и лигандом.



M = Mn, Co, Cd

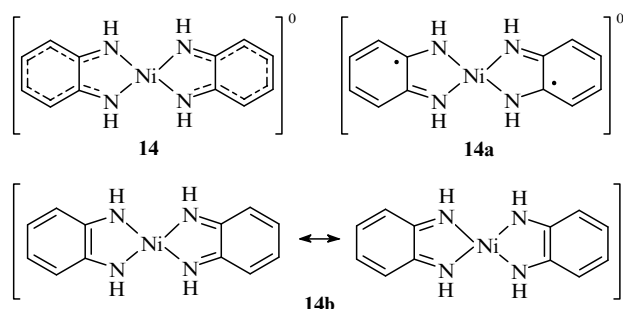
Однако структурное исследование⁴⁵ показывает, что связи C—O в комплексах **11** и **12** ($\sim 1.29 \text{ \AA}$) длиннее, чем в *o*-хинонах ($1.26\text{--}1.27 \text{ \AA}$), т.е. нельзя утверждать, что в этих комплексах строение лиганда строго соответствует *o*-хинону.

Подробный анализ литературы по полиядерным комплексам Ru^{II} с диоксоленовыми мостиковыми лигандами и биядерным комплексам трис(пиразолилборато)Mo(V) или Mo(VI), связанным бисфенолятными или биспиридилными мостиковыми лигандами, представлен в обзоре¹, где подробно обсуждаются результаты спектроскопического и спектроскопического изучения подобных комплексов и делается вывод о сильном электронном взаимодействии иона металла и мостикового лиганда. В качестве одного интересного примера из этого обзора приведем комплекс **13**, содержащий три координирующих фрагмента катехолатного типа в различных состояниях окисления (один семихиноновый и два карбонилкислородных) в одной молекуле лиганда.



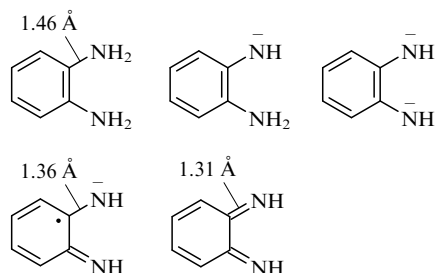
2. Комплексы лигандов типа *o*-фенилендиамин и их депротонированных и окисленных форм

Одним из первых синтезированных и структурно изученных комплексов с неинноцентными лигандами был *o*-фенилендиаминовый комплекс никеля **14**. После того как была отвергнута более высокая, чем +2, степень окисления центрального атома металла, разные авторы предложили два описания электронной структуры данного комплекса. Грэй с соавт.⁴⁶ предположил, что соединение представляет собой d^8 -комплекс Ni^{II} и синглетного бирадикала (**14a**), а Холм с соавт.^{8,47} предложил описание с помощью двух резонансных гибридов **14b**. Очевидно, что энергии молекул **14a** и **14b** должны различаться, и вопрос в том, описание какой формулой более адекватно.



Позднее Абакумов с соавт.²⁸ и Пиерпонт с соавт.^{29,30} на основании структурных данных отнесли электронную структуру соединения **14** и его палладиевых и платиновых аналогов к типу **14a**, т.е. комплексу с двумя внутримолекулярными антиферромагнитно спаренными иминосемихинонатыми лигандами.

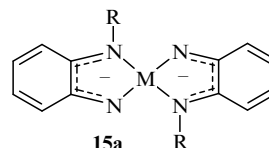
Вообще говоря, *o*-фенилендиамины образуют с переходными металлами (Fe, Ni, Pd, Pt, Co) комплексы различных структурных типов в зависимости от степени окисления и протонирования лиганда. Комплексы, в которых лиганды относятся к показанным ниже формам, получены и изучены методом РСА и электрохимически.^{47–52}



Структурные изменения, наблюдаемые в ряду таких комплексов, проанализированы в обзоре¹⁹.

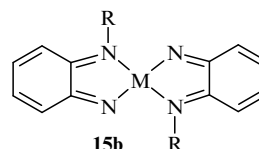
В серии работ Еременко с соавт.^{53–60} описаны комплексы лигандов ряда *o*-фенилендиамина с металлами платиновой группы (Pd, Pt) и Ni. При реакции *o*-фенилендиамина^{53,54} и

его *N*-метил-⁵⁵ и *N*-фенилпроизводных⁵³ с щелочным раствором K_2MX_4 ($M = Pt, Pd$; $X = Cl, NO_3$) сначала образуются тетрааминные двухзарядные катионные комплексы $M(o-NH_2C_6H_4NHR)X_2$, превращающиеся далее в присутствии кислорода воздуха в мооядерные бис(семихинондииминаты) Pt^{II} или Pd^{II} **15a**.



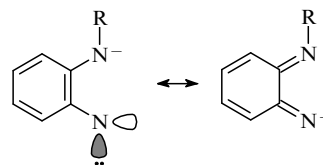
$M = Pt, Pd$; $R = H, Me, Ph$.

В более ранних работах^{53,54} эти соединения рассматривались как комплексы $M(o-NC_6H_4NR)$ ($R = H, Me, Ph$) (**15b**) с анионными хинонимидными лигандами.



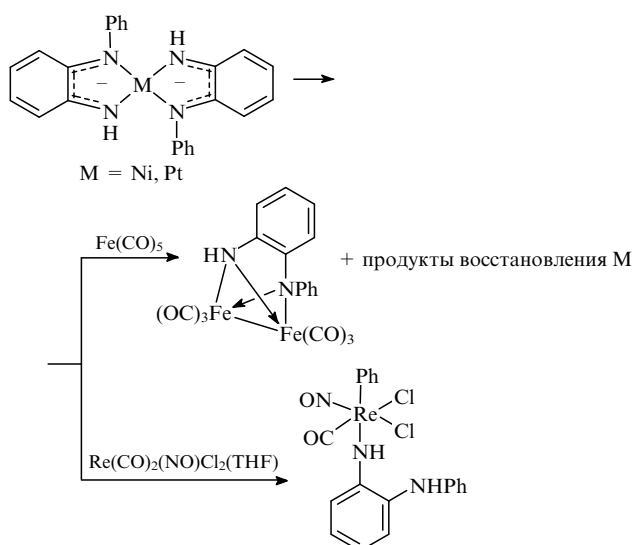
$M = Pt, Pd$; $R = H, Me, Ph$.

Бидентатный лиганд — производное *o*-фенилендиамина — в этом случае описывается в терминах нитрен-имидного резонанса.⁵³

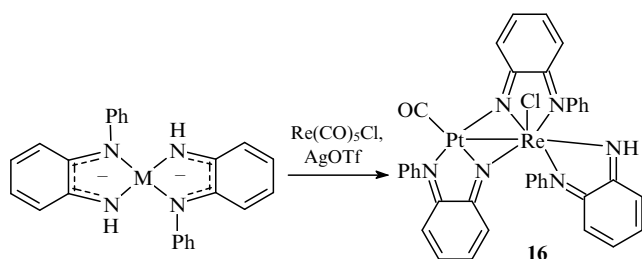


Однако данные РСА^{53,55} лучше согласуются с семихиноновой структурой лиганда (длины связей C(цикл)—N равны 1.335 и 1.352 Å, см. выше).

Взаимодействие *o*-семихинондииминовых комплексов $M(o-HNC_6H_4NPh)$ ($M = Ni, Pt$) с карбонилсодержащими соединениями железа и рения протекает с восстановлением лиганда и приводит к фенилендиамидным комплексам Fe или Re.⁵⁷

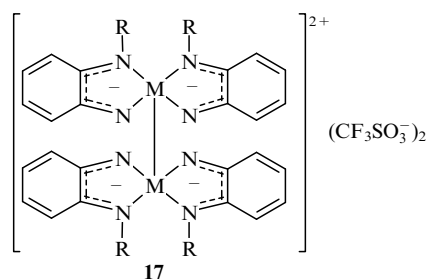


В присутствии трифлата серебра образуется гетеробиметаллический комплекс **16**, содержащий лиганд в форме *o*-хинониминоимида.^{57,58}



Этот же депротонированный фенилендииминный лиганд, но в виде мостика, входит в состав комплекса палладия, образующегося при реакции триядерного комплекса $\text{Pd}_3(\mu\text{-O}_2\text{CBu}^t)_6$ с *N*-Ph-*o*-фенилендиамином.⁵⁸

При окислении бис(семихинондииминных) комплексов Pt^{53, 59, 60} и Pd⁶⁰ действием AgOTf образуются биядерные комплексы Pt^{III} или Pd^{III} 17.

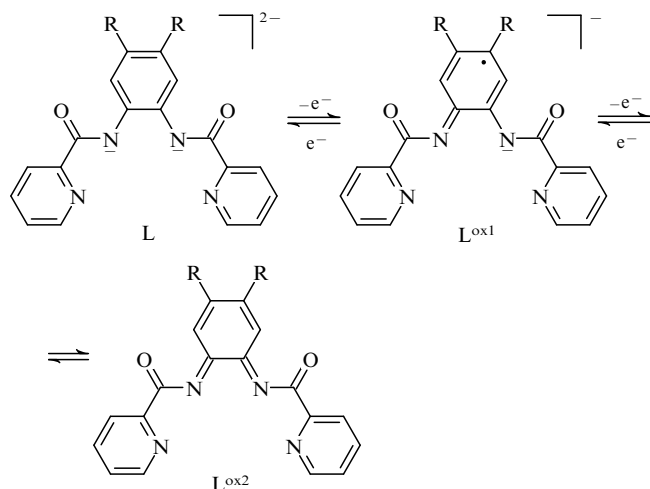


M = Pt, Pd; R = H, Ph.

Строение биядерных комплексов доказано спектральными и электрохимическими методами, а также данными РСА.

Реакцией солей Ru^{III} с *o*-фенилендиамином в присутствии окислителя (O_2 , Hal_2) синтезирована и изучена (РСА, электрохимические и различные спектроскопические методы) серия комплексов Ru^{II}, в которых лиганд присутствует в форме *o*-бензохинондиимина.⁶¹ Комплексы этого типа восстанавливаются по лиганду в две одноэлектронные стадии с образованием *o*-фенилендиамидных комплексов рутения.

Близкие по электронной структуре к *o*-фенилендиамидным лиганды ряда 1,2-бис(пиридин-2-карбоксамидо)бензола (bpb) также относятся к неинноцентным и в координационных соединениях могут существовать в двухзарядной анионной (L), одноэлектронно окисленной радикальной (L^{ox1}) и двухэлектронно окисленной диамагнитной иминохиноновой (L^{ox2}) формах.^{62, 63}

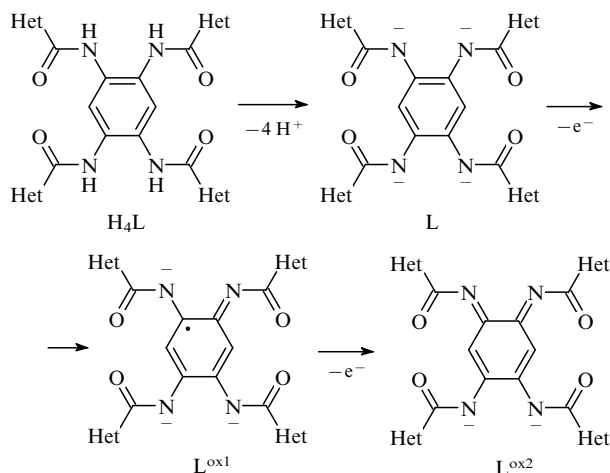


R = H (bpb), Cl (bpc).

Анион L координирует Fe^{III} как неинноцентный лиганд, так как в составе комплекса он может быть окислен до парамагнитного π -катион-радикала и далее — до диамагнитной нейтральной бензохиноновой формы.

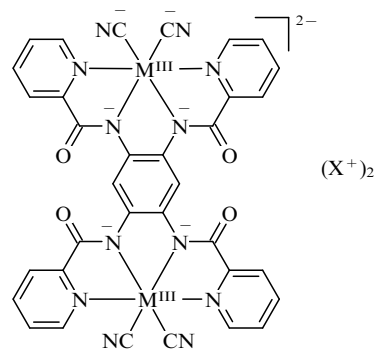
В работе⁶² синтезированы и исследованы моноядерные комплексы железа и кобальта с лигандами bpb и bpc; показано, что в координационных соединениях эти лиганды могут существовать в радикальной одно- и диамагнитной двухэлектронно окисленных формах L^{ox1} и L^{ox2} . Полученные комплексы изучены методами РСА, ЭПР, электронной спектроскопии и электрохимически. Фотолиз высокоспинового комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpb})(\text{N}_3)_2]$ и его $(\text{bpc})^{2-}$ -аналога в ацетоне при комнатной температуре приводит к диамагнитному биядерному комплексу $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}_2^{\text{IV}}(\mu\text{-N})(\text{bpb})_2(\text{N}_3)_2]$ и подобному комплексу с $(\text{bpc})^{2-}$, однако фотолиз в замороженном ацетонитриле дает низкоспиновый комплекс, которому приписана структура $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpb}^{\text{ox2}})(\text{N})(\text{N}_3)_2]$. Моноядерные комплексы $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpb})(\text{CN})_2]$, $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bpb})(\text{CN})_2]$ и $\text{Na}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bpc})(\text{CN})_2] \cdot 3 \text{ MeOH}$ химически или электрохимически окисляются в соответствующие комплексы L^{ox1} . При этом окисленная форма комплекса с анион-радикальным лигандом может быть выделена после проведения препаративного электролиза. Подобная реакция осуществлена также химическим путем.

Биядерные комплексы Co^{III} и Fe^{III} с неинноцентными 1,2,4,5-тетракис(2-пиридинкарбоксамидо)бензоальными лигандами описаны в работах^{62–64}.



Het — 2-пиридил, 5-*mpe*-бутил-2-пиридил.

Общая формула синтезированных CN-содержащих комплексов с лигандом типа L такова:



X = Na, NBu₄.

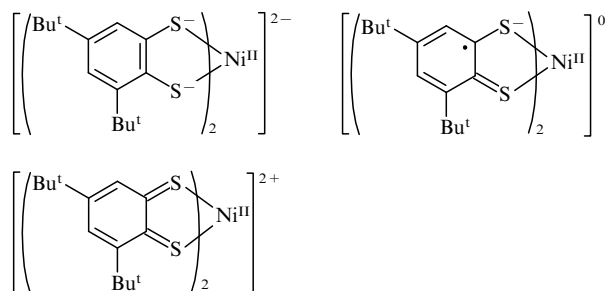
Для комплексов железа доказано существование пяти форм с различными степенями окисления центрального лиганда и металла: 1) двухзарядной анионной $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{L}(\text{CN})_4]^{2-}$; 2) одно-

электронно восстановленной смешанно-валентной $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}(\text{CN})_4]^{3-}$ с диамагнитным мостиком L^{4-} ; 3) полностью восстановленной $[\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{L}(\text{CN})_4]^{4-}$; 4) одноэлектронно окисленной $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{L}^{\text{ox1}}(\text{CN})_4]^-$; 5) полностью окисленной $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{L}^{\text{ox2}}(\text{CN})_4]$. Все формы изучены спектрально и электрохимически, а 1-я и 3-я формы также методом РСА.⁶⁴ Для комплексов кобальта рентгеноструктурный анализ проведен для трех форм с различным окислительным состоянием лиганда: $[\text{Co}_2^{\text{III}}\text{L}(\text{CN})_4]^{2-}$ ($S = 0$), $[\text{Co}_2^{\text{III}}\text{L}^{\text{ox1}}(\text{CN})_4]^-$ ($S = 1/2$) и $[\text{Co}_2^{\text{III}}\text{L}^{\text{ox2}}(\text{CN})_4]$ ($S = 0$).⁶⁴ Авторы делают вывод, что центральный 1,2,4,5-тетрааминобензольный фрагмент указанных комплексов может окисляться в две обратимые одноэлектронные стадии до парамагнитного $(\text{L}^{\text{ox1}})^{3-}$ и диамагнитного $(\text{L}^{\text{ox2}})^{2-}$.

3. Комплексы *o*-бензолдителиолов, их депротонированных и окисленных форм

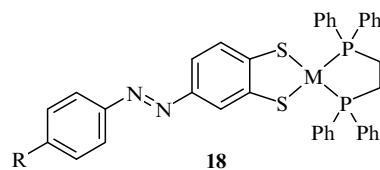
Еще в 1960-х гг. было обнаружено,^{26,27} что комплексы *o*-бензолдителиолов легко вступают в реакции одноэлектронного переноса, причем лиганду в максимально окисленной форме комплекса была приписана структура *o*-хиноидного типа. Однако в то время как для *o*-катехолатов достаточно быстро было доказано существование комплексов с тремя уровнями окисления лиганда, ситуация с соответствующими орто-дителиопроизводными долго оставалась неясной. Так, существование S,S-координированных *o*-дителиобензосемихионатных анион-радикалов (а не ароматических двухзарядных дителиолат-анионов) предполагалось для многих комплексов,^{65,66} но экспериментально доказано не было. Позднее присутствие таких радикалов было подтверждено для парамагнитного плоско-квадратного комплекса $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{L}^{\text{Bu}})]^+$ (где L^{Bu} — 3,5-ди-*трет*-бутилбензол-1,2-дителиол)⁶⁷ с использованием данных электронной спектроскопии и ЭПР.

Комплекс никеля, в котором металл координирован двумя лигандами с брутто-формулой $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{S}_2$,⁶⁸ существует в трех различных формах: анионной, нейтральной и катионной, причем лиганды находятся в виде дителиолат-аниона, радикала дителиосемихиона и дитиохина соответственно.

