

УДК 541.38+546.9+547-386

Структурные особенности и электрохимические характеристики комплексов переходных металлов (Pt, Pd, Ni, Co) с «небезучастными» лигандами*

Н. Т. Берберова, И. В. Смолянинов, А. О. Охлобыстин,
Н.Н. Летичевская, Е. В. Шинкарь

НАДЕЖДА ТИТОВНА БЕРБЕРОВА — доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой органической химии Астраханского государственного технического университета (АГТУ), проректор по научной работе АГТУ. Область научных интересов: одноэлектронный перенос, органическая электрохимия, механизм органических и биохимических реакций, активация малых молекул, металлокомплексные соединения.

ИВАН ВЛАДИМИРОВИЧ СМОЛЯНИНОВ — аспирант кафедры органической химии АГТУ. Область научных интересов: одноэлектронный перенос, механизм реакций, активация малых молекул, электрохимия металлокомплексных соединений. E-mail thiophen@mail.ru

АНДРЕЙ ОЛЕГОВИЧ ОХЛОБЫСТИН — аспирант кафедры органической химии АГТУ. Область научных интересов: одноэлектронный перенос, механизм реакций, активация сероводорода, синтез металлокомплексных соединений. E-mail ion-radical@mail.ru

НАТАЛЬЯ НИКОЛАЕВНА ЛЕТИЧЕВСКАЯ — кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии АГТУ. Область научных интересов: органическая электрохимия, препаративный синтез, термодинамика и кинетика химических реакций.

ЕЛЕНА ВЛАДИМИРОВНА ШИНКАРЬ — кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии АГТУ. Область научных интересов: одноэлектронный перенос, механизм реакций, органическая электрохимия, активация сероводорода, синтез органических соединений серы.

414025 Астрахань, ул. Татищева, д. 16, АГТУ, тел. (8512)54-01-30, факс (8512)25-64-27,
E-mail nberberova@astu.org

Введение

Начиная с 1960-х годов, объектом пристального внимания исследователей в области координационной химии является взаимодействие ионов переходных металлов с органическими лигандами, образующими при комплексообразовании стабильные радикалы [1—3]. Комплексы с лигандами такого типа принято называть комплексами с «неинноцентными» (англоязычный термин), «небезучастными» [4] или редокс-активными лигандами [5]. «Неинноцентность» («небезучастность») проявляется в тех случаях, когда взаимодействующие граничные орбитали лиганда и металла (редокс-орбитали) энергетически близки, вследствие чего возникает неопределенность в описании их окисленного состояния [4, 6]. Особенностью комплексов этого типа является активное участие редокс-орбиталей лиганда, неучастие или слабое участие редокс-орбиталей металла в химических и физических превращениях, обусловленных взаимодействием неспаренных электронов.

Такого рода взаимодействия характерны для активных центров металлопротеинов [7—9], что и обуславливает повышенный интерес к их изучению. Существуют природные редокс-ферменты, содержащие никель или кобальт, которые катализируют обменные процессы в живых организмах. В таких ферментах металлоцентр часто имеет плоскоквадратную конфигурацию и координирован с четырьмя атомами серы,

азота или с двумя атомами азота и двумя атомами серы [10—12]. Большинство комплексов данного типа имеют интенсивные полосы переноса заряда в близкой области ИК-спектра, что указывает на возможность использования их в оптических устройствах [13]. Кроме того, наличие неспаренных электронов в лигандах определяет их способность участвовать в радикальных реакциях.

Для генерации и фиксации стабильных или короткоживущих металлокомплексных частиц, возникающих за счет последовательных электронных переносов при восстановлении—окислении комплексов, целесообразно использовать электрохимические методы. При этом удается определять центр переноса электрона, степень окисления и стабильность возникающих интермедиатов, генерируемых из исходного соединения, а также термодинамический показатель ΔE_{ox-red} , определяющий ширину энергетической щели комплексных соединений.