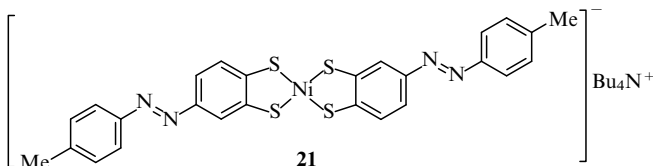
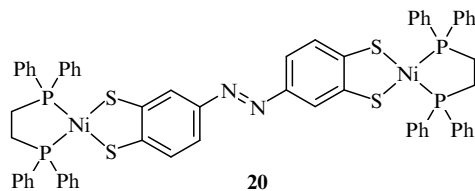
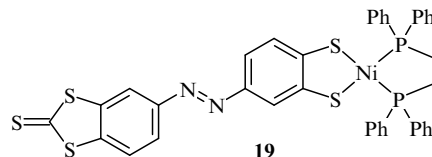


Недавние расчеты методом DFT убедительно показали,⁶⁹ что спектроскопическая степень окисления атома никеля в диамагнитном плоско-квадратном комплексе NiL_2 (L — незамещенный *o*-бензолдителиол) равна +2 (d^8), и оба лиганда присутствуют в виде *o*-дителиобензосемихионатов(1^-). Комплексы Fe^{III} и Fe^{IV} , содержащие *o*-бензолдителиолатные лиганды в форме двухзарядных анионов, также были изучены методом РСА.⁷⁰ На основании полученных результатов и литературных данных⁷¹ были установлены четкие структурные критерии отнесения подобных лигандов в комплексе к тому или иному окислительному состоянию.

Синтезирован ряд азосопрежженных металлодителиолов **18–20**, содержащих Ni^{II} , Pd^{II} , Pt^{II} и бис(дифенилфосфино)-этан (*dppe*) в качестве дополнительного лиганда, а также анионный комплекс никеля **21**.⁷²



$\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Cl}, \text{OMe}$.



Все они изучены методом РСА.^{65,73,74} Полученные комплексы были восстановлены электрохимически, причем, как считают авторы работы⁷², в случае комплексов никеля обратимое одноэлектронное восстановление происходит по атому металла, а для комплексов платины и палладия восстановление также протекает по металлу, но является необратимым двухэлектронным процессом.

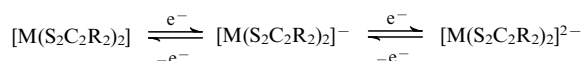
В работе⁶⁵ установлена электронная структура бис-(*o*-бензолдителиолато) $\text{Au}(\text{III})$ -аниона и его нейтральной одноэлектронно окисленной формы, которую ранее описывали как комплекс Au^{IV} с d^7 -конфигурацией центрального атома золота на основании данных РСА низкого качества.⁷² Для соединений, содержащих анион $[\text{AuL}_2]^-$ (L — депротонированный *o*-бензолдителиол),^{75–79} также был проведен ряд структурных исследований низкого качества, не позволивших сделать вывод об истинной структуре лиганда в комплексе. В одной из последующих работ⁷⁴ было показано, что нейтральный комплекс $[\text{AuL}_2]$ диамагнитен, а расчет методом DFT изолированной молекулы данного комплекса подтвердил, что ВЗМО и НСМО являются практически чисто связывающей и разрыхляющей комбинациями ВЗМО лигандов.⁸⁰ Это возможно лишь в случае присутствия в комплексе диамагнитного иона Au^{III} с электронной конфигурацией d^8 , однако в цитируемой работе экспериментальные подтверждения отсутствуют.

Плоско-квадратные диамагнитные комплексы Au^{III} с 3,6-ди-*трет*-бутилбензол-1,2-дителиолатом окисляются иодом в ацетоне с образованием нейтрального парамагнитного комплекса соответствующего *o*-дителиобензосемихионатного радикала (данными мессбауэровской и электронной спектроскопии, а также методом ЭПР надежно доказано, что окисление идет по лиганду и не приводит к образованию комплекса Au^{IV}).⁶⁵ Аналогичные комплексы, содержащие незамещенный лиганд (H_2L — *o*-бензолдителиол), (NBu_3H) . $[\text{AuL}_2]$ и AuL_2 , синтезированы и охарактеризованы методом РСА. Авторы работы⁶⁵, исходя из электронной структуры парамагнитных нейтральных комплексов $\text{Au}(\text{L}^{\text{Bu}})_2$ и AuL_2 , показали, что они содержат ион Au^{III} (d^8 , $S = 0$), координированный двумя атомами серы *o*-дителиолат-аниона и

o-дителибензосемихинонат(1-)- π -радикала. Это приводит к основному состоянию с $S = 1/2$, что подтверждается данными электронной, ИК-спектроскопии и ЭПР.

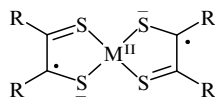
4. Дитиолоновые комплексы

Как показывают квантово-химические расчеты, ВЗМО дитиолоновых комплексов локализована практически исключительно на лиганде; следовательно, по лиганду и должен протекать процесс окисления.⁸¹ Для дитиолоновых комплексов переходных металлов, как и для описанных выше комплексов *o*-бензолдителиолов, характерно существование ряда форм, связанных между собой обратимыми одноэлектронными стадиями окисления и восстановления ($M = Ni, Pd, Pt$).^{82–84}



Крайние члены ряда диамагнитны, а однозарядный анион представляет собой радикал. Предполагалось также существование одно- и двухзарядного катионов, причем последний должен был содержать M^{II} , связанный с двумя лигандами в форме 1,2-дителиолов, однако зафиксированы они не были. Описание окислительных состояний металла и лиганда представлено на схеме 2.⁸⁵

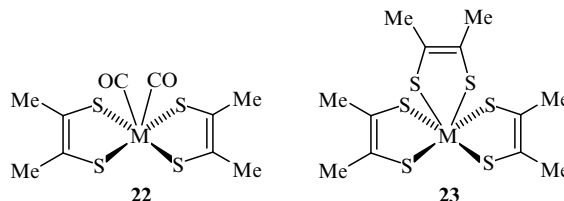
К настоящему времени опубликовано значительное число работ, посвященных неинноцентной природе дитиолоновых лигандов;^{86–90} наблюдаемые при переходе от одного окислительного состояния к другому структурные изменения в никелевых комплексах обсуждаются в работе⁸⁵. И восстановленная (анионная дителиолатная), и окисленная (нейтральная дителиоловая) формы этого лиганда образуют устойчивые комплексы с переходными металлами. Для последней более адекватно изображение в виде комплекса, содержащего два анион-радикальных лиганда, а не с помощью двух резонансных структур.



Различные члены рассматриваемого окислительно-восстановительного ряда (в основном для $M = Ni$) были выделены либо генерированы в растворе химическими или

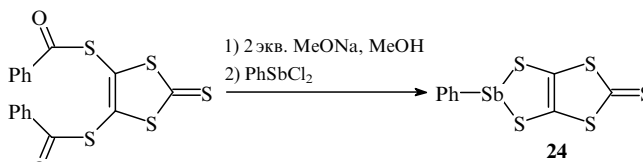
электрохимическими реакциями. Например, комплексы $[Ni\{S_2C_2(CN)_2\}]^{2-}$ и $[Ni\{S_2C_2(CN)_2\}]^-$ были исследованы в ранних работах^{91,92}. Позднее были получены в индивидуальном виде $[Ni(S_2C_2Et_2)]^-$ ($z = 0, 1-$), $[Ni\{S_2C_2(CF_3)_2\}]^-$ ($z = 0, 1-, 2-$), $[Ni(S_2C_2Ph_2)]^-$ ($z = 0, 1-, 2-$) (см.⁸⁵ и цитируемую там литературу).

Расчетные данные по электронной структуре комплексов подтверждены для молибденосодержащих соединений **22** и **23** данными спектроскопии ЭПР, а для молибденовых и вольфрамовых комплексов — данными электрохимических исследований.^{93,94}



$M = Mo, W$.

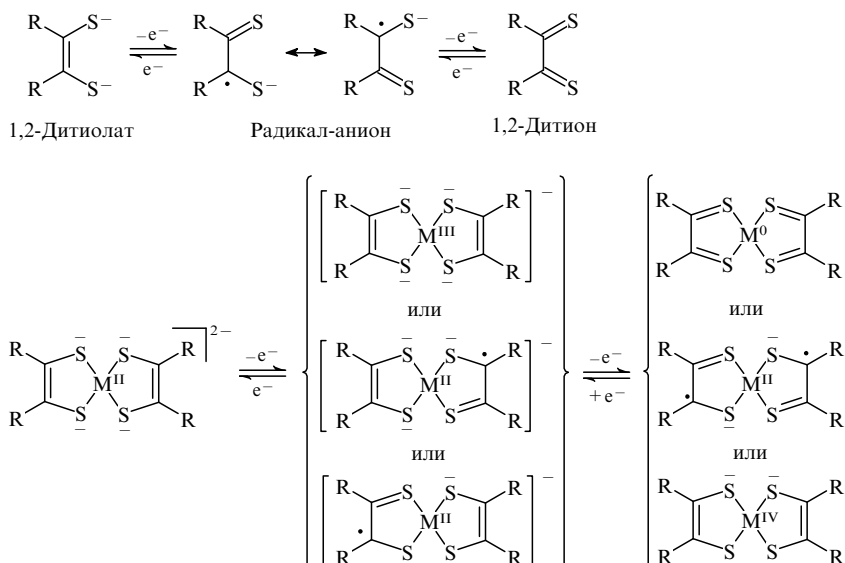
Нейтральный сурьмаорганический дителиоловый комплекс **24**⁸¹ был синтезирован добавлением $PhSbCl_2$ к $Na_2(dmit)$ ($dmit$ — 4,5-дителиолат-1,3-дителиол-2-тион).



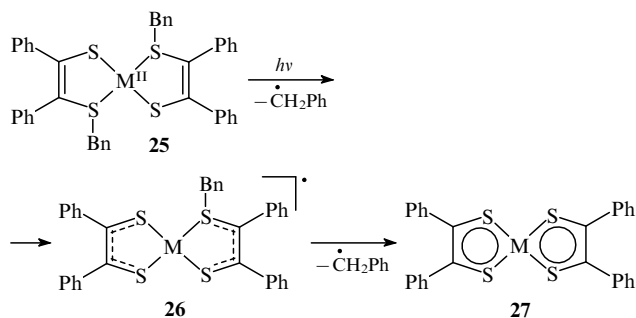
Комплекс охарактеризован спектроскопически (ЯМР, ИК-спектроскопия) и данными РСА.

В бис(*S*-бензил-1,2-дифенилэтилен-1,2-дителиолатных) комплексах никеля, палладия и платины **25** дитион-дителиолатный резонанс невозможен, и они являются «классическими» планарными комплексами, содержащими M^{II} (см.⁹⁵). Однако при облучении видимым светом эти комплексы последовательно отщепляют от лиганда оба бензильных радикала, образуя при отщеплении первого радикала $CH_2Ph^\bullet$ радикальный комплекс **26**, в котором в зависимости от природы металла 77–94% спиновой плотности делокализовано на лиганде. Последний радикальный комплекс разла-

Схема 2

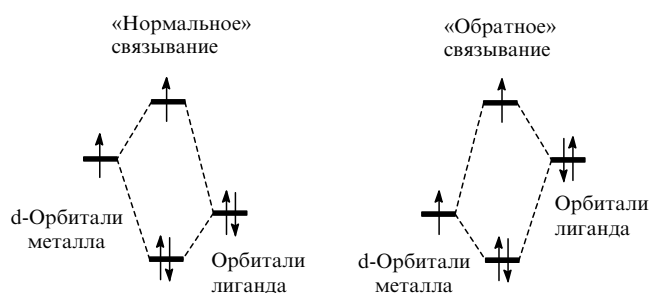


гается в темноте до соответствующего дитиолонового комплекса **27** приблизительно за 10^3 с.



M = Ni, Pd, Pt.

В работе⁹⁶ суммированы спектральные (ЭПР, ENDOR, рентгеновская абсорбционная спектроскопия, метод электронного спинового эха (ЭСЭ)) и расчетные (DFT) данные по дитиолоновым комплексам никеля, а также их анионным формам. Согласно этим данным, связывание во всех никелевых бис(дитиолоновых) комплексах может быть описано как обратное, при котором валентные орбитали лиганда имеют более высокую энергию, чем d-орбитали металла. Высокая энергия π -орбиталей лиганда и хорошее их перекрывание с 3d-орбиталями Ni приводит к эффективному переносу электронов лиганд $\rightarrow$ металл.



Нижняя связывающая молекулярная орбиталь никелевых комплексов во всех трех окислительных состояниях более чем на 50% имеет S-характер; в двухзарядном анионном комплексе HСМО является разрыхляющей комбинацией 3d_{xy}-орбитали Ni (~25%) и 3p_{x+y}-орбитали S (~75%) b_{1g}-симметрии. Однократно занятая молекулярная орбиталь (ОЗМО) однозарядного анионного комплекса представляет собой разрыхляющую комбинацию 3d_{xy}-орбитали Ni (~25%) и 3p_z-орбитали S (59%) b_{2g}-симметрии, тогда как HСМО подобна соответствующей орбитали двухзарядного анионного комплекса. В нейтральном комплексе и плоскостная (b_{1g}), и внеплоскостная (b_{2g}) орбитали незаняты и имеют вклад 3d-орбитали Ni ~20%. В целом однозарядный анионный комплекс характеризуется локализацией неспаренного электрона преимущественно на атоме серы.

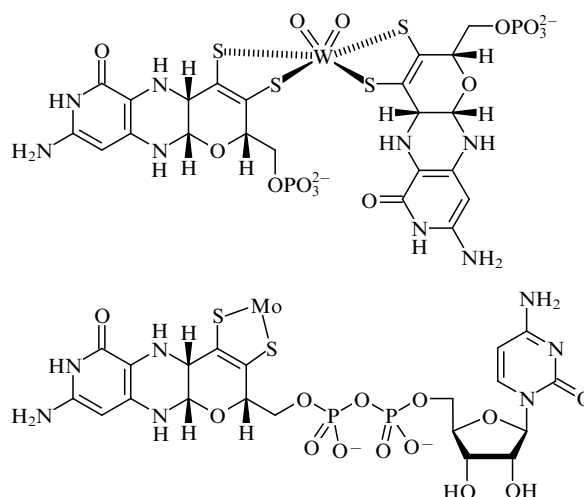
5. Магнитные свойства ион-радикальных циклопентадиенилдитиолоновых комплексов в твердом состоянии

Способность многих неинноцентных дитиолоновых плоскоквадратных комплексов $[M^{II}(S_2C_2R_2)_2]^{2-}$ обратимо окисляться в две стадии, т.е. существовать в четко определенных состояниях окисления, позволяет выделить анион-радикальные соединения с открытой оболочкой (например, $[Ni\{S_2C_2(CN)_2\}_2]^{-\bullet}$), в которых эффективная делокализация спина по лигандам благоприятствует взаимодействиям в твердом состоянии с синглет-триплетным, ферромагнитным или антиферромагнитным основным состоянием. Такие

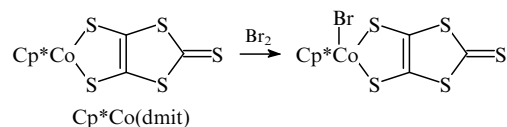
комплексы интересны в материаловедении как потенциальные твердые материалы с уникальными электронными свойствами: молекулярные металлы, сверхпроводящие материалы и магнитные кристаллы.¹⁸

В 1986 г. Кассо с соавт.⁹⁷ открыл сверхпроводимость смешанно-валентных солей, содержащих $[Ni(dmit)_2]^{-\bullet}$, что привело к всплеску активности в области синтеза как плоскоквадратных дитиолоновых комплексов (с различными новыми дитиолатными лигандами, с различными металлами, с двумя разными дитиолоновыми лигандами или дитиоленами на основе тетрагидрофульвалена), так и непланарных комплексов типа $CpCo(mnt)$ (mnt — малеонитрил-2,3-дитиолат), $Cp_2Ti(bdt)$ (bdt — бензол-1,2-дитиолат) или клиносэндвичевого комплекса $Cp_2Nb(dmit)$.¹⁸

Еще один стимул для широкого исследования дитиолоновых комплексов обусловлен их аналогией с так называемыми молибдено- и вольфрамоферментами (кофакторами оксомолибдоферментов).⁹⁸ В ходе окислительно-восстановительных реакций этих ферментов на разных стадиях каталитического цикла происходят конформационные изменения, в которых ключевую роль играет неинноцентный дитиолоновый комплекс. В качестве примера подобных соединений можно привести структуры W- и Mo-содержащего (фрагмент) кофакторов альдегидоксидоредуктаз из бактерий *Desulfovibrio gigas* и *Picrococcus furiosus* с двумя и одним дитиолоновым фрагментом соответственно.

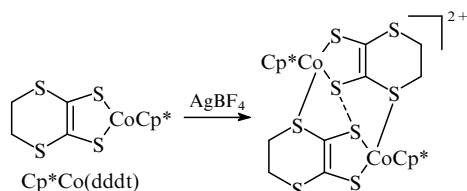


Исследование смешанных комплексов, содержащих дитиолоновые и Cp-лиганды, позволило разделить их на три группы.¹⁸ В первую группу входят комплексы, образующие радикалы, в которых спин целиком или почти целиком находится на лиганде. Примерами являются комплексы трехвалентного кобальта $CpCo(dmit)$ и $Cp^*Co(dmit)$ (Cp^* — пентаметилциклопентадиенил-анион). При окислении этих диамагнитных комплексов бромом образующийся бромид-ион входит в координационную сферу металла.