Электрохимическое восстановление свободных лигандов

Наиболее изученными из подобных систем в координационной химии являются комплексы с 1,2-диоксоленовыми лигандами, представляющими собой типичные «небезучастные» лиганды. В публикациях последних лет [14—19] было показано, что родственные *o*-пирокатехинатам лиганды (*o*-аминофеноляты, *o*-аминотиофеноляты, *o*-диаминофенилены, 1,2-ди-

* © ФГОУ ВПО «Астраханский государственный технический университет»

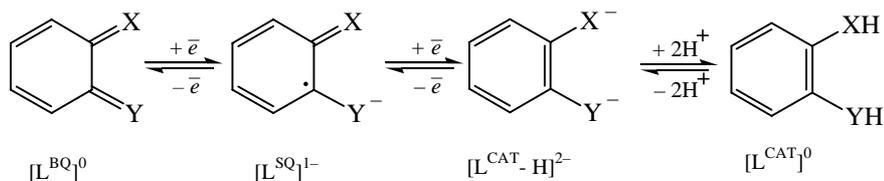


Схема 1. Диксоленовая редокс-серия (X = Y = O):

BQ — *o*-бензохинон; SQ — *o*-бензосемихинон; CAT — пирокатехин. X, Y могут быть также, соответственно, Y = O, X = NH; Y = S, X = NH; Y = X = NH

тиолены) также редокс-активны и проявляют схожее с комплексами переходных металлов «неинноцентное» поведение.

Общее для этих лигандов — наличие одинакового структурного фрагмента: все они представляют собой бидентатные хелаты 1,2-дизамещенного фенильного кольца (схема 1). Такие лиганды могут существовать в различных состояниях окисления и разной степени протонирования:

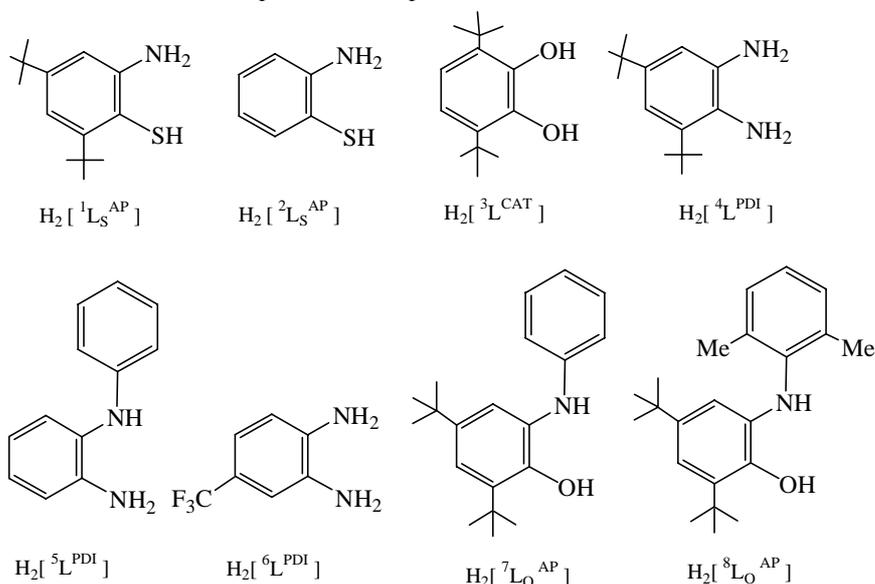
- 1) ароматические моно- и дианионы с закрытой оболочкой;
- 2) нейтральные *o*-хиноны;
- 3) *o*-бензосемихиноляты, т.е. органические радикалы с открытой оболочкой ($S_{rad} = 1/2$) [15].

Координация лиганда с металлом изменяет свойства лиганда: свободный лиганд восстанавливается и/или окисляется квазиобратимо или необратимо, а в комплексе редокс-переходы становятся обратимыми. Например, свободные пространственно-затрудненные *o*-бензохиноны электрохимически последовательно восстанавливаются в две одноэлектронные обратимые стадии до соответствующего семихинолятного анион-радикала и далее — дианиона при потенциалах, указанных в табл. 1 [20]. Координация с металлом приводит к смещению потенциалов восстановления в отрицательную область [21].