Согласно данным ЭПР, большая часть спина находится на лиганде dmit, и парамагнитные комплексы $Cp^*Co(dmit)Br$ взаимодействуют с соседними молекулами через контакты S...S, образуя однородные цепи, которые хорошо описываются антиферромагнитной цепной моделью Гейзенберга с большой отрицательной величиной взаимодействия радикалов вдоль цепи (J/k — 46.3 К или 32 см⁻¹).

При окислении $\text{Cr}^*\text{Co}(\text{dddt})$ (dddt — 5,6-дигидро-1,4-дитиин-2,3-дитиолат) с помощью AgBF_4 анион BF_4^- не координируется, катион-радикал $[\text{Cr}^*\text{Co}(\text{dddt})]^{2+}$ нестабилен и димеризуется в диамагнитный двухзарядный катион $[\text{Cr}^*\text{Co}(\text{dddt})]_2^{2+}$. При этом атомы серы шестичленного цикла входят в координационную сферу соседнего катиона с образованием двухэлектронной связи, т.е. полная локализация спина на лиганде dddt приводит к его спариванию в связывающей комбинации двух однократно занятых МО.⁹⁹



В обоих примерах межмолекулярное взаимодействие происходит в результате перекрытия орбиталей разных дитиолоновых фрагментов, и, если не происходит образования ковалентной связи между радикалами или его каким-либо путем можно избежать, такие молекулы обладают свойствами, чрезвычайно интересными для прикладных исследований.

Ко второй группе относятся комплексы, образующие соединения с открытой оболочкой атома металла. К ним относятся d^1 -комплексы $\text{Cr}_2\text{V}(\text{dt})$ и $\text{Cr}_2\text{Nb}(\text{dt})$ (dt — дитиол). d^0 -Комплексы $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{dt})$ не дают стабильных ион-радикалов: они восстанавливаются при сильно отрицательных потенциалах и окисляются необратимо.¹⁰⁰ Однако уран может переходить в окислительное состояние U^V , и, хотя нейтральный $\text{Cr}_2\text{U}(\text{dddt})$ не образует стабильных радикальных частиц, окисление $[\text{U}(\text{cot})(\text{dddt})]$ (cot — циклооктатетраен) действием AgBF_4 приводит к анион-радикалу $[\text{U}^V(\text{cot})(\text{dddt})]^-$ (соль с $\text{Na}(18\text{-crown-6})(\text{THF})$). Длины связей в dddt -лиганде анион-радикала мало изменяются по сравнению с найденными в исходном двухзарядном анионном комплексе или в $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{dddt})$, т.е. окисление идет по металлу до U^V . В твердом состоянии спины не взаимодействуют.

Между этими двумя крайними случаями (неспаренный электрон полностью на лиганде или полностью на металле) находятся комплексы третьей группы, в которых неспаренный электрон находится и на металле, и на лиганде. К ним относятся d^1 -комплексы молибдена и вольфрама типа $[\text{Cr}_2\text{M}(\text{dt})_2]^+$. Комплексы $\text{Cr}_2\text{Mo}(\text{dt})$ (Mo^{IV} , d^2) дают обратимые волны окисления.^{101,102} Комплекс $\text{Cr}_2\text{Mo}(\text{dddt})$ окисляется 7,7,8,8-тетрацианохинондиметаном (TCNQ), а $\text{Cr}_2\text{Mo}(\text{dmit})$ — более сильным акцептором TCNQF_4 с образованием соответствующих ион-радикальных солей $\text{Cr}_2\text{Mo}(\text{dddt})^{+\cdot}\text{TCNQ}^-$ и $\text{Cr}_2\text{Mo}(\text{dmit})^{+\cdot}\text{TCNQF}_4^-$. С помощью процедуры электрокристаллизации¹⁰³ были выделены соли $\text{Cr}_2\text{Mo}(\text{dmit})^+$ с разными анионами: одноатомными (Br^-), тетраэдрическими (BF_4^- , ClO_4^-), октаэдрическими (PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^-) и более сложными ($\text{ReO}(\text{dmit})_2^-$). Наиболее интересный результат этих исследований — обнаруженная изменчивость геометрии d^1 -катион-радикала, особенно угла складчатости (θ) пятичленного металацкла относительно «шарнира» $-\text{S}---\text{S}-$.

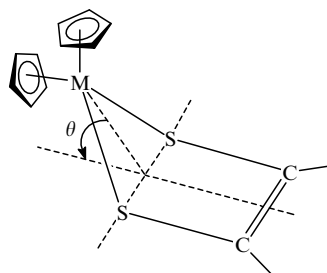


Таблица 1. Угол складчатости (θ) металацкла MoS_2C_2 и длины связей $\text{C}-\text{S}$ и $\text{C}=\text{C}$ в некоторых комплексах молибдена и титана.

Соединение	θ , град	$\text{C}-\text{S}$, Å	$\text{C}=\text{C}$, Å
$\text{Cr}_2\text{Mo}(\text{dmit})$	4.2	1.745	1.357
$[\text{Cr}_2\text{Mo}(\text{dmit})]^+\text{PF}_6^-$ (или AsF_6^- , SbF_6^-)	0.0	1.691	1.41
$[\text{Cr}_2\text{Mo}(\text{dmit})]^+[\text{ReO}(\text{dmit})_2]^-$	5.6	1.688	1.383
$[\text{Cr}_2\text{Mo}(\text{dmit})]^+\text{TCNQF}_4^-$	10.2	1.684	1.43
$[\text{Cr}_2\text{Mo}(\text{dmit})]^+\text{BF}_4^-$	23.21	1.718	1.360
$[\text{Cr}_2\text{Mo}(\text{dmit})]^+\text{Br}^-$	30.45	1.712	1.385
$\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{dt})$	43–51		

В зависимости от природы аниона угол складчатости меняется от 0 до 30° , как показано в табл. 1 для катиона $\text{Cr}_2\text{Mo}(\text{dmit})^+$ (см.¹⁸ и цитируемую там литературу).

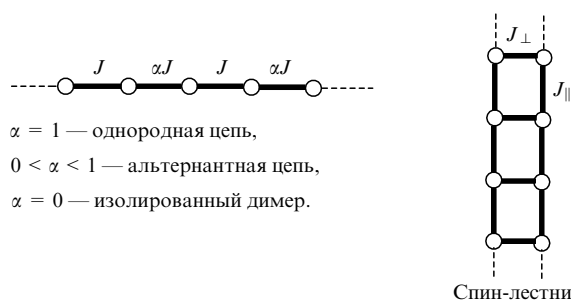
Такая складчатость наблюдалась даже в большей степени для d^0 -дитиолоновых комплексов титана (см. табл. 1). Причина в том, что складчатость позволяет смешиваться свободной d^0 -орбитали фрагмента Cr_2Ti с ВЗМО дитиолона, что приводит к стабилизации d^0 -системы. Такое смешивание при $\theta = 0^\circ$ невозможно из-за несоответствия по симметрии d^0 -орбитали и ВЗМО в данной конформации. Согласно этой теории, для d^2 -комплексов $\text{CrMo}(\text{dt})$ складчатости не ожидается, что наблюдается экспериментально.¹⁸

Большие углы складчатости наблюдались в тех случаях, когда комплекс становился более «тяжелым»,¹⁸ например при замене Mo на W , S на Se в лиганде или обоих элементов сразу; это согласуется с DFT-расчетами.¹⁰⁴ Так, при электрокристаллизации $\text{Cr}_2\text{Mo}(\text{dsit})$, $\text{Cr}_2\text{W}(\text{dmit})$ и $\text{Cr}_2\text{W}(\text{dsit})$ (dsit — 1,3-дитиол-2-тион-4,5-диселенолат, селеновый аналог dmit) в присутствии AsF_6^- первые два комплекса дают изоструктурные соли с $\theta = 0^\circ$, но более тяжелый $\text{Cr}_2\text{W}(\text{dsit})$ имеет совершенно иную структуру с $\theta = 30.1^\circ$ (см.¹⁰⁴).

В структурно жестких *ansa*-металлоцендитиолоновых комплексах сильно складчатая конформация не может осуществиться, и поэтому, например, при окислении нескладчатых d^2 -комплексов $\text{Me}_2\text{C}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Mo}(\text{dmit})$ и $\text{Me}_2\text{C}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{W}(\text{dmit})$ ($\theta_{\text{Mo}} = 0.68^\circ$, $\theta_{\text{W}} = 0.29^\circ$) в TCNQF_4 -солях складчатость слабая ($\theta_{\text{Mo}} = 7.35^\circ$, $\theta_{\text{W}} = 6.99^\circ$).¹⁰⁵

Увеличение угла складчатости означает усиление взаимодействия между граничными орбиталями металлоценового и дитиолатного фрагментов, приводящего к тому, что неспаренный электрон находится и на лиганде, и на металле (точнее, на фрагменте Cr_2M). Таким образом, неинноцентный характер не является признаком только редокс-активного лиганда; когда имеется сильное смешивание орбиталей лиганда и металла, неинноцентное поведение характеризует весь комплекс в целом (трудно определить окислительные состояния металла или лиганда).

При образовании кристаллов катион-радикальных d^1 -комплексов в присутствии различных анионов наблюдается тонкий баланс между степенью внутримолекулярной складчатости, межмолекулярным взаимодействием спинов и размерами противоиона, направленный на уменьшение свободной энергии кристалла. Можно полагать, что при варьировании спиновой плотности на дитиолоновом фрагменте, а также кристаллической структуры солей $\text{Cr}_2\text{M}(\text{dt})^{+\cdot}$, магнитные свойства вещества в твердом состоянии будут изменяться, поскольку они контролируются силой межмолекулярных взаимодействий $\text{dt}\cdots\text{dt}$ и $\text{dt}\cdots\text{Cr}$. Для рассматриваемых комплексов в качестве основных структурных мотивов предполагаются два: или диадные объединения, более или менее сильно ассоциированные между собой, или протяженные трехмерные структуры. Ниже показаны возможные модели взаимодействия диад: однородные ($\alpha = 1$) и альтернантные ($0 < \alpha < 1$) цепи и так называемые «спинлестницы».¹⁸



Каждый кружок означает носитель спина, каждая линия — взаимодействие; J и αJ характеризуют взаимодействие между радикалами вдоль цепи. Например, в изоструктурных $[\text{Cr}_2\text{Mo}(\text{ddd})][\text{TCNQ}]$ и $[\text{Cr}_2\text{W}(\text{ddd})][\text{TCNQ}]$ катион-радикалы действительно организованы в диады с короткими контактами $\text{S} \cdots \text{S}$. Эти диады не изолированы друг от друга, а образуют альтернантные цепи ($0 < \alpha < 1$). Альтернантные цепи имеют следующие характеристики: $J_{\text{Mo}}/k = -26 \text{ K}$ (18 cm^{-1}), $\alpha_{\text{Mo}} = 0.0-0.2$, $J_{\text{W}}/k = -16 \text{ K}$ (11 cm^{-1}), $\alpha_{\text{W}} = 0.5-0.6$. Взаимодействие между молибденовыми диадами больше, чем между вольфрамовыми, что объясняется большей локализацией спина на металле в вольфрамовом комплексе. Взаимодействие по природе антиферромагнитное ($J < 0$) вследствие прямого обменного взаимодействия между ОЗМО.

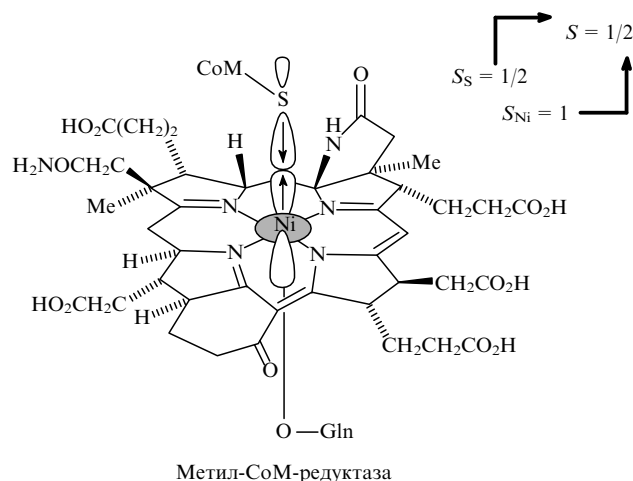
Для $[\text{Cr}_2\text{Mo}(\text{dsit})][\text{TCNQF}_4]$ лучше применима модель однородной цепи ($\alpha = 1$), но для $[\text{Cr}_2\text{W}(\text{dsit})][\text{TCNQF}_4]$ — альтернантная модель с $\alpha = 0.5$. Примерами молекулярных спин-лестниц служат $[\text{Cr}_2\text{Mo}(\text{dmid})][\text{TCNQF}_4]$ (dmid — 1,3-дитиол-2-он-4,5-дитиолат)¹⁰⁶ и $[\text{Cr}_2\text{W}(\text{dsit})]\text{AsF}_4$.¹⁰⁴ В этих солях диады, образованные двумя металлоорганическими катионами, располагаются одна над другой, образуя систему, похожую на лестницу ($|J_{\perp}| > |J_{\parallel}|$). Межмолекулярное взаимодействие и в этом случае более сильное для молибдена, так как в молибденовых солях ОЗМО более сконцентрирована на дитиолоновом фрагменте, чем в комплексах вольфрама.

6. Неинноцентное поведение тиолатных ионов

Экспериментальные и расчетные исследования позволяют заключить, что ВЗМО многих тиолатов металлов центрирована на атоме серы, имея характер его p -орбитали (см.¹⁰⁷ и цитируемую там литературу). Поэтому следует ожидать, что многие реакции тиолатов переходных металлов, в том числе окислительно-восстановительные, должны протекать по атому серы. При этом окисление тиолатных комплексов приводит к образованию тиолатных радикалов.

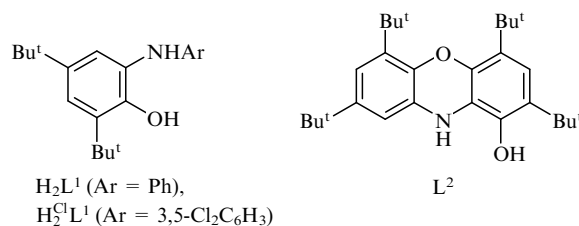
В работе¹⁰⁸ исследовали окислительные состояния Ni кофактора F_{430} в метил-кофермент-М-редуктазе. На основании данных магнитного циркулярного дихроизма и рентгеновской абсорбционной спектроскопии, а также DFT-расчетов авторы высказали предположение, что окисленное состояние фермента, содержащее связь $\text{Ni}-\text{SR}$, формально может быть описано как комплекс Ni^{II} с тиильным радикалом (SCoM , CoM — кофермент М).

Альтернативное описание этого состояния как тиолата Ni^{III} также возможно, но менее вероятно. Подобное неинноцентное поведение серосодержащих лигандов (S -центрированный радикал-тиолат) в биохимии предполагалось и ранее.¹⁰⁹



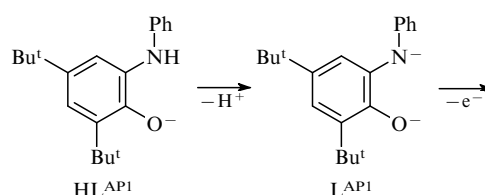
7. Комплексы *o*-аминофенолов

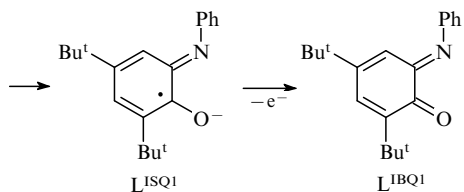
Как и другие соединения, относящиеся к структурному типу $o\text{-XC}_6\text{H}_4\text{Y}$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{NH}$), *o*-аминотиофенолы являются классическими неинноцентными лигандами. Для их комплексов с V, Cr, Fe, Co, так же как и для соответствующих катехолатных, *o*-фенилендиаминовых и *o*-бензолдитиолатных комплексов, разработаны структурные критерии отнесения лиганда к тому или иному окислительному состоянию.¹¹⁰ Как для самого *o*-аминофенола, так и для его замещенных аналогов H_2L^1 (см.^{9, 110}) и L^2 (см.^{111, 112}) описаны комплексы с Fe^{III} , Ni^{II} , Co^{III} , Pd^{II} и Cu^{II} , в которых лиганд присутствует в форме однозарядного анионного *o*-иминосемихинонатового радикала.



Соединения $\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^{\text{ISQ}^1})_3$ (**28**), $[\text{Cu}(\text{dmtacn})\text{L}^{\text{ISQ}^1}]\text{PF}_6$ (**29**), $\text{Cu}(\text{L}^{\text{ISQ}^1})_2$ (**30**), $\text{Ni}(\text{L}^{\text{ISQ}^1})_2$, $\text{Ni}(\text{Cl}^{\text{L}^{\text{ISQ}^1}})_2$, $\text{Pd}(\text{L}^{\text{ISQ}^1})_2$ (L^{ISQ^1} и $\text{Cl}^{\text{L}^{\text{ISQ}^1}}$ соответственно — L^1 и Cl^{L^1} в форме семихинона, dmtacn — 1,4-диметил-1,4,7-триазабициклононан) изучены методом PCA.⁹ Комплекс меди **30** и комплексы двухвалентных никеля и палладия имеют плоско-квадратное окружение центрального атома металла. Комплекс **29** имеет основное состояние $S = 1$, что связано с сильным антиферромагнитным взаимодействием между $d_{x^2-y^2}$ -орбиталью Cu^{II} и π -орбиталью радикального лиганда. Комплекс **28** содержит три практически ортогональных семихиноновых лиганда L^{ISQ^1} и имеет основное спиновое состояние $S = 3/2$. Остальные комплексы являются синглетными бирадикалами с d^8 -конфигурацией центрального атома двухвалентного металла и диамагнитны. Детальное изучение электрохимического окисления и восстановления всех пяти комплексов показало серию обратимых одноэлектронных стадий, причем все процессы идут по лиганду.

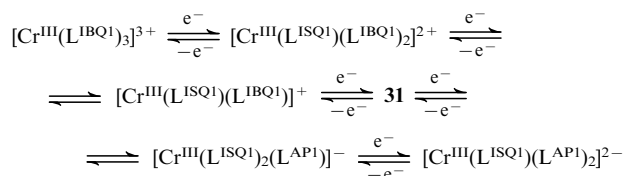
Для лиганда HL^1 ($\text{Ar} = \text{Ph}$)¹¹⁰



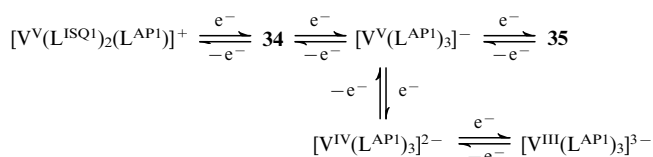


описаны также комплексы $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{L}^{\text{ISQI}})_3$ (**31**), $\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^{\text{ISQI}})_3$ (**32**), $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^{\text{ISQI}})_3$ (**33**) и целая серия комплексов ванадия, в том числе $\text{V}^{\text{V}}\text{L}^{\text{ISQI}}(\text{L}^{\text{API}})_2$ (**34**) и $\text{V}^{\text{V}}(\text{L}^{\text{API}})_2(\text{HL}^{\text{API}})$ (**35**). Для всех пяти соединений **31–35** проведен рентгеноструктурный анализ.

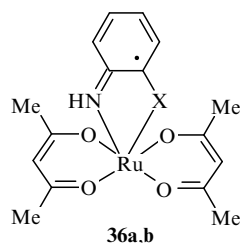
Электрохимическое поведение перечисленных комплексов авторы объясняют протеканием процессов окисления и восстановления как по металлу, так и по лиганду в зависимости от природы металла, входящего в состав комплекса. Например, для комплекса хрома **31** все окислительно-восстановительные процессы происходят исключительно по лиганду.



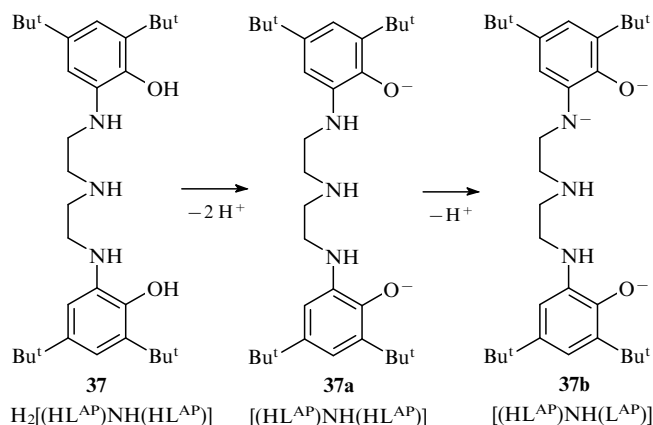
В то же время в случае комплекса ванадия **34** вторая и третья стадии восстановления идут по металлу, и, кроме того, высокоокисленные члены окислительно-восстановительного ряда электрохимически недоступны.



Диамангнитные комплексы $\text{LRu}^{\text{II}}(\text{асас})_2$ (**36a,b**) (L — *o*-иминохинон (**36a**) или *o*-иминотиосемихинон (**36b**)) (для соединения **36a** есть данные PCA) ¹¹³ необратимо окисляются или восстанавливаются электрохимически, превращаясь в парамагнитные однозарядные катионы и анионы, причем, согласно электрохимическим, расчетным и спектральным данным, процессы окисления и восстановления протекают по лиганду (ниже для простоты лиганды асас опущены; в скобках приведены возможные альтернативные формулы соединений).

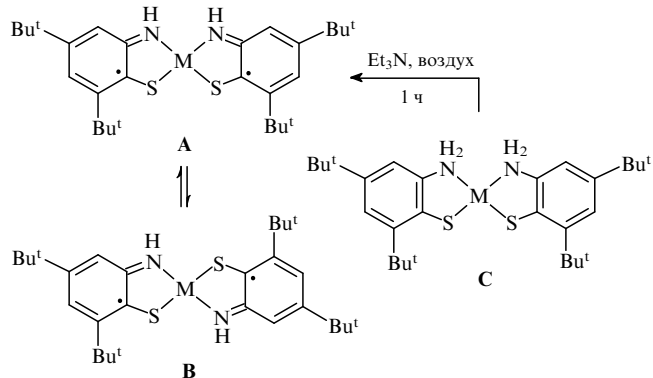

$$X = O(\mathbf{a}), S(\mathbf{b}).$$

N,N' -Бис[-(2,4,6-ди-*трет*-бутил)гидроксифенил]диэтилентриамин **37** исследован в реакциях комплексообразования с элементами первого ряда переходных металлов (ванадием, хромом, железом, кобальтом).¹¹⁰ Выделенные комплексы, содержащие лиганд в трех показанных формах, детально исследованы электрохимически и спектроскопически, а ванадиевый комплекс $V^V O[(HL^{AP})NH(L^{AP})]$ с лигандом в виде трехзарядного аниона **37b** — методом PCA.



8. Комплексы *o*-аминотиофенолов и их селен- и теллурсодержащих аналогов

Синтезированы и исследованы нейтральные плоско-квадратные бис(*o*-иминотиосемихинонатные) комплексы Ni^{II} , Pd^{II} и Pt^{II} . Будучи синглетными бирадикалами, эти комплексы диамагнитны. Реакцией *o*-аминотиофенолов с солями M^{2+} в спирте или ацетонитриле на воздухе получены как комплексы с незамещенными в бензольном кольце лигандами,^{46, 114–116} так и черно-синие комплексы на основе 2,4-ди-*трет*-бутил-6-аминотиофенола.^{12, 117} Структура всех полученных комплексов подтверждена данными ЯМР, электронной спектроскопии, ЭПР и в большинстве случаев РСА. Согласно спектрам ЯМР, для комплексов с ди-*трет*-бутилзамещенными лигандами в растворе наблюдается быстрое равновесие *цис*- и *транс*-форм **A** и **B**.



M = Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II} (**A**, **B**); M = Ni^{II}, Pd^{II} (**C**).

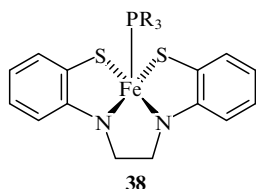
И *цис*-, и *транс*-форма комплексов выделены и изучены методом РСА. В случае Ni взаимопревращение *цис*–*транс*-форм быстрое, в случае Pd имеет промежуточную скорость, а в случае Pt — медленное. Отметим, что в инертной атмосфере из *о*-аминотиофенолов и солей M^{2+} образуется бежево-желтый «классический» комплекс С.

Спектроэлектрохимическое и электрохимическое исследование комплексов **A** и **B** показывает обычную серию переноса электронов, в которой идентифицируются однозарядный катион, нейтральная частица, одно- и двухзарядный анионы.¹³ Спектры ЭПР однозарядных катионов никелевого и платинового комплексов подтверждают, что окисление происходит исключительно по лиганду с образованием $[M^{II}(L^{ISQ})(L^{IBQ})]^+$, где L^{IBQ} — *o*-иминотиохинон. Напротив, для соответствующих однозарядных анионов строение комплекса лучше всего представлять резонансными структурами $[M^{II}(L^{ISQ})(L^{AP})]^-$ и $[M^I(L^{ISQ}_2)]^-$ со значительным вкладом последней (L^{AP} — *o*-имидотиофенолятный двухзарядный анион).

В электронных спектрах *o*-иминотиосемихинонаты радикал проявляется двумя интенсивными полосами $\pi-\pi^*$ -переноса заряда в видимой области при ~ 640 и 560 нм, а в ИК-спектрах — интенсивной полосой переноса заряда лиганд–лиганд на границе видимой и ближней ИК-области при $730-840$ нм.¹²

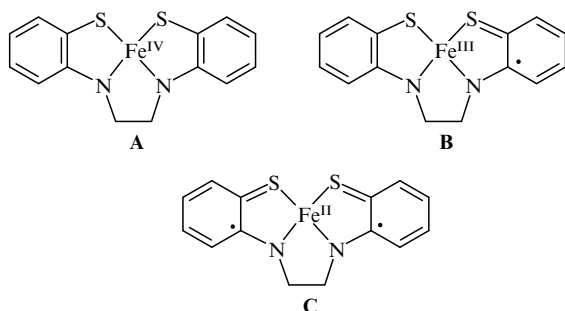
Проведенный в работе¹² анализ по литературным данным геометрических особенностей 120 изученных комплексов, содержащих лиганды *o*-аминотиофенолятного типа, позволил разработать критерии для определения степени протонирования и окисления лигандов в этих комплексах. Как и в *o*-фенилендиаминовых и *o*-катехолатных комплексах, показательны длины связей C–N, C–S и длины связей C=C в бензольном кольце. При этом длины связей в лиганде практически не зависят от природы координированного металла. Для неинноцентных *o*-аминотиофенолятов радикальная форма (L^{ISQ}) в координационных соединениях преобладает.

В 1997 г. синтезирована и изучена (РСА, спектральные методы) серия комплексов **38**, содержащих пятикоординированные атомы железа и *o*-амидотиофенолятные лиганды.¹¹⁸



R = Me, Et, Prⁿ, Buⁿ, Ph, cyclo-C₆H₁₁, OMe, OPh.

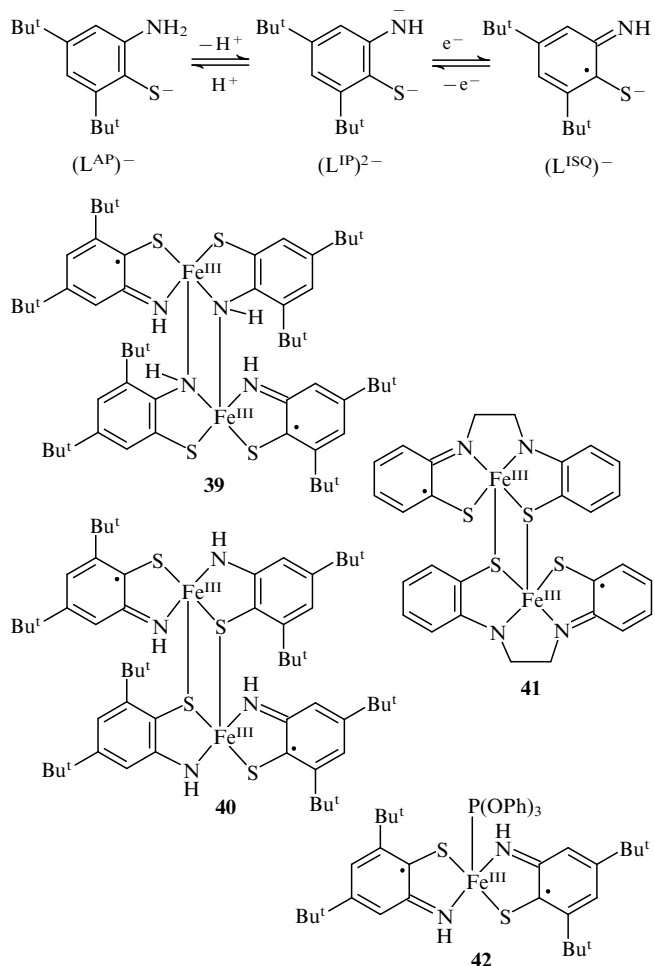
Авторы работы¹¹⁸ рассматривают лиганд как редокс-инноцентный четырехзарядный анион 1,2-этандиамидо-*N,N'*-бис(2-бензотиолат)⁴⁻, а комплекс в целом как комплекс Fe^{IV} ($S = 1$) (**A**). Такая структура соответствует наблюдаемому для него при комнатной температуре магнитному моменту $2.76 \mu_B$, данным циклической вольтамперометрии (обратимое восстановление комплекса при $+0.04$ и -0.86 В, что отнесено авторами соответственно к переходам Fe^{IV}/Fe^{III} (**A/B**) и Fe^{III}/Fe^{II} (**B/C**)) и данным мёсбауэровской спектроскопии, хотя авторы и не проводят полный анализ последнего спектра.



Однако в работах^{12, 119} такое описание структуры комплексов оспаривается. Согласно данным авторов исследования¹¹⁹, длины связей в изученных методом РСА комплексах этого класса типичны для комплекса *o*-иминотиосемихинонатового радикала, и физическая степень окисления железа в комплексе равна $+2$ (структура **C**), а наблюдаемая для основного состояния комплекса величина спина $S = 1$ объясняется сильным внутримолекулярным ферромагнитным взаимодействием двух органических радикалов с низкоспиновым ионом железа. Проведенный в исследовании¹² анализ спин-гамильтониана подтверждает это предположение. Авторы работы¹¹⁹ воспроизвели эксперимент Селлмана с соавт.¹¹⁸ и установили, что указанный в данной работе магнитный момент $2.76 \mu_B$ имеет только свежеполученный

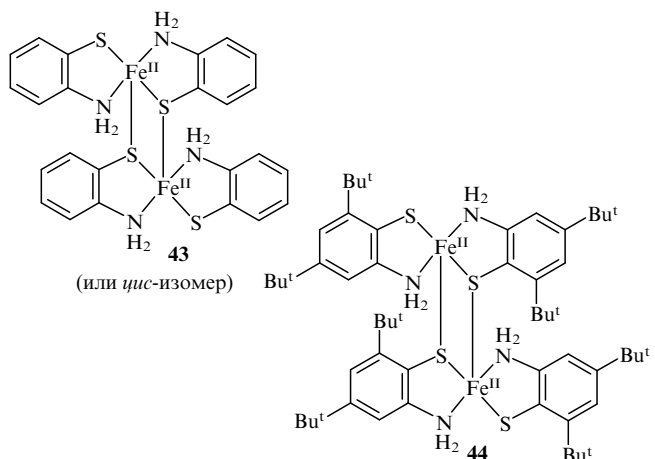
комплекс, а после двух перекристаллизаций магнитный момент снижается до $0.6 \mu_B$.

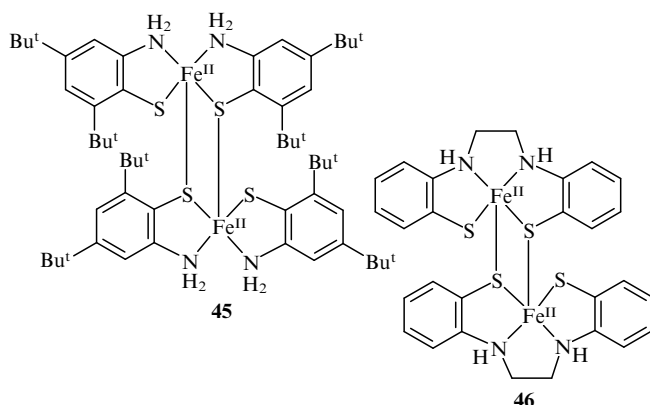
Аналогичные комплексы железа, содержащие ди-*трет*-бутилзамещенные *o*-иминотиосемихинонаты фрагменты, описаны в работе¹¹⁹. Получены и охарактеризованы данными РСА биядерные комплексы $(\mu-NH, NH)[Fe^{III}L^{IP}L^{ISQ}]_2$ (**39**), $(\mu-S, S)[Fe^{III}L^{IP}L^{ISQ}]_2$, (**40**, **41**) и мооядерный $Fe^{III}(L^{ISQ})_2[P(OPh)_3]$ (**42**).



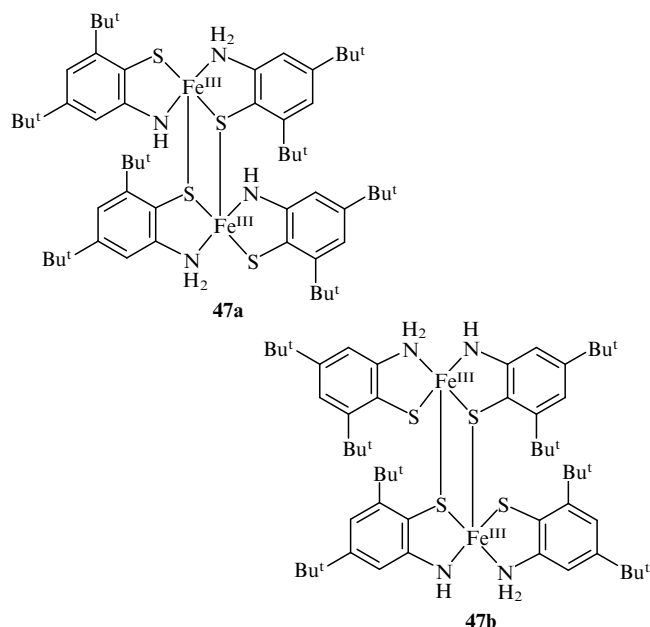
Уровень окисления лигандов установлен на основании рентгеноструктурных данных, а также данных ЭПР, электронной и мёсбауэровской спектроскопии.