Результаты электрохимического исследования *N*-арилзамещенных хиноиминов отражают присутствие

двух квазиобратимых волн восстановления при более отрицательных потенциалах. При этом перенос электрона сопровождается протеканием последующих химических реакций. Вольтамперные кривые искажаются из-за сильной адсорбции продукта электрохимической реакции. Это подтверждается появлением пика адсорбционного тока при менее отрицательных потенциалах [22].

Координация данного типа лигандов с переходным металлом, как будет показано ниже, приводит не только к смещению потенциалов катодных пиков, но и к появлению более выраженной обратимости стадий переноса электрона.



L_S — серосодержащие лиганды; L_O — кислородсодержащие лиганды

- $H_2[1L_S^{AP}]$ — 2,4-ди-*трет*-бутил-*o*-аминотиофенол (AP — *o*-аминофенол)
 $H_2[2L_S^{AP}]$ — *o*-аминотиофенол;
 $H_2[3L^{CAT}]$ — 3,6-ди-*трет*-бутил-1,2-диоксибензол (CAT — *o*-катехолат или пирокатехин);
 $H_2[4L^{PDI}]$ — 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-фенилендиамин (PDI — *o*-фенилендиамин);
 $H_2[5L^{PDI}]$ — *N*-фенил-*o*-фенилендиамин;
 $H_2[6L^{PDI}]$ — 5-трифторметил-*o*-фенилендиамин;
 $H_2[7L_O^{AP}]$ — 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-фенил-*o*-аминофенол;
 $H_2[8L_O^{AP}]$ — 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*(2,6-диметилфенил)-*o*-аминофенол

Схема 2

Таблица 1

Электрохимические характеристики пространственно-затрудненных *o*-бензохинонов и *N*-арилзамещенных хиноиминов.

Среда — CH_3CN , 0,1 *M* NBu_4ClO_4 , $V = 0,5$ В/с, $C(Q) = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $n_{I,II}$ — число электронов первой (I) и второй (II) стадий относительно стандарта — ферроцена; $E'_{пк}$, $E''_{пк}$ — потенциалы восстановления (Ag/AgCl)

Соединение (Q)	$-E'_{пк}$, В	$-E''_{пк}$, В	n_I	n_{II}
3,6-Ди- <i>трет</i> -бутил- <i>o</i> -бензохинон*	0,35	1,00	1	1
3,5-Ди- <i>трет</i> -бутил- <i>o</i> -бензохинон*	0,44	0,92	1	1
4,6-Ди- <i>трет</i> -бутил- <i>N</i> -(2,6-диметилфенил)- <i>o</i> -иминобензохинон**	0,74	1,66	1	0,7
4,6-Ди- <i>трет</i> -бутил- <i>N</i> -(2,5-ди- <i>трет</i> -бутилфенил)- <i>o</i> -иминобензохинон**	0,78	1,72	1	0,8

* Pt-электрод; ** Cu-электрод, смесь ТГФ : АН = 3 : 1

В данной обзорной статье рассмотрены электрохимические характеристики комплексов переходных металлов, содержащих лиганды различных типов (Схема 2).

Редокс-превращения комплексных соединений

В большинстве случаев ключевая роль в редокс-превращениях комплексных соединений отводится иону металла, степень окисления которого изменяется в результате переноса одного или нескольких электронов. Однако, не менее важной является стадия переноса электрона на органический лиганд. Интерес к комплексам с «нейноцентными» лигандами связан с их редокс-активностью и возможностью образования соединений, которые могут находиться в различных электронных состояниях. Такая ситуация реализуется в случае электрохимической активности и лигандов, и металла, между которыми возможно эффективное электронное взаимодействие. В обзоре рассмотрены следующие комплексы:

- [Ni^{II}(³L^{SQ})₂] (1), [Ni^{II}(²L_S^{ISQ})₂] (2), [Ni^{II}(²L_S^{AP}-H)₂] (3), [Ni^{II}(¹L_S^{ISQ})₂] (4), [Ni^{II}(⁴L^{ISQ})₂] (5), [Ni^{II}(⁵L^{ISQ})₂] (6), [Ni^{II}(⁷L_O^{ISQ})₂] (7), [Pt^{II}(²L_S^{ISQ})₂] (8), [Pt^{II}(¹L_S^{ISQ})₂] (9), [Pt^{II}(⁴L^{ISQ})₂] (10), [Pt^{II}(⁵L^{ISQ})₂] (11), [Pt^{II}(⁷L_O^{ISQ})₂] (12), [Pt^{II}(⁶L^{ISQ})₂] (13), [Pd^{II}(¹L_S^{ISQ})₂] (14), [Pd^{II}(⁴L^{ISQ})₂] (15), [Pd^{II}(⁵L^{ISQ})₂] (16), [Pd^{II}(⁷L_O^{ISQ})₂] (17), [Co^{II}(⁸L_O^{ISQ})₂] (18), [Co^{II}(¹L_S^{ISQ})₂]₂ (19), [Co^{III}(⁵L^{ISQ})₂(H₂⁵L^{PDI})]((CH₃)₃CCOO (20), [Ni^{II}(⁵L^{ISQ})(⁵L^{IBQ})₂]Cl₂ (21), [Pd^{II}(⁵L^{ISQ})(⁵L^{IBQ})₂](OTf)₂ (22), [Pt^{II}(⁵L^{ISQ})(⁵L^{IBQ})₂](OTf)₂ (23)

[¹L_S^{ISQ}]⁻ — *o*-иминобензосемихинонатная (1-) анион-радикальная форма H₂[¹L_S^{AP}]; [³L^{SQ}]¹⁻ — *o*-бензосемихинолатный (1-) анион-радикал; [⁴L^{ISQ}]¹⁻ — *o*-дииминобензосемихинонатная (1-) анион-радикальная форма H₂[⁴L^{PDI}]; [⁵L^{IBQ}] — *o*-дииминобензохиноновая форма H₂[⁵L^{PDI}] лиганда; [⁷L_O^{ISQ}]¹⁻ — *o*-иминобензосемихиноновая (1-) анион-радикальная форма H₂[⁷L_O^{AP}]; [⁷L_O^{IBQ}] — *o*-иминобензохиноновая форма H₂[⁷L_O^{AP}].

В работе [14] было показано, что нейтральные плоскоквадратные комплексы типа [M^{II} — X,Y]⁰ [где X, Y = (O, O); (NH, NH); (NH, O); (NH, S)], содержат двухвалентный ион переходного металла (Co, Ni, Pt, Pd) и два бидентатно связанных моноанион-радикала, которые способны к сильному антиферромагнитному взаимодействию. Таким образом, соединения, содержащие диамагнитный ион металла с электронной конфигурацией *d*⁸, представляют синглетные бирадикалы. Электрохимическое исследование такого рода комплексов выявило наличие общей закономерности протекания

редокс-процессов, обнаруженной для комплексов Pt, Pd, Ni с незамещенными *o*-фенилендиаминовыми лигандами [23]. В частности, серия электронных переносов приводит к пяти бис-(хелатным)металлокомплексам общего вида [M^{II} — X, Y]^z, где *z* = -2, -1, 0, +1, +2. Интермедиаты взаимосвязаны четырьмя одноэлектронными переходами. В табл. 2 представлены электрохимические данные комплексов переходных металлов с «небезучастными» лигандами.

Комплексы 4, 5, 6, 8—18 характеризуются двумя последовательными обратимыми одноэлектронными стадиями восстановления и, соответственно, двумя последовательными стадиями окисления. На рис. 1, 2 представлены типичные циклические вольтамперограммы (ЦВА) комплексов (11) и (16).

Таблица 2

Электрохимические потенциалы комплексов.