В работе¹²⁰ в инертной атмосфере и в нейтральной среде, т.е. в условиях, исключающих депротонирование, синтезированы димерные комплексы **43–46**.





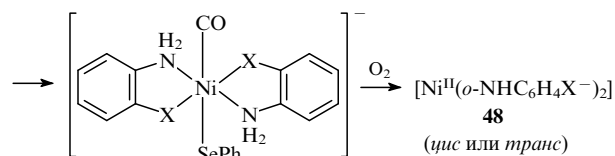
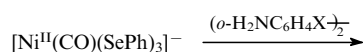
Комплексы **43–45** чувствительны к действию воздуха, и в присутствии следов кислорода превращаются в комплекс $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{ABT}})_2\text{L}^{\text{ISQ}}]$ (L^{ABT} — *o*-аминобензотиолат-анион), обладающий основным спиновым состоянием $S = 3/2$. В присутствии Et_3N и следов O_2 образуются димеры **47a,b**.



Структуры соединений **44**, **46** и **47a** определены методом РСА. Мёссбауэровские спектры для соединений **43–45** строго доказывают присутствие высокоспинового иона железа, тогда как в димерах **47a,b** оба среднеспиновых иона Fe ($S_{\text{Fe}} = 3/2$) антиферромагнитно спарены, что дает основное состояние $S = 0$.

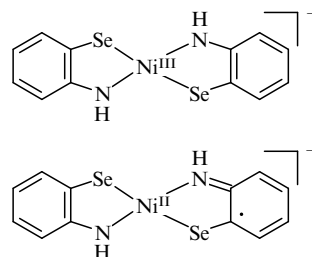
Комплексы двух- и трехвалентного кобальта с такими же лигандами, как в комплексах **31–35**, **39–47**, описаны в работе¹²¹. Показано, что во всех синтезированных комплексах лиганды редокс-нейннотцентные, но протекание процессов окисления и восстановления по металлу или по лиганду зависит от состояния (анионного, анион-радикального или нейтрального) лиганда и степени окисления центрального атома металла в исходном комплексе.

В 2003 г. синтезированы селен- и теллурсодержащие лиганды (аналоги *o*-аминотиофола) и окислительным присоединением 2-аминофенилдихалькогенидов к аниону $[\text{Ni}(\text{CO})(\text{SePh})_3]^-$ получены их комплексы с никелем **48**.¹²²

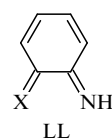


$\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$

Комплексы $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH-}o)_2]^-$ и $\text{cis-}[\text{Ni}(\text{TeC}_6\text{H}_4\text{NH-}o)_2]^-$ (в виде солей с катионом $(\text{PPh}_3)_2\text{N}^+$) изучены методом РСА. Для всех комплексов приводятся также данные рентгеноэлектронной спектроскопии и расчетов методом DFT. Авторы делают вывод, что однозарядные анионы $[\text{Ni}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH-}o)_2]^-$ и $[\text{Ni}(\text{TeC}_6\text{H}_4\text{NH-}o)_2]^-$ лучше всего описывать как резонансные гибриды форм никель(III)бис[*o*-амидохалькогенолят(2–)] и никель(II)бис[*o*-иминохалькогенобензосемихинонат(1–)].



В работе¹²³ приводятся результаты расчетов делокализации d-электронов металла в бис(бипиридил)рутениевых комплексах редокс-активных хиноидных лигандов $\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{LL}$.



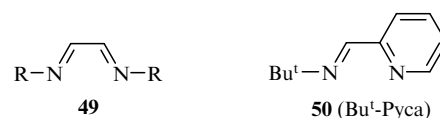
$\text{X} = \text{NH}, \text{O}, \text{S}$.

Результаты расчетов, подтвержденные электронными спектрами полученных соединений, позволяют сделать вывод, что степень взаимодействия между π -орбиталями рутения и лиганда LL возрастает в последовательности $\text{NH} < \text{O} < \text{S}$.

III. Комплексы лигандов, содержащих дииминовый фрагмент

1. Комплексы α -дииминов и их фосфорных аналогов — 2,2'-бифосфининов

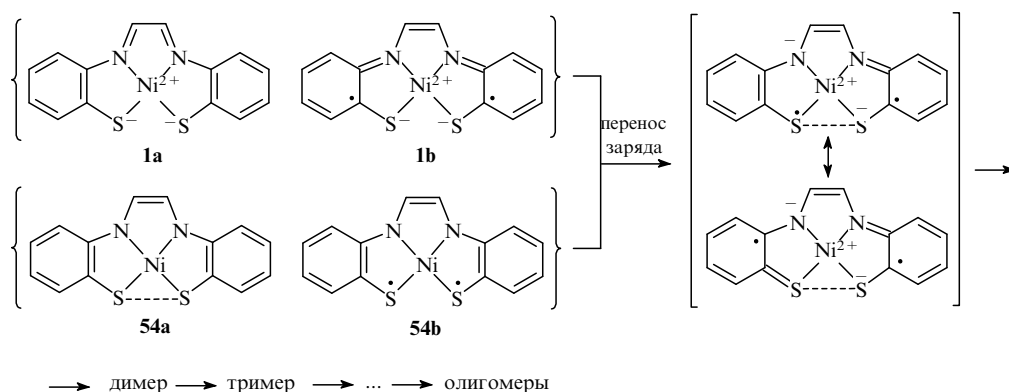
К комплексам данного структурного типа отнесены как комплексы производных 1,2-дикетонов (**49**), так и комплексы лигандов, в которых дииминовый фрагмент входит в состав гетероциклической системы (**50**, **bipy** и т.п.).



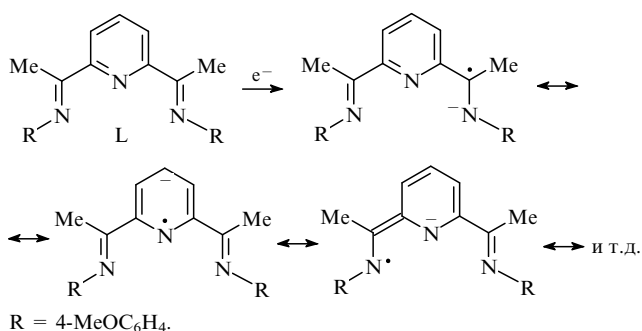
$\text{R} = \text{Alk}, \text{Ar}$.

Комплексы 1,4-дизамещенных 1,4-диазабутадиенов **49** ($\text{R} = \text{Bu}^t$, $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$, 4-MeC₆H₄, 2,6-Me₂C₆H₃) с PtMe_2 , PtMe_4 и PtMe_5 были исследованы спектроскопически и рассчитаны методом DFT.¹²⁴ Согласно полученным данным, в этих соединениях наблюдается значительный перенос

Схема 3



(восстановление по лиганду), а второй — $[\text{Co}^{\text{I}}\text{L}_2]\text{PF}_6$ (восстановление по металлу).



4. Комплексы с лигандами типа пентан-2,4-дионбис(2-алкилизотиосемикарбазона)

Темплатная реакция конденсации между пентан-2,4-дионом и гидрохлоридом *S*-алкилизотиосемикарбазида в присутствии иона двухвалентного металла (Ni ,^{136, 137} Co ,¹³⁸ Fe ^{139–141}) приводит к образованию комплексов, содержащих в качестве лиганда пентан-2,4-дионбис(2-алкилизотиосемикарбазон) (H_3L) (схема 4).

Данный лиганд обладает сложным координационным поведением по отношению к переходным металлам, поскольку, во-первых, может существовать в различных протонированных формах: $(\text{H}_3\text{L})^0$, $(\text{H}_2\text{L})^-$, $(\text{HL})^{2-}$ и $(\text{L})^{3-}$; во-вторых, может быть двухэлектронно окислен также до двух различным образом протонированных форм: $(\text{HL})^0$ и $(\text{L})^-$.

Моно- и биядерные комплексы никеля, содержащие неинноцентные пентан-2,4-дионбис(2-алкилизотиосемикарбазонатные) лиганды, существуют в двух формах, которые различаются степенью окисления лиганда:¹⁴² красно-коричневых, чувствительных к окислению воздухом $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{HL})$ **55** и парамагнитных черно-зеленых окисленных формах $\text{Ni}(\text{L}-\text{L})\text{Ni}$ **56** (в таком написании никель формально трехвалентен, однако в реальном комплексе, изученном методом PCA, вероятно, происходит окисление лиганда и восстановление никеля до степени окисления + 2).

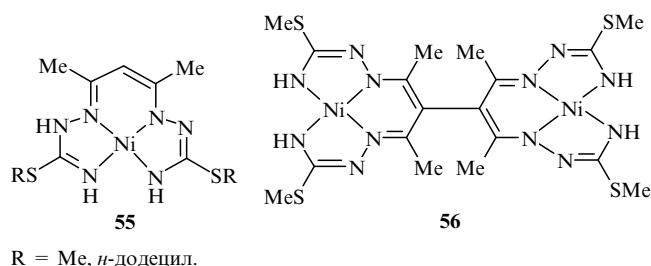
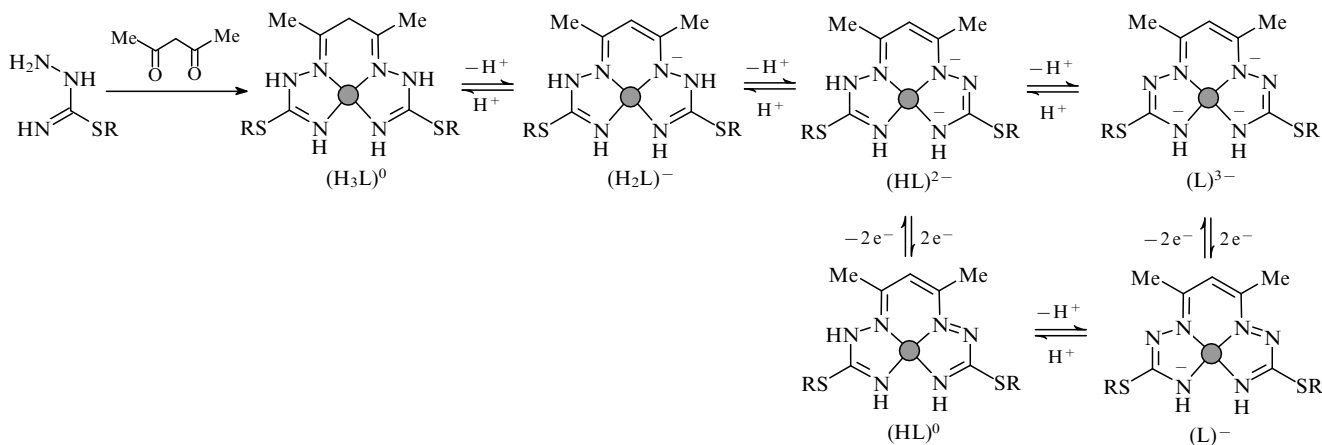


Схема 4

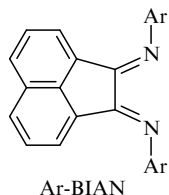


● — ион металла.

Как окисление, так и восстановление биядерного комплекса протекает по лиганду с сохранением степени окисления атомов никеля.

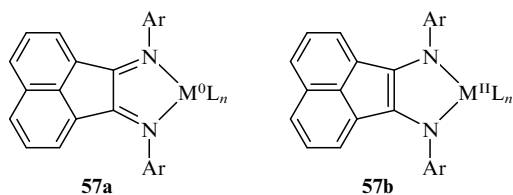
5. Комплексы бис(арилимино)аценафтен

В последние годы большое внимание привлекают бис(арилимино)аценафтен (Ar-BIAN), комплексы которых с переходными металлами могут служить катализаторами ряда реакций органических соединений.^{143–151}

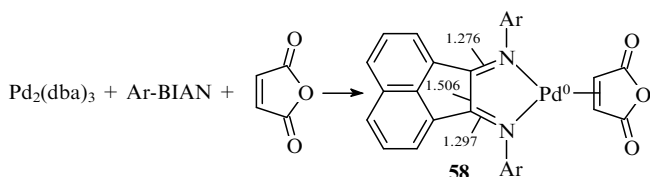


По сравнению с другими дииминовыми лигандами производные BIAN являются более жесткими молекулами (из-за присутствия нафталинового фрагмента), и эта жесткость обеспечивает, во-первых, идеальную для координации пространственную направленность неподеленных электронных пар атомов азота и, во-вторых, почти полную инертность к гидролизу и разрыву центральной связи C—C.¹⁵¹ (Гидролиз представляет серьезную проблему при использовании в катализе большинства дииминовых лигандов.)

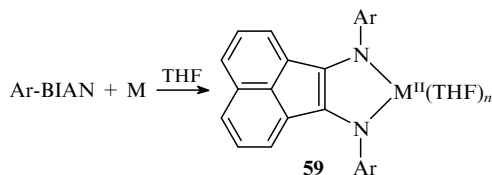
Нейтральный комплекс (Ar-BIAN)ML_n *a priori* можно представить как соединение или нульвалентного металла **57a** или двухвалентного металла **57b**, т.е. он является нейноцентным.



Взаимодействие Ar-BIAN с нульвалентными переходными металлами обычно приводит к образованию дииминовых структур. Примером может служить комплекс палладия **58**¹⁴⁶ (длины связей указаны в Å; dba — дибензилиден-ацетон).



Щелочные и щелочноземельные металлы образуют при взаимодействии с Ar-BIAN диаимидные комплексы **59**.^{144, 147}

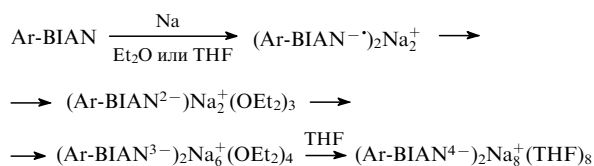


Ar = 2,6-Pr₂C₆H₃; M = Mg, Ca.

M	C—N, Å	C=C, Å
Mg	1.401, 1.408	1.389
Ca	1.391, 1.402	1.409

Комплексы Ar-BIAN чрезвычайно легко восстанавливаются, причем восстановление происходит по лиганду^{148–150} и при значительно менее отрицательных потенциалах по сравнению с другими дииминовыми лигандами. Так, электрохимические исследования показывают, что Re^I(Ph-BIAN)(CO)₃Cl восстанавливается при потенциалах (–0.65 В) на 1 В менее отрицательных, чем Re^I(bipy)(CO)₃Cl (–1.64 В).¹⁵⁰ Это свидетельствует о том, что π-акцепторные свойства Ar-BIAN гораздо сильнее, чем у других дииминов.

Химическое восстановление свободного 2,6-Pr₂C₆H₃-BIAN действием Na или Li в эфирных растворителях приводит к последовательному образованию радикал-аниона, двухзарядного аниона, трехзарядного радикал-аниона и, наконец, четырехзарядного аниона, которые были выделены и исследованы с помощью электронной спектроскопии и РСА.^{151, 152} Одно-, трех- и четырехзарядные анионы имели димерные структуры.

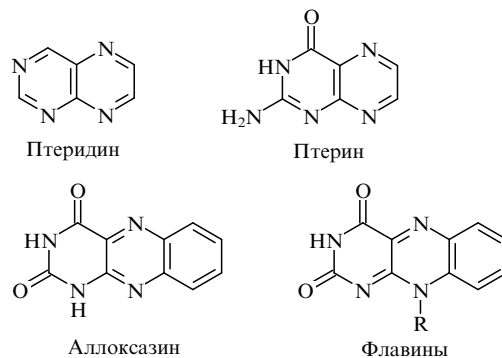


При восстановлении первые два электрона переходят на диазидиновый фрагмент, а два последующих — на π-систему нафталина.¹⁵²

Возможность четырехэлектронного восстановления, безусловно, свидетельствует о том, что две почти вырожденные HOMO Ar-BIAN расположены очень низко.

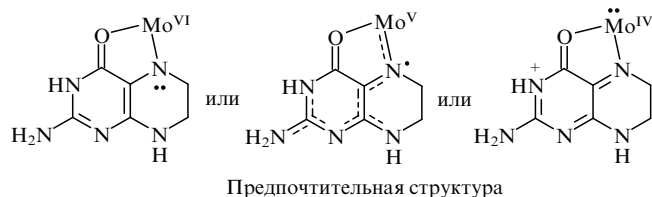
IV. Птериновые комплексы

Еще одна группа нейноцентных азотсодержащих лигандов включает птерины, птеридины и структурно подобные им аллоказины и флавины, в комплексах которых наблюдается сильное взаимодействие между ионом переходного металла и лигандом.¹⁵³



Поскольку степень делокализации электронов между металлом и координированным птерином может быть различной, проблема заключается в установлении формальной степени окисления металла и птерина в каждом конкретном случае. Очевидно, что молекулы птерина, птеридина и их аналогов редокс-активны, и обычно при их координации с переходными металлами наблюдается высокая степень делокализации электронов между металлом и лигандом.¹⁵³ Как и в случае других нейноцентных лигандов, окислительно-восстановительные характеристики переходного металла и лиганда в металл-птериновых и металл-птеридиновых комплексах наиболее удобно определять на основании данных РСА и электронной спектроскопии в видимой области. Для молибденовых комплексов птериновых лигандов структурные критерии такого отнесения приведены в работах^{154, 155}.

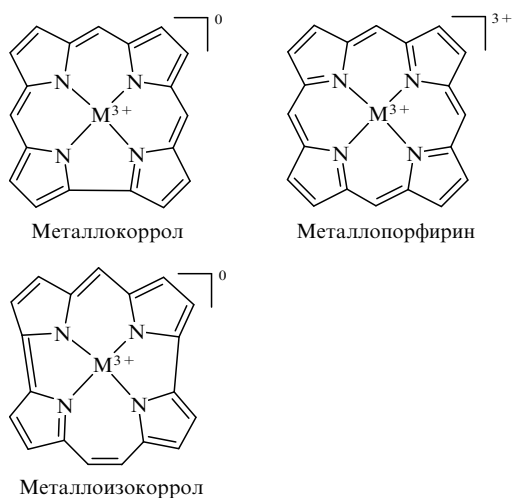
В частности, для комплекса молибдена с тетрагидроптерином, согласно данным электронной и фотоэлектронной спектроскопии, предпочтительна структура $\text{Mo}^{\text{V}}(\text{H}_3\text{pterin}^{\bullet})$ (показан фрагмент комплекса).¹⁵³



Редокс-резонанс аналогичных структур предложен в работе¹⁵⁶ для описания структур молибденовых комплексов восстановленного птерина и флавина. Для комплексов рутения, меди и рения на основании данных циклической вольтамперометрии и электронной спектроскопии в видимой области доказан значительный перенос заряда металл → лиганд со стабилизацией восстановленных по лиганду форм комплексов.¹⁵⁷ Проведено также спектральное, электрохимическое и рентгеноструктурное исследование птериновых и птеридиновых комплексов иридия,¹⁵⁸ меди,^{159–162} железа(II),¹⁶⁰ кобальта(II)¹⁶⁰ и цинка.¹⁶¹

V. Порфирины, корролы и изокорролы

Порфирины и корролы стабилизируют высоковалентные состояния координированных атомов металлов. Согласно расчетам методом DFT и данным спектров КР, корролы и порфирины имеют качественно похожее строение валентных орбиталей.¹⁶³ Изокорролы в целом также сходны с корролами, однако имеют основное состояние другой симметрии ($^2A''$ для корролов, но $^2A'$ для изокорролов), что приводит к иному $d\pi$ – $p\pi$ -взаимодействию металл–лиганд.^{163,164} И для порфиринов, и для корролов, и для изокорролов существуют две очень близкие по энергии окисленные катион-радикальные формы; при этом для комплексов коррола и изокоррола с медью π -катион-радикал Cu^{II} немного выше по энергии, чем диамагнитный d^8 -комплекс Cu^{III} , а для комплексов никеля, напротив, низкоспиновый Ni^{II} -содержащий π -катион-радикал имеет более низкую энергию, чем состояние с Ni^{III} , что согласуется с экспериментальными данными.¹⁶³

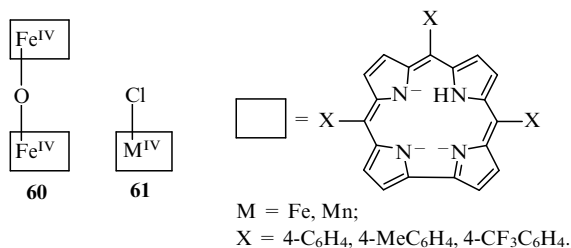


Железосодержащие металлопорфириновые катион-радикалы постулируются в качестве интермедиатов в процессах, катализируемых природными пероксидазами, каталазами и их синтетическими аналогами.¹⁶⁵ Формально в этих интермедиатах железо имеет степень окисления +5, однако лучше

их рассматривать как Fe^{IV} -оксипорфириновые π -катион-радикалы.¹⁶⁶

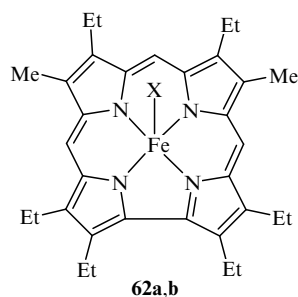
Одноэлектронное восстановление комплексов Au^{III} с замещенными порфириновыми лигандами, как показано в исследовании¹⁶⁷, протекает по-разному в зависимости от характера заместителя в β -положениях пиррольных фрагментов макроцикла: если порфириновый цикл содержит донорные 3,5-ди-*трет*-бутилбензольные заместители, восстановление протекает по атому металла с образованием Au^{II} -порфирина; если же лиганд содержит акцепторные NO_2 -группы, при восстановлении образуется Au^{III} -комплекс порфиринового π -катион-радикала.

Триарилкорроловые комплексы Fe^{IV} и Mn^{IV} **60**, **61** исследованы в работе¹⁶⁸.



Первый потенциал окисления комплексов **61** выше, чем для соответствующего оксо-димера **60**, что подтверждает более окисленное состояние корролового лиганда в комплексах **61** (лиганд уже окислен до радикалоподобного состояния).¹⁶⁸ Этот вывод согласуется с предположением, высказанным Уолкером с соавт.,¹⁶⁹ что ион железа в комплексах типа хлоро(октаалкилкорролато)железо(IV) имеет промежуточный спин ($S = 3/2$) и антиферромагнитно спарен с корроловым π -радикалом. Согласно расчету методом DFT, это спаривание является результатом взаимодействия d_{z^2} -орбитали металла и π -орбитали симметрии b_1 коррола. В противоположность этому в димере **60** корроловый лиганд, по видимому, не является радикалом.

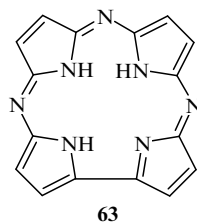
Два содержащих аксиальные лиганды комплекса октаалкилкорролата с железом **62a,b** исследованы методами ЯМР¹H и мёссбауэровской спектроскопии. Изучена температурная зависимость их магнитной восприимчивости¹⁷⁰ с целью определения истинной электронной конфигурации анионных корролатов железа: являются они Fe^{IV} -корролатами(3–) или же Fe^{III} -корролатами(2–) с антиферромагнитным спариванием электронов иона железа и макроциклического лиганда; в обоих случаях суммарный спин равен 1.



X = Cl (a), Ph (b).

Измерения магнитной восприимчивости и результаты DFT-расчетов указывают на неинноцентные свойства макроциклического корролатного лиганда для хлорсодержащего комплекса **62a**. Для фенилкорролатного комплекса **62b** точный вывод сделан не был, однако авторы предполагают, что в обоих комплексах корролат проявляет себя как неинноцентный лиганд, но в хлорсодержащем комплексе — в значительно большей степени.

В то же время для комплексов Fe^{IV} и Mn^{IV} с корролазином (**63**)



63

расчет показывает,¹⁷¹ что этот лиганд значительно ближе к классическим и стабилизирует «более чистое» высоковалентное состояние иона переходного металла.

Комплексы β -октафторкорроловых лигандов с Cu^{II} и Fe^{III} синтезированы и исследованы в работе¹⁷¹. Согласно данным спектроскопии ЯМР и расчетам методом DFT, электронодефицитный фторсодержащий коррол в комплексе LFeCl имеет значительно менее радикальный характер, чем в комплексе с соответствующим нефторированным лигандом. Для комплекса меди с октафторкорролом показано существование термически достижимого парамагнитного возбужденного состояния, в котором лиганд имеет радикальный характер.

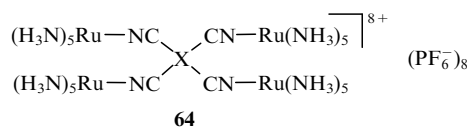
В серии работ^{172–177}, посвященных рентгеноструктурному исследованию металлопорфиринов ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Fe}$), выявлено значительное альтернирование длин связей в 16-членном цикле порфириновых лигандов. На основании структурных данных, а также данных различных спектроскопических методов^{163,169} и расчета методом DFT авторы работы¹⁷⁰ делают вывод, что действительная их структура близка к комплексу более низковалентного состояния металла с π -катион-радикальным лигандом, т.е. порфирины и корролы являются типичными неинноцентными лигандами (следует иметь в виду, что для высоковалентных комплексов переходных металлов с порфириновыми и коррольными лигандами можно изобразить множество валентно-таутомерных электронных распределений).

С использованием различных методов импульсной спектроскопии (ЭПР, ЭСЭ, ENDOR) в работе¹⁷⁸ сформулированы простые правила, позволяющие предсказать для комплексов железа с ароматическими макроциклами (порфиринами и корролами, а также хлоринами), где будет локализована спиновая плотность: на металле или на лиганде.

VI. Тетрацианоэтиленовые, тетрацианохинодиметановые и тетраиминоэтиленовые комплексы

Молекулы тетрацианоэтилена (TCNE) и 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана (общее обозначение TCNX) представляют собой, согласно результатам исследования¹⁷⁹, «наименее инноцентные» из органических лигандов, поскольку их π^* -орбитали расположены очень низко по энергии. Обычно легко восстанавливающиеся тетрацианоэтилен и 7,7,8,8-тетрацианохинодиметан в реакциях с солями переходных металлов образуют либо моно-, ди-, три- или тетраядерные комплексы анион-радикалов $\text{TCNX}^{\cdot-}$ и двухзарядных анионов TCNX^{2-} , либо π -комплексы с координацией по $\text{C}=\text{C}$ -связи, либо ион-парные соединения $\text{TCNX}^{\cdot-}(\text{ML}_n^+)$ без непосредственной координации.¹⁸⁰

В работах^{40,181} изучены тетраядерные комплексы рутения с TCNX **64**,

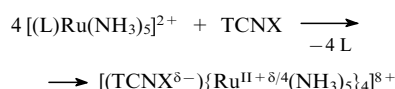


64



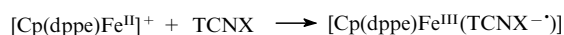
которые авторы описывают как полностью делокализованные симметричные π -системы с частично восстановленным лигандом и частично окисленными атомами металла.

Полученные соединения исследованы методами ЭПР, ЯМР, ИК-спектроскопии и циклической вольтамперометрии. Необычно, что тетраядерные комплексы имеют первый потенциал восстановления более отрицательный, чем свободный лиганд (аналогичное явление наблюдается и для комплексов железа с TCNX).⁴⁰ Этот факт можно объяснить значительным переносом заряда металл $\rightarrow$ лиганд в образующемся комплексе ($0 \leq \delta \leq 2$).



В синтезированных и описанных в той же статье аналогичных комплексах с 1,2,4,5-тетрацианобензолом и 2,3,5,6-тетрацианопиразином степень переноса заряда металл $\rightarrow$ лиганд значительно меньше.

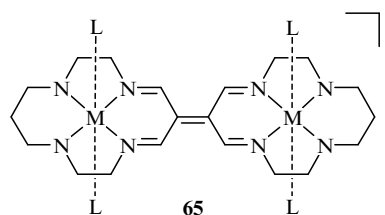
Комплексы рутения с TCNX описаны также в работах^{182–185}. Сходные выводы о переносе заряда металл $\rightarrow$ лиганд сделаны на основании данных ЭПР, ИК-спектроскопии, а также электрохимического изучения дискретных комплексов марганца,^{40,184–186} осмия,¹⁸⁷ рения¹⁸⁸ и железа.¹⁸⁹ В работе¹⁸⁹ высказано предположение, что взаимодействии циклопентадиенильного комплекса Fe^{II} с TCNX приводит к образованию анион-радикального комплекса железа(III).



Далее лиганд, возможно, восстанавливается до двухзарядного аниона.

В рамках данного обзора мы ограничиваемся обсуждением дискретных тетрацианоэтиленовых и тетрацианохинодиметановых комплексов. Однако описано также значительное число аналогичных координационных полимеров, в которых лиганды TCNX служат мостиками.¹⁷⁹

Основное электронное состояние родственных комплексов **65** с четырьмя иминогруппами ранее^{190–194} описывали как смешанно-валентную форму, в которой один атом металла имеет степень окисления +2, а другой — +3. Однако, согласно данным электронной спектроскопии и полумпирических квантово-химических расчетов, в случае никеля такой комплекс правильнее описывать как идентичную пару Ni^{II} -центров, связанных мостиковым анион-радикальным лигандом.¹⁹⁵

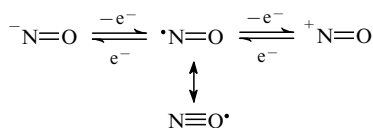


65

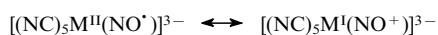
$\text{M} = \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Ru}$; $\text{L} = \text{Hal}^-$ или молекула растворителя.

VII. Комплексы с оксидом азота(II)

Частица NO — типичный неинноцентный лиганд,¹⁹⁶ поскольку может существовать в трех формах: диамагнитной π-акцепторной катионной, парамагнитной нейтральной радикальной и диамагнитной анионной.



Комплексы $[(\text{NC})_5\text{M}(\text{NO})]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$), содержащие в качестве лигандов $\text{NO}^\bullet$, синтезированы и изучены с помощью спектроскопии ЭПР,^{197–201} ИК-спектроскопии,²⁰² электрохимическим методом,²⁰² а также проведены расчеты методом DFT.²⁰¹ Согласно результатам последних, спиновая плотность сосредоточена преимущественно на нитрозильном фрагменте молекулы, и электронную структуру данных комплексов правильно отображает резонансный гибрид двух структур с незначительным вкладом второй.

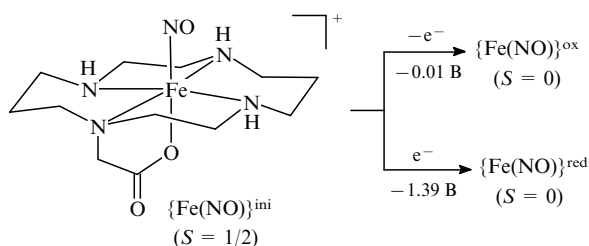


Синтезирован и изучен спектрально и электрохимически биядерный комплекс рутения $[(\text{NC})\text{Ru}(\text{py})_4(\text{CN})\text{Ru}(\text{py})_4(\text{NO})] \cdot (\text{PF}_6)_3$.²⁰³ Полученные данные показывают значительный перенос заряда от иона рутения, так что в структуру комплекса большой вклад вносит резонансная структура $\{\text{Ru}^\text{II} - \text{NO}^\bullet\}$.

В работе²⁰⁴ синтезированы и изучены методом PCA и спектрофотометрически пятикоординационный комплекс $[\text{Fe}(\text{OEP})(\text{NO})]\text{ClO}_4$ и шестикоординационный $[\text{Fe}(\text{OEP})(\text{im})] \cdot (\text{NO})\text{ClO}_4$ (im — имидазол, OEP — октаэтилпорфирин). Согласно мёссбауэровским спектрам, степень окисления железа в пятикоординационном комплексе выше, чем +3, однако данные ИК-спектроскопии не согласуются с такой большой степенью переноса заряда к NO.

Результаты рентгеноструктурного исследования, а также данные мёссбауэровской спектроскопии и ЭПР, полученные для нейтральных парамагнитных биядерных комплексов железа $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-SR})_2(\text{NO})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 2$; R — 5-амино-1,2,4-триазол-3-ил, 1,2,4-триазол-2-ил, 1-метилтетразол-5-ил, бензотриазол-2-ил,²⁰⁵ бензоимидазол²⁰⁶) указывают на d^7 -конфигурацию иона Fe^+ и электронейтральность NO-групп.

При взаимодействии низкоспинового комплекса $[\text{Fe}^\text{II}\text{Cl}(\text{cyclam-ac})]$ (cyclam-acH — 1,4,8,11-тетрааза-цикло-тетрадекан-1-ил-уксусная кислота) с NO в MeCN был получен октаэдрический комплекс $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{cyclam-ac})]^+(\text{PF}_6)^-$ ($\{\text{Fe}(\text{NO})\}^\text{ini}$; $S = 1/2$), который может быть химически одно-электронно окислен до комплекса $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{cyclam-ac})]^{2+} \cdot (\text{PF}_6^-)_2$ ($\{\text{Fe}(\text{NO})\}^\text{ox}$; $S = 0$) или $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{cyclam-ac})]^{2+} \cdot (\text{Cl}^-)(\text{ClO}_4^-)$, а также химически или электрохимически одно-электронно восстановлен до нейтральной молекулы $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{cyclam-ac})]^0$ ($\{\text{Fe}(\text{NO})\}^\text{red}$; $S = 0$).²⁰⁷



Состояние окисления железа и лиганда NO *a priori* можно представить следующими вариантами (цифры под формулами указывают спиновые состояния иона железа и NO).

$\{\text{Fe}(\text{NO})\}^\text{ox}$	$\{\text{Fe}(\text{NO})\}^\text{ini}$	$\{\text{Fe}(\text{NO})\}^\text{red}$
$\text{Fe}^\text{II}\text{NO}^+$ 0 0	$\text{Fe}^\text{II}\text{NO}^\bullet$ 0 1/2	$\text{Fe}^\text{II}\text{NO}^-$ 0 0
$\text{Fe}^\text{III}\text{NO}^\bullet$ 1/2 1/2	$\text{Fe}^\text{III}\text{NO}^-$ 1/2 0	$\text{Fe}^\text{III}\text{NO}^{\bullet-}$ 1/2 1/2
$\text{Fe}^\text{IV}\text{NO}^-$ 1 1	$\text{Fe}^\text{III}\text{NO}^-$ 1/2 1	

Электронная структура этих трех комплексов была установлена с помощью метода ЭПР, электронной, мёссбауэровской и ИК-спектроскопии, а кристаллическая и молекулярная структуры — методом PCA. Расчеты методом DFT позволили получить картину связывания в таких не содержащих гем низкоспиновых комплексах железа. Был сделан вывод, что в окисленном комплексе (ox) содержится N-координированный катион NO^+ , в исходном комплексе (ini) — нейтральный радикал $\text{NO}^\bullet$, а в восстановленном комплексе (red) — анион NO^- . Таким образом, окислительно-восстановительные процессы затрагивают только лиганд NO.