Среда — CH₂Cl₂, 0,1 M NВu₄ClO₄, СУ-электрод, потенциалы комплексов приведены в пересчете на Ag/AgCl, E¹_{1/2} — E⁴_{1/2} — потенциалы стадий последовательных одноэлектронных переносов

№	Комплекс	E ¹ _{1/2}	E ² _{1/2}	E ³ _{1/2}	E ⁴ _{1/2}	Литература
1	[Ni ^{II} (³ L ^{SQ}) ₂] ^a	-0,62	-0,07	—	—	[21]
2	[Ni ^{II} (² L _S ^{ISQ}) ₂] ^b	-1,10	-0,18	1,10 ^c	—	[24]
3	[Ni ^{II} (² L _S ^{AP} -H) ₂] ^{b d}	-1,58	—	0,42	1,16	[24]
4	[Ni ^{II} (¹ L _S ^{ISQ}) ₂]	-1,26	-0,37	0,73	1,35	[15]
5	[Ni ^{II} (⁴ L ^{ISQ}) ₂]	-1,73	-1,04	-0,11	0,57	[16]
6	[Ni ^{II} (⁵ L ^{ISQ}) ₂] [*]	-1,34	-0,64	0,32	0,64	—
		-1,44	-0,76	0,38	0,66	[16]
7	[Ni ^{II} (⁷ L _O ^{ISQ}) ₂]	-1,19	-0,62	0,5 ^e	—	[16]
8	[Pt ^{II} (² L _S ^{ISQ}) ₂] [*]	-1,10	-0,22	0,84	1,48	—
		-0,75 ^f	0,03 ^f	1,20 ^f	—	[25]
9	[Pt ^{II} (¹ L _S ^{ISQ}) ₂]	-1,08	-0,25	0,96	1,64	[15]
10	[Pt ^{II} (⁴ L ^{ISQ}) ₂]	-1,77	-1,12	0,14	0,66	[16]
11	[Pt ^{II} (⁵ L ^{ISQ}) ₂] [*]	-1,50	-0,84	0,38	0,88	—
		-1,55	-0,92	0,42	0,88	[16]
12	[Pt ^{II} (⁷ L _O ^{ISQ}) ₂]	-1,19	-0,59	0,65	1,15	[14]
13	[Pt ^{II} (⁶ L ^{ISQ}) ₂] [*]	-1,14	-0,58	0,7	1,48	—
14	[Pd ^{II} (¹ L _S ^{ISQ}) ₂]	-1,03	-0,34	0,71	1,29	[15]
15	[Pd ^{II} (⁴ L ^{ISQ}) ₂]	-1,41	-1,00	0,04	0,42	[16]
16	[Pd ^{II} (⁵ L ^{ISQ}) ₂] [*]	-1,27	-0,7	0,32	0,64	—
		-1,27	-0,77	0,31	0,69	[16]
17	[Pd ^{II} (⁷ L _O ^{ISQ}) ₂]	-0,95	-0,54	0,53	0,92	[14]
18	[Co ^{II} (⁸ L _O ^{ISQ}) ₂] ^{i *}	-0,84	-0,36	0,22	1,06 ^d	—
19	[Co ^{II} (¹ L _S ^{ISQ}) ₂] ₂	-1,45	-0,27	0,28	—	[26]
20	[Co ^{III} (⁵ L ^{ISQ}) ₂ H ₂ ⁵ L ^{PDI}] ((CH ₃) ₃ CCOO) [*]	-0,66	-0,28	0,28 ^g	0,74	—
—	H ₂ (² L _S ^{AP}) ^{a d *}	—	-1,42	0,79	1,53	—
—	H ₂ (⁵ L ^{PDI}) ^{h *}	—	—	0,66	1,12	—

Примечание. *Результаты получены авторами; ^a — Pt-электрод, CH₃CN; ^b — потенциалы пиков в ДМФА; ^c — необратимый пик, число электронов > 1; ^d — потенциал необратимой волны; ^e — обратимая двух-электронная волна; ^f — в растворе ацетона, квазиобратимая волна; ^g — волна восстановления комплекса; ^h — потенциал пика; ⁱ — потенциалы полуволны в растворе ТГФ/CH₃CN