VIII. Заключение

В настоящем обзоре мы хотели привлечь внимание к результатам исследований природы связывания металла с лигандом в неинноцентных металлокомплексах, полученных в основном в течение последнего десятилетия. Структурные типы неинноцентных лигандов очень разнообразны — от малых молекул (NO) до макроциклов. В большинстве случаев такие лиганды имеют сопряженные π-системы, способные принимать или отдавать электроны, и часто редокс-активны лиганды, а не центральный атом металла.

Как уже отмечалось выше, неинноцентность — свойство комплекса в целом, а не только лиганда, поскольку центральный атом металла может сильно влиять на электронное строение лиганда, если имеется сильное смешивание орбиталей лиганда и металла. Например, известны случаи, когда свободный лиганд восстанавливается необратимо (анион-радикал неустойчив), но в составе комплекса восстановление становится обратимым (анион-радикал лиганда становится устойчивым). Вследствие переноса заряда между металлом и лигандом валентность металла в комплексе может меняться даже просто при изменении температуры образца.

Наиболее информативны и потому часто применяются для исследования природы связей в неинноцентных комплексах электрохимические и спектроскопические методы, рентгеноструктурный анализ, низкотемпературный ЭПР и ENDOR, электронная спектроскопия в видимой и ближней ИК-области. После синтеза новых комплексов, например нейтральных $[\text{ML}]^0$, их исследование обычно проводится с применением совокупности всех указанных методов, а также квантово-химических расчетов (в основном геометрии, обычно методом DFT). Электрохимические методы позволяют генерировать ионы и ион-радикалы $[\text{ML}]^{2+}$, $[\text{ML}]^+$, $[\text{ML}]^-$, $[\text{ML}]^{2-}$, и, если эти частицы достаточно устойчивы, их строение исследуется подходящими спектральными методами. Например, в случае устойчивых в трех редокс-состояниях бис(дитиолонов) никеля $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_2]^\pm$ ($z = 2-, 1-, 0$; R = H, Me, CF_3 , CN и др.)^{96,208} парамагнитный однозарядный анион исследован методом ЭПР. Если, как в рассматриваемом случае, спин в основном делокализован на лиганде, это служит прямым указанием на его неинноцентную природу. Электронные спектры и расчеты дают информацию о строении диамагнитных комплексов. Согласно этим дан-

ным, двухзарядные анионы комплексов никеля с дитиоленами можно рассматривать как нормальные комплексы Ni^{II} с двумя двухзарядными анионными 1,2-дитиолатными лигандами. Для нейтральных комплексов картина связывания неоднозначная. При одном описании предполагается бирадикальная структура основного состояния комплекса с неспаренными электронами, локализованными на лигандах (в основном на атомах α -C, связанных с атомами S), а при другом описании — делокализованная структура, включающая резонансные эндитиолатную и дитиокетонную формы лиганда. Рентгеноструктурный анализ позволяет получить структурные характеристики лиганда в комплексе (например, для $[Ni(S_2C_2Me_2)_2]$ в редокс-состояниях 2–, 1– и 0)⁸⁵ и сделать вывод о его электронном строении. Таким путем достигается лучшее понимание электронной структуры и природы связи металл–лиганд в неинноцентных комплексах.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 04-03-32845), фонда «Университеты России» (грант 05.03.005) и Российской академии наук (программа президиума РАН «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов химических реакций и процессов»).

Литература

1. M.D.Ward, J.A.McCleverty. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 275 (2002)
2. C.K.Jørgensen. *Coord. Chem. Rev.*, **1**, 164 (1966)
3. Е.К.Белоглазкина, А.А.Моисеева, А.А.Чижевский, Б.Н.Тарасевич, Н.В.Зык, К.П.Бутин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1885 (2003)
4. A.Juris, V.Balzani, F.Barigelletti, S.Campagna, P.Belser, A.Von Zelewsky. *Coord. Chem. Rev.*, **84**, 85 (1988)
5. M.C.Hughes, D.J.Macero. *Inorg. Chem.*, **15**, 2040 (1976)
6. C.G.Pierpont, C.W.Lange. *Prog. Inorg. Chem.*, **41**, 331 (1994)
7. H.Masui, A.B.P.Lever, P.R.Auburn. *Inorg. Chem.*, **30**, 2402 (1991)
8. R.H.Holm, M.J.O'Connor. *Prog. Inorg. Chem.*, **14**, 241 (1971)
9. P.Chaudhuri, C.N.Verani, E.Bill, E.Bothe, T.Weyhermüller, K.Wieghardt. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2213 (2001)
10. C.K.Jørgensen. *Oxidation Numbers and Oxidation States*. Springer Verlag, Berlin, 1969
11. M.A.Halcrow. *Heteroat. Chem.*, **13**, 494 (2002)
12. D.Herebian, E.Bothe, E.Bill, T.Weyhermüller, K.Wieghardt. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 10012 (2001)
13. H.Chun, T.Weyhermüller, E.Bill, K.Wieghardt. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 2489 (2001)
14. C.N.Verani, S.Gallert, E.Bill, T.Weyhermüller, K.Wieghardt, P.Chaudhuri. *Chem. Commun.*, 1747 (1999)
15. S.J.N.Burgmayer, H.L.Kaufmann, G.Fortunato, P.Hug, B.Fischer. *Inorg. Chem.*, **38**, 2607 (1999)
16. C.G.Pierpont. *Coord. Chem. Rev.*, **216–217**, 99 (2001)
17. C.G.Pierpont. *Coord. Chem. Rev.*, **219–221**, 415 (2001)
18. M.Fourmigué. *Acc. Chem. Res.*, **37**, 179 (2004)
19. A.Mederos, S.Dominguez, R.Hernandez-Molina, J.Sanchiz, F.Brito. *Coord. Chem. Rev.*, **193–195**, 913 (1999)
20. A.Mederos, S.Dominguez, R.Hernandez-Molina, J.Sanchiz, F.Brito. *Coord. Chem. Rev.*, **193–195**, 857 (1999)
21. E.Uhlig. *Z. Chem.*, **29**, 305 (1989)
22. A.Ghosh, E.Steene. *J. Inorg. Biochem.*, **91**, 423 (2002)
23. A.Vlcek Jr. *Chemtracts*, **11**, 352 (1998)
24. J.A.McCleverty, M.D.Ward, C.J.Jones. *Comments Inorg. Chem.*, **22**, 293 (2001)
25. N.Mezailles, F.Mathey, P.Le Floch. *Prog. Inorg. Chem.*, **49**, 455 (2001)
26. R.H.Holm, A.L.Balch, A.Davison, A.H.Maki, T.E.Berry. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2866 (1967)
27. A.L.Balch, F.Röhrscheid, R.H.Holm. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2301 (1965)
28. Г.А.Абакумов, В.К.Черкасов, М.П.Бубнов, О.Г.Эллерт, Ю.В.Ракитин, Л.Н.Захаров, Ю.Т.Стручков, Ю.Н.Сафьянов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2315 (1992)
29. C.W.Lange, C.G.Pierpont. *Inorg. Chim. Acta*, **263**, 219 (1997)
30. G.A.Fox, C.G.Pierpont. *Inorg. Chem.*, **31**, 3718 (1992)
31. W.Koch, H.-J.Kruger, A.Barbieri, M.Muther, V.Schünemann, A.X.Trautwein. *J. Inorg. Biochem.*, **59**, 397 (1995)
32. H.Jin, I.M.Turner, M.J.Nelson, R.J.Curbiel, P.E.Doan, B.M.Hoffman. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 5290 (1993)
33. F.N.Rein, R.C.Rocha, H.E.Toma. *J. Electroanal. Chem.*, **494**, 21 (2000)
34. F.N.Rein, R.C.Rocha, H.E.Toma. *J. Inorg. Biochem.*, **85**, 155 (2001)
35. A.DelMedico, E.S.Dodsworth, A.B.P.Lever, W.J.Pietro. *Inorg. Chem.*, **43**, 2654 (2004)
36. T.Nagata, K.Tanaka. *Inorg. Chem.*, **39**, 3515 (2000)
37. Г.А.Абакумов, В.К.Черкасов, А.В.Лобанов. *Докл. АН СССР*, **266**, 361 (1982)
38. Г.А.Абакумов, В.А.Гарнов, В.И.Неводчиков, В.К.Черкасов. *Докл. АН СССР*, **304**, 107 (1989)
39. Г.А.Абакумов, А.В.Крашила, В.К.Черкасов, И.Л.Еременко, С.Е.Нефедов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2094 (2001)
40. E.Waldhör, W.Kaim, M.Lawson, J.Jordanov. *Inorg. Chem.*, **36**, 3248 (1997)
41. R.M.Wood, K.A.Abboud, R.C.Palenik, G.J.Palenik. *Inorg. Chem.*, **39**, 2065 (2000)
42. D.A.Shultz, S.H.Bodnar, H.Lee, J.W.Kampf, C.D.Incarvito, A.L.Rheingold. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 10054 (2002)
43. D.A.Shultz, K.E.Vostrikova, S.H.Bodnar, H.-J.Koo, M.-H.Whangbo, M.L.Kirk, E.C.Depperman, J.W.Kampf. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1607 (2003)
44. M.Oh, G.B.Carpenter, D.A.Sweigart. *Acc. Chem. Res.*, **37**, 1 (2004)
45. M.Oh, G.B.Carpenter, D.A.Sweigart. *Organometallics*, **22**, 1437 (2003)
46. E.I.Stiefel, J.H.Waters, E.Billig, H.B.Gray. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3016 (1965)
47. A.L.Balch, R.H.Holm. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5201 (1966)
48. G.G.Christoph, V.L.Goedken. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3869 (1973)
49. G.A.Renovitch, W.A.Baker Jr. *J. Chem. Soc. A*, 75 (1969)
50. G.S.Hall, R.H.Soderberg. *Inorg. Chem.*, **11**, 2300 (1968)
51. D.R.Marks, D.J.Phillips, J.P.Redfern. *J. Chem. Soc. A*, 2013 (1968)
52. R.C.Elder, D.Koran, H.B.Mark Jr. *Inorg. Chem.*, **13**, 1644 (1974)
53. I.L.Eremenko, S.E.Nefedov, A.A.Sidorov, M.O.Ponina, P.V.Danilov, T.A.Stromnova, I.P.Stolarov, S.B.Katser, S.T.Orlova, M.N.Vargaftik, I.I.Moiseev, Y.A.Ustynyuk. *J. Organomet. Chem.*, **551**, 171 (1998)
54. А.А.Сидоров, С.Б.Кацер. *Журн. неорг. химии*, **39**, 900 (1994)
55. И.Г.Фомина, С.С.Талисманов, А.А.Сидоров, Ю.А.Устынюк, С.Е.Нефедов, И.Л.Еременко, И.И.Моисеев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 494 (2001)
56. А.А.Сидоров, П.В.Данилов, С.Е.Нефедов, М.А.Голубничая, И.Г.Фомина, О.Г.Эллерт, В.М.Новоторцев, И.Л.Еременко. *Журн. неорг. химии*, **43**, 930 (1998)
57. А.В.Решетников, М.О.Талисманова, А.А.Сидоров, С.Е.Нефедов, И.Л.Еременко, И.И.Моисеев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 136 (2001)
58. I.G.Fomina, A.A.Sidorov, G.G.Aleksandrov, S.E.Nefedov, I.L.Eremenko, I.I.Moiseev. *J. Organomet. Chem.*, **636**, 157 (2001)
59. А.А.Сидоров, М.О.Понина, С.Е.Нефедов, И.Л.Еременко, Ю.А.Устынюк, Ю.Н.Лузиков. *Журн. неорг. химии*, **42**, 952 (1997)
60. М.О.Талисманова, И.Г.Фомина, А.А.Сидоров, Г.Г.Александров, Н.Т.Берберова, А.О.Охлобыстин, Е.В.Шинкарь, И.Ф.Голованева, И.Л.Еременко, И.И.Моисеев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2556 (2003)
61. T.Jüstel, J.Bendix, N.Metzler-Nolte, T.Weyhermüller, B.Nuber, K.Wieghardt. *Inorg. Chem.*, **37**, 35 (1998)
62. S.K.Dutta, U.Beckmann, E.Bill, T.Weyhermüller. *Inorg. Chem.*, **39**, 3355 (2000)
63. A.K.Patra, M.Ray, R.Mukherjee. *Inorg. Chem.*, **39**, 652 (2000)

64. U.Beckmann, E.Bill, T.Weyhermüller, K.Wieghardt. *Inorg. Chem.*, **42**, 1045 (2003)
65. K.Ray, T.Weyhermüller, A.Goossens, M.W.J.Craje, K.Wieghardt. *Inorg. Chem.*, **42**, 4082 (2003)
66. D.T.Sawyer, G.S.Srivatsa, M.E.Bodini, W.P.Schaefer, R.M.Wing. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 936 (1986)
67. P.Ghosh, A.Begum, D.Herebian, E.Bothe, K.Hildenbrand, T.Weyhermüller, K.Wieghardt. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 563 (2003)
68. D.Sellmann, H.Binger, D.Harssinger, F.W.Heinemann, J.Sutter. *Inorg. Chim. Acta*, **300**, 829 (2000)
69. V.Bachler, G.Olbrich, F.Neese, K.Wieghardt. *Inorg. Chem.*, **41**, 4179 (2002)
70. D.Sellmann, M.Geck, F.Knoch, G.Ritter, J.Dengler. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3819 (1991)
71. R.Eisenberg. *Prog. Inorg. Chem.*, **12**, 295 (1970)
72. M.Nihei, M.Kurihara, J.Mizutani, H.Nishihara. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2964 (2003)
73. G.Rindorf, N.Thorup, T.Bjørnholm, K.Bechgaard. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **46**, 1437 (1990)
74. N.C.Schiødt, T.Bjørnholm, K.Bechgaard, J.J.Neumeier, C.Allgeier, C.S.Jacobsen, N.Thorup. *Phys. Rev. B*, **53**, 1773 (1996)
75. M.A.Mazid, M.T.Razi, P.J.Sadler. *Inorg. Chem.*, **20**, 2897 (1981)
76. M.Nakamoto, H.Kojima, M.Paul, W.Hiller, H.Z.Schmidbaur. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 1341 (1993)
77. R.M.Davila, R.J.Staples, J.P.Fackler. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **50**, 1898 (1994)
78. M.C.Gimeno, P.G.Jones, A.Laguna, M.Laguna, R.Terroba. *Inorg. Chem.*, **33**, 3932 (1994)
79. R.J.Staples, J.P.Fackler, R.M.Davila, T.E.Albreit. *Z. Kristallogr.*, **210**, 383 (1995)
80. N.C.Schiødt, P.Sommer-Larsen, T.Bjørnholm, M.F.Nielsen, J.Larsen, K.Bechgaard. *Inorg. Chem.*, **34**, 3688 (1995)
81. N.Avarvari, E.Faulques, M.Fourmigue. *Inorg. Chem.*, **40**, 2570 (2001)
82. J.A.McCleverty. *Prog. Inorg. Chem.*, **10**, 49 (1968)
83. E.Hoyer, W.Dietzsch, W.Schroth. *Z. Chem.*, **11**, 41 (1971)
84. R.M.Olk, B.Olk, W.Dietzsch, R.Kirmse, R.Hoyer. *Coord. Chem. Rev.*, **117**, 99 (1992)
85. B.S.Lim, D.V.Fomitchev, R.H.Holm. *Inorg. Chem.*, **40**, 4257 (2001)
86. A.H.Maki, N.Edelstein, A.Davison, R.H.Holm. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4580 (1964)
87. G.N.Schrauzer. *Acc. Chem. Res.*, **2**, 72 (1969)
88. E.I.Stiefel, R.Eisenberg, R.C.Rosenberg, H.B.Gray. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2956 (1966)
89. R.D.Schmitt, A.H.Maki. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2288 (1969)
90. K.Wieghardt, W.Walz, B.Nuber, J.Weiss, A.Ozarowski, H.Stratemeier, D.Reinen. *Inorg. Chem.*, **25**, 1650 (1986)
91. A.Davison, N.Edelstein, R.M.Holm, A.H.Maki. *Inorg. Chem.*, **2**, 1227 (1963)
92. E.Billig, R.Williams, I.Bernal, J.H.Waters, H.B.Gray. *Inorg. Chem.*, **3**, 663 (1964)
93. G.C.Tucci, J.P.Danahuo, R.H.Holm. *Inorg. Chem.*, **37**, 1602 (1998)
94. D.V.Fomitchev, B.S.Lim, R.H.Holm. *Inorg. Chem.*, **40**, 645 (2001)
95. S.Ohkoshi, Y.Ohba, M.Iwaizumi, S.Yamauchi, M.Ohkoshi-Ohtani, K.Tokuhisa, M.Kajitani, T.Akiyama, A.Sugimori. *Inorg. Chem.*, **35**, 4569 (1996)
96. R.K.Szilagyi, B.S.Lim, T.Glaser, R.H.Holm, B.Hedman, K.O.Hodgson, E.I.Solomon. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9158 (2003)
97. P.Cassoux, L.Valade, H.Kobayashi, R.A.Clark, A.E.Underhill. *Coord. Chem. Rev.*, **110**, 115 (1991)
98. D.Collison, C.D.Garner, J.A.Joule. *Chem. Soc. Rev.*, **25**, 25 (1996)
99. F.Guyon, D.Lucas, I.V.Jourdain, M.Fourmigue, Y.Mugnier, H.Cathey. *Organometallics*, **20**, 2421 (2001)
100. F.Guyon, C.Lenoir, M.Fourmigue, J.Larsen. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **131**, 217 (1994)
101. M.L.H.Green, W.B.Heuer, G.C.Saunders. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3789 (1990)
102. M.Fourmigué, C.Lenoir, C.Coulon, F.Guyon, J.Amaudrut. *Inorg. Chem.*, **34**, 4979 (1995)
103. P.Batail, K.Boubekeur, M.Fourmigué, J.-C.P.Gabriel. *Chem. Mater.*, **10**, 3005 (1998)
104. B.Domercq, C.Coulon, M.Fourmigué. *Inorg. Chem.*, **40**, 371 (2001)
105. I.V.Jourdain, M.Fourmigué, F.Guyon, J.Amaudrut. *Organometallics*, **18**, 1834 (1999)
106. C.Rovira. *Chem. Eur. J.*, **6**, 1723 (2000)
107. C.A.Grappnerhaus, S.Poturovic. *Inorg. Chem.*, **43**, 3292 (2004)
108. J.L.Craft, Y.-C.Horng, S.W.Ragsdale, T.C.Brunold. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4068 (2004)
109. M.T.Green. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7939 (1999)
110. H.Chun, C.N.Verani, P.Chaudhuri, E.Bothe, E.Bill, T.Weyhermüller, K.Wieghardt. *Inorg. Chem.*, **40**, 4157 (2001)
111. A.M.Whalen, S.Bhattacharya, C.G.Pierpont. *Inorg. Chem.*, **33**, 347 (1994)
112. G.Speier, A.M.Whalen, J.Csihony, C.G.Pierpont. *Inorg. Chem.*, **34**, 1355 (1995)
113. S.Patra, B.Sarkar, S.M.Mobin, W.Kaim, G.K.Lahiri. *Inorg. Chem.*, **42**, 6469 (2003)
114. A.Davison, N.Edelstein, R.H.Holm, A.H.Maki. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2799 (1964)
115. C.E.Forbes, A.Gold, H.R.Holm. *Inorg. Chem.*, **10**, 2479 (1971)
116. Е.К.Белоглазкина, А.А.Моисеева, А.В.Чураков, И.С.Орлов, Н.В.Зык, Дж.А.К.Ховард, К.П.Бутин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 436 (2002)
117. K.Matsumoto, I.Fukutomi, I.Kinoshita, S.Ooi. *Inorg. Chim. Acta*, **158**, 201 (1989)
118. D.Sellmann, S.Emig, F.W.Heinemann, F.Knoch. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 1201 (1997)
119. P.Ghosh, E.Bill, T.Weyhermüller, K.Wieghardt. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3967 (2003)
120. P.Ghosh, A.Begum, E.Bill, T.Weyhermüller, K.Wieghardt. *Inorg. Chem.*, **42**, 3208 (2003)
121. D.Herebian, P.Ghosh, H.Chun, E.Bothe, T.Weyhermüller, K.Wieghardt. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1957 (2002)
122. C.-H.Hsieh, I.-J.Hsu, C.-M.Lee, S.-C.Ke, T.-Y.Wang, G.-H.Lee, Y.Wang, J.-M.Chen, J.-F.Lee, W.-F.Liaw. *Inorg. Chem.*, **42**, 3925 (2003)
123. S.I.Gorelsky, A.B.P.Lever, M.Ebadi. *Coord. Chem. Rev.*, **230**, 97 (2002)
124. W.Kaim, A.Klein, S.Hazenzake. *Organometallics*, **17**, 237 (1998)
125. A.Klein, C.Vogler, W.Kaim. *Organometallics*, **15**, 236 (1996)
126. W.Kaim, R.Reinhardt, M.Sieger. *Inorg. Chem.*, **33**, 4453 (1994)
127. K.M.-C.Wong, S.C.-F.Lam, C.-C.Ko, M.Zhu, V.W.-W.Yam, S.Roue, C.Lapinte, S.Fathallah, K.Costuas, S.Kahlal, J.-F.Halet. *Inorg. Chem.*, **42**, 7086 (2003)
128. S.Choua, H.Sidorenkova, T.Berclaz, M.Geoffroy, P.Rosa, N.Mézailles, L.Ricard, F.Mathey, P.Le Floch. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12227 (2000)
129. A.H.Maki, T.E.Berry, A.Davison, R.H.Holm, A.L.Balch. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1080 (1966)
130. I.H.Kuwabara, F.C.M.Comminos, V.L.Pardini, H.Viertler, H.E.Toma. *Electrochim. Acta*, **39**, 2401 (1994)
131. H.E.Toma, T.E.Chavez-Gil. *Inorg. Chim. Acta*, **257**, 197 (1997)
132. G.J.Stor, M.van der Vis, D.J.Stufkens, A.Oskam. *J. Organomet. Chem.*, **482**, 15 (1994)
133. D.Marcos, J.-V.Folgado, D.Beltrán-Porter, M.T.do Prado-Gambardella, S.H.Pulcinelli, R.H.de Almeida-Santos. *Polyhedron*, **9**, 2699 (1990)
134. B.de Bruin, E.Bill, E.Bothe, T.Weyhermüller, K.Wieghardt. *Inorg. Chem.*, **39**, 2936 (2000)
135. Ю.А.Симонов, В.К.Бельский, Н.В.Гэрбэлэу, С.Г.Шова, В.Б.Арион. *Докл. АН СССР*, **282**, 620 (1985)
136. Ю.А.Симонов, Д.И.Грэдинару, А.А.Дворкин, П.Н.Боуруш, Н.В.Гэрбэлэу. *Коорд. химия*, **21**, 214 (1995)
137. В.Б.Арион, Ю.А.Симонов, Н.В.Гэрбэлэу, А.А.Дворкин, Д.И.Грэдинару, Т.И.Малиновский. *Докл. АН*, **325**, 502 (1992)
138. N.V.Gerbeleu, V.B.Arion, Yu.A.Simonov, V.E.Zavodnik, S.S.Stavrov, K.I.Turta, D.I.Gradinaru, M.S.Birca, A.A.Pasynskii, O.G.Ellert. *Inorg. Chim. Acta*, **202**, 173 (1992)

139. N.V.Gerbeleu, Yu.A.Simonov, V.B.Arion, V.M.Leovac, K.I.Turta, K.M.Indrichan, D.I.Gradinaru, V.E.Zavodnik, T.I.Malinovskii. *Inorg. Chem.*, **31**, 3264 (1992)
140. V.M.Leovac, R.Herak, B.Prelesnik, S.R.Niketic. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2295 (1991)
141. U.Knof, T.Weyhermüller, T.Wolter, K.Wieghardt, E.Bill, C.Butzlaff, A.X.Trautwein. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 1635 (1993)
142. V.Arion, K.Wieghardt, T.Weyhermüller, E.Bill, V.Leovac, A.Rufinska. *Inorg. Chem.*, **36**, 661 (1997)
143. I.L.Fedushkin, A.A.Skatova, V.K.Cherkasov, V.A.Chudakova, S.Deichert, M.Hummert, H.Schumann. *Chem. Eur. J.*, **9**, 5778 (2003)
144. I.L.Fedushkin, A.A.Skatova, V.A.Chudakova, G.K.Fukin, M.Hummert, H.Schumann. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3336 (2003)
145. M.Gasperini, F.Ragaini, S.Cenini. *Organometallics*, **21**, 2950 (2002)
146. R.van Asselt, C.J.Elsevier, W.J.J.Smeets, A.L.Spek. *Inorg. Chem.*, **33**, 1521 (1994)
147. I.L.Fedushkin, V.A.Chudakova, A.A.Skatova, N.M.Khvoinova, Yu.A.Kurskii, T.A.Glukhova, G.K.Fukin, S.Deichert, M.Hummert, H.Schumann. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **630**, 501 (2004)
148. A.Paulovicova, U.El-Ayaan, K.Umezawa, C.Vithana, Y.Ohashi, Y.Fukuda. *Inorg. Chim. Acta*, **339**, 209 (2002)
149. G.Knör, M.Leirer, T.E.Keyes, J.G.Vos, A.Vogler. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 749 (2000)
150. G.J.Stor, F.Hartl, J.W.M.van Outersterp, D.J.Stufkens. *Organometallics*, **14**, 1115 (1995)
151. I.L.Fedushkin, A.A.Skatova, V.A.Chudakova, V.K.Cherkasov, G.K.Fukin, M.A.Lopatin. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 388 (2004)
152. I.L.Fedushkin, A.A.Skatova, V.A.Chudakova, G.K.Fukin. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 3294 (2003)
153. T.M.Barclay, R.B.Hicks, M.T.Lemaire, L.K.Thompson. *Inorg. Chem.*, **40**, 6521 (2001)
154. B.Fisher, J.Strahle, M.Viscontini. *Helv. Chim. Acta*, **74**, 1544 (1991)
155. S.J.N.Burgmayer, M.R.Arkin, L.Bostick, S.Dempster, K.M.Everett, H.L.Layton, K.E.Paul, C.Rogge, A.L.Rheingold. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5812 (1995)
156. H.L.Kaufmann, S.J.N.Burgmayer, P.J.Carroll. *Inorg. Chem.*, **38**, 2600 (1999)
157. C.Bessenbacher, C.Vogler, W.Kaim. *Inorg. Chem.*, **28**, 4645 (1989)
158. O.Heilmann, F.M.Hornung, W.Kaim, J.Fiedler. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 4233 (1996)
159. T.Kohzuma, A.Odani, Y.Morita, M.Takani, O.Yamauchi. *Inorg. Chem.*, **27**, 3854 (1988)
160. Y.Funahashi, H.Hara, H.Masuda, O.Yamauchi. *Inorg. Chem.*, **36**, 3869 (1997)
161. M.Mitsumi, J.Toyoda, K.Nakasui. *Inorg. Chem.*, **34**, 3367 (1995)
162. D.-H.Lee, N.N.Murthy, Y.Lin, N.S.Nasir, K.D.Karlin. *Inorg. Chem.*, **36**, 6328 (1997)
163. A.Ghosh, T.Wondimagegn, A.B.J.Parusel. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5100 (2000)
164. B.Van Oort, E.Tangen, A.Ghosh. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2442 (2004)
165. A.Ghosh, E.Steene. *J. Biol. Inorg. Chem.*, **6**, 739 (2001)
166. H.Song, C.A.Reed, W.R.Scheidt. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 6865 (1989)
167. E.Tangen, A.Ghosh. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 8117 (2002)
168. E.Steene, T.Wondimagegn, A.Ghosh. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11406 (2001)
169. S.Cai, F.A.Walker, S.Licoccia. *Inorg. Chem.*, **39**, 3466 (2000)
170. O.Zakharieva, V.Shünemann, M.Gerdan, S.Licoccia, S.Cai, F.A.Walker, A.X.Trautwein. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 6636 (2002)
171. E.Steene, A.Dey, A.Ghosh. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 16300 (2003)
172. H.Song, C.A.Reed, W.R.Scheidt. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 6867 (1989)
173. N.Ehlinger, W.R.Scheidt. *Inorg. Chem.*, **38**, 1316 (1999)
174. M.W.Renner, K.M.Barkigia, Y.Zhang, C.J.Medforth, K.M.Smith, J.Fajer. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 8582 (1994)
175. K.E.Brancato-Buentello, W.R.Scheidt. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 1456 (1997)
176. C.E.Schulz, H.Song, A.Mislankar, R.D.Orosz, C.A.Reed, P.G.Debrunner, W.R.Scheidt. *Inorg. Chem.*, **36**, 406 (1997)
177. W.R.Scheidt, H.Song, K.J.Haller, M.K.Safo, R.D.Orosz, C.A.Reed, P.G.Debrunner, C.E.Schulz. *Inorg. Chem.*, **31**, 939 (1992)
178. F.A.Walker. *Inorg. Chem.*, **42**, 4526 (2003)
179. H.Hartmann, W.Kaim, M.Wanner, A.Klein, S.Frantz, C.Duboc-Toia, J.Fiedler, S.Zalis. *Inorg. Chem.*, **42**, 7018 (2003)
180. W.Kaim, M.Moscherosh. *Coord. Chem. Rev.*, **129**, 157 (1994)
181. M.Moscherosh, E.Waldhör, H.Binder, W.Kaim, J.Fiedler. *Inorg. Chem.*, **34**, 4326 (1995)
182. S.I.Amer, T.P.Dasgupta, P.M.Henry. *Inorg. Chem.*, **22**, 1970 (1983)
183. M.Moscherosh, W.Kaim. *Inorg. Chim. Acta*, **206**, 229 (1993)
184. R.Gross, W.Kaim. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **26**, 251 (1987)
185. R.Gross-Lannert, W.Kaim, B.Olbrich-Deussner. *Inorg. Chem.*, **29**, 5046 (1990)
186. W.Kaim, T.Roth, B.Olbrich-Deussner, R.Gross-Lannert, J.Jordanov, E.K.H.Roth. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5693 (1992)
187. F.Baumann, W.Kaim, J.A.Olabe, A.Parisse, J.Jordanov. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4455 (1997)
188. H.Hartmann, W.Kaim, I.Hartenbach, T.Schleid, M.Wanner, J.Fiedler. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 2842 (2001)
189. C.Diaz, A.Arancibia. *Polyhedron*, **19**, 137 (2000)
190. L.O.Spreer, C.B.Allan, D.B.MacQueen, J.W.Otvos, M.Calvin. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2187 (1994)
191. L.O.Spreer, A.Li, D.B.MacQueen, C.B.Allan, J.W.Otvos, M.Calvin, R.B.Frankel, G.C.Papafthymiou. *Inorg. Chem.*, **33**, 1753 (1994)
192. H.S.Mountford, D.B.MacQueen, A.Li, J.W.Otvos, M.Calvin, R.B.Frankel, L.O.Spreer. *Inorg. Chem.*, **33**, 1748 (1994)
193. H.S.Mountford, L.O.Spreer, J.W.Otvos, M.Calvin, K.J.Brewer, M.Richter, B.Scott. *Inorg. Chem.*, **31**, 717 (1992)
194. J.Zhou, A.Li, C.Lange, L.O.Spreer, J.W.Otvos, M.Calvin. *Inorg. Chim. Acta*, **246**, 241 (1996)
195. G.M.Sando, A.Ray, L.O.Spreer, K.G.Spears, J.T.Hupp. *Inorg. Chem.*, **39**, 3911 (2000)
196. J.D.W.van Voorst, P.Hemmerich. *J. Chem. Phys.*, **45**, 3914 (1966)
197. C.Glidewell, I.L.Johnson. *Inorg. Chim. Acta*, **132**, 145 (1987)
198. J.A.Olabe, L.A.Gentil, J.Rigotti, A.Navaza. *Inorg. Chem.*, **23**, 4297 (1984)
199. L.M.Baraldo, M.S.Bessegga, G.E.Rigotti, J.A.Olabe. *Inorg. Chem.*, **33**, 5890 (1994)
200. M.Wanner, T.Scheiring, W.Kaim, L.D.Slep, L.M.Baraldo, J.A.Olabe, S.Zalis, E.J.Baerends. *Inorg. Chem.*, **40**, 5704 (2001)
201. F.Baumann, W.Kaim, L.M.Baraldo, L.D.Slep, J.A.Olabe, J.Fiedler. *Inorg. Chim. Acta*, **285**, 129 (1999)
202. R.P.Cheney, M.G.Simic, M.Z.Hoffman, I.A.Taub, K.-D.Asmus. *Inorg. Chem.*, **16**, 2187 (1977)
203. F.Roncaroli, L.M.Baraldo, L.D.Slep, J.A.Olabe. *Inorg. Chem.*, **41**, 1930 (2002)
204. M.K.Ellison, C.E.Schulz, W.R.Scheidt. *Inorg. Chem.*, **39**, 5102 (2000)
205. С.М.Алдошин, Н.А.Санина, О.А.Ракова, Г.В.Шилов, А.В.Куликов, Ю.М.Шульга, Н.С.Ованесян. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1614 (2003)
206. О.А.Ракова, Н.А.Санина, Ю.М.Шульга, В.А.Мартыненко, Н.С.Ованесян, С.М.Алдошин. *Докл. АН*, **383**, 350 (2002)
207. R.G.Serres, C.A.Grapperahaus, E.Bothe, E.Bill, T.Weyhermüller, F.Neese, K.Wieghardt. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5138 (2004)
208. K.R.Williams, B.Hedman, K.O.Hodgson, E.I.Solomon. *Inorg. Chim. Acta*, **263**, 315 (1997)

METAL COMPLEXES WITH NON-INNOCENT LIGANDS**K.P.Butin, E.K.Beloglazkina, N.V.Zyk***Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)939-0290*

Transition metal complexes with so-called non-innocent ligands, whose specific feature is the impossibility of exact *a priori* determination of the metal oxidation state and the electronic structure of the ligands, are considered. The results of experimental studies (spectroscopic, electrochemical, diffraction) of the complexes with different types of non-innocent ligands are analysed. The attention is focused on their structure and redox properties.

Bibliography — 208 references.

Received 16th May 2004