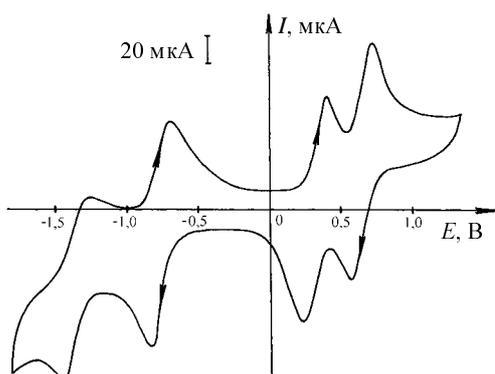


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма комплекса Pd с *o*-семихинондииминовыми лигандами (16).

Среда — CH₂Cl₂, 0,1 M NBu₄ClO₄, СУ-электрод, потенциалы относительно Ag/AgCl, C = 5 · 10⁻³ моль/л

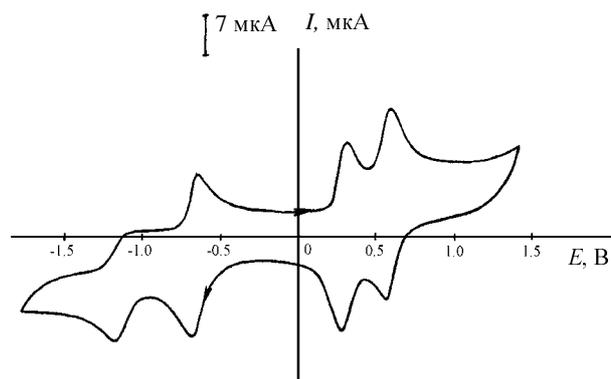


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма комплекса Pt с *o*-семихинондииминовыми лигандами (11).

Среда — CH₂Cl₂: CH₃CN = 1 : 1, 0,1 M NBu₄ClO₄, Pt-электрод, потенциалы относительно Ag/AgCl, C = 5 · 10⁻³ моль/л

В пределах лигандов одного типа потенциалы пиков наблюдаются в узких диапазонах значений. Например, для комплексов, содержащих *o*-дииминобензосемихиноновые лиганды: -1,27 ÷ (-1,50) В, -0,64 ÷ (-0,84) В, 0,32 ÷ 0,38 В, и 0,64 ÷ 0,88 В. Аналогичные закономерности можно наблюдать и для остальных видов лигандов. При этом редокс-потенциалы комплексов независимо от природы центрального иона металла мало отличаются друг от друга в одной серии лигандов, что свидетельствует о протекающих окислительно-восстановительных процессах в данном случае по лигандам. Ион металла при этом остается в двухвалентном состоянии в каскадной серии электронных переносов. Схема представлена на примере *o*-иминобензосемихиноновых комплексов:

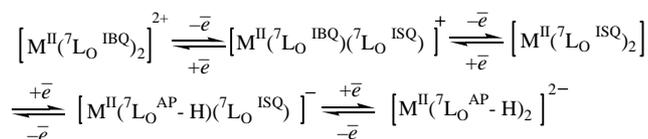


Схема 3

Ди-, монокатионы и ди-, моноанионы зафиксированы методом ЦВА.

Влияние заместителей в бензольном кольце на значения потенциалов пиков рассмотрено на примере комплексов никеля и платины. Потенциал восстановления комплекса никеля [Ni^{II}(2L_S^{ISQ})₂] с незамещенными лигандами на 200 мВ ниже потенциала восстановления [Ni^{II}(1L_S^{ISQ})₂], содержащего *трет*-бутильные заместители. При развертке потенциала в анодную область для комплекса [Ni^{II}(2L_S^{ISQ})₂] фиксируется необратимая волна окисления при потенциале 1,10 В, высота которой соответствует числу электронов, превышающему единицу, что характеризует участие металла в редокс-процессе. Донорные заместители в [Ni^{II}(1L_S^{ISQ})₂] способствуют протеканию обратимых процессов переноса электрона, вовлекающих лиганды. Для платиновых комплексов [Pt^{II}(1L_S^{ISQ})₂] и [Pt^{II}(2L_S^{ISQ})₂] влияние заместителей сказывается только в анодной области: потенциалы окисления лигандов с заместителями-донорами на 120—160 мВ ниже потенциалов соединений с незамещенными аналога-

ми. Замена *трет*-бутильных заместителей в [Pt^{II}(4L^{ISQ})₂] на акцепторные трифторметильные в [Pt^{II}(6L^{ISQ})₂] приводит к общему сдвигу потенциалов окисления комплекса в положительную область на 600 мВ.

Комплекс [Ni^{II}(2L_S^{AP-H})₂], пики окисления/восстановления которого необратимы, под воздействием кислорода воздуха окисляется с переходом в соединение [Ni^{II}(2L_S^{ISQ})₂] [24]. Однако необратимый пик окисления при потенциале 1,10—1,16 В сохраняется и отличается от потенциалов первых пиков окисления аналогичного платинового комплекса. Такое сравнение в данном случае вполне уместно, так как потенциалы платиновых и никелевых комплексов незначительно различаются и в случае лигандов других типов, поэтому скорее всего в редокс-процесс вовлекается металлосредоточие.

Влияние замены гетероатома в металлоцикле было рассмотрено на примере комплексов никеля. Комплекс [Ni^{II}(3L^{SQ})₂], содержащий *o*-семихинолятные лиганды, как и следовало ожидать, восстанавливается наиболее легко (при потенциалах -0,62 и -0,07 В, соответственно) вследствие сильного акцепторного влияния двух атомов кислорода. Замена диоксоленовых лигандов на менее электроноакцепторные N,N-координированные *o*-дииминобензосемихинолятные лиганды в комплексе [Ni^{II}(4L^{ISQ})₂] приводит к максимальному сдвигу потенциалов в катодном направлении на 900 мВ.

По значениям потенциалов комплексы никеля, содержащие N,O-донорные и N,S-донорные лиганды, занимают промежуточное положение между O,O-координированными и N,N-координированными комплексами никеля. При этом комплексу никеля, содержащему в металлоцикле более электроотрицательный атом кислорода, соответствуют потенциалы, смещенные в анодную область. Потенциалы N,S-координированных комплексов платины и палладия сдвинуты к анодным значениям потенциалов, по сравнению с потенциалами кислородных аналогов. Разница составляет примерно 200—300 мВ, что можно объяснить более эффективным перекрытием молекулярных орбиталей атомов серы и металла в комплексах.

Восстановление лигандов комплекса $[\text{Ni}^{\text{II}}(7\text{L}_\text{O}^{\text{ISQ}})_2]$ осуществляется при потенциалах, близких к значениям потенциалов Pt и Pd аналогов согласно схеме 4:

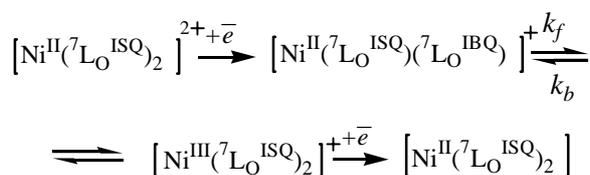


Схема 4

В анодной области фиксируется двухэлектронный обратимый процесс окисления, для которого наблюдается прямопропорциональная зависимость разности между потенциалами пиков (ΔE) от скорости развертки потенциала (V). Такое поведение предполагает наличие гомогенной реакции первого порядка и описывается механизмом ECE с участием центрального иона никеля по схеме 5:

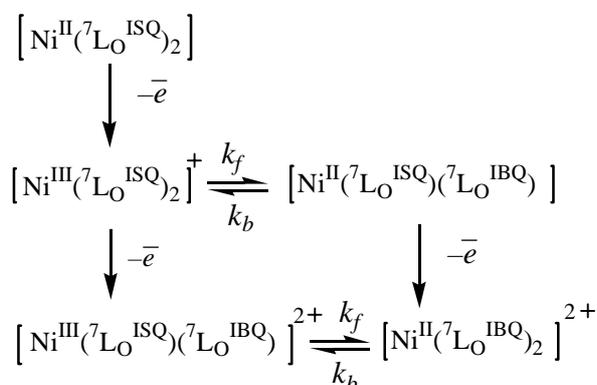


Схема 5

Редокс-процесс соответствует химически полностью обратимому взаимопревращению $[\text{Ni}^{\text{II}}(7\text{L}_\text{O}^{\text{ISQ}})_2]$ в дикатион и обратно через два интермедиата [14].

Комплекс $[\text{Co}^{\text{II}}(1\text{L}_\text{S}^{\text{ISQ}})_2]_2$, в твердом состоянии представляющий димер, в растворе существует в равновесии со своим мономером [26]. Этот комплекс может быть обратимо окислен и восстановлен электрохимически, образуя монокаатион и моноанион, соответственно. Электронные спектры моноаниона и монокаатиона показали, что ни окисление, ни восстановление не осуществляются по лигандам. Предполагается присутствие двух ($1\text{L}_\text{S}^{\text{ISQ}}$) π -радикальных лигандов и металл-центрированной редокс-активности:

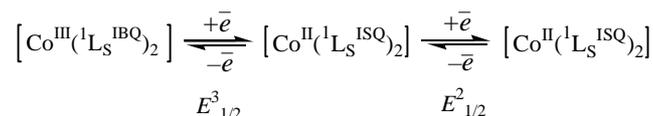


Схема 6

Комплекс $[\text{Co}^{\text{III}}(5\text{L}^{\text{ISQ}})_2 (\text{H}_2^5\text{L}^{\text{PDI}})](\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$ (**20**), электрохимические показатели которого были определены в аналогичных условиях, восстанавливается в три одноэлектронные стадии. Потенциалы первых двух идентичны $E^2_{1/2}$, $E^3_{1/2}$ для нейтрального мономера $[\text{Co}^{\text{II}}(1\text{L}_\text{S}^{\text{ISQ}})_2]$. Независимо от природы лиганда потенциалы комплексов одинаковы, на основании

чего можно предположить, что процессы восстановления комплекса **20** также протекают по иону металла. В то же время значение $E^1_{1/2}$ комплекса близко к значениям потенциалов восстановления $E^2_{1/2}$ комплексов никеля и палладия с аналогичными лигандами (**6**, **16**), что подтверждает участие лигандов в редокс-процессе.

Потенциалы комплексов $[\text{Co}^{\text{II}}(8\text{L}_\text{O}^{\text{ISQ}})_2]$ несколько отличаются от потенциалов комплексов Ni, Pt, и Pd с лигандами этого типа, что можно объяснить разными условиями электрохимического эксперимента, в частности заменой CH_2Cl_2 на ТГФ (см. табл. 2), поскольку комплекс способен вступать во взаимодействие с метилхлоридом [27]. Однако электрохимические характеристики $[\text{Co}^{\text{III}}(7\text{L}_\text{O}^{\text{ISQ}})_2]$ [28, 29] отражают наличие четырех одноэлектронных обратимых стадий переноса электрона, происходящих по лигандам, потенциалы которых довольно близки со значениями потенциалов $[\text{Co}^{\text{II}}(8\text{L}_\text{O}^{\text{ISQ}})_2]$. Это указывает на незначительное влияние валентного состояния иона металла и свидетельствует о вовлечении лигандного окружения комплекса $[\text{Co}^{\text{II}}(8\text{L}_\text{O}^{\text{ISQ}})_2]$ в редокс-процессы.

Термодинамические характеристики комплексных соединений

Применение электрохимических методов для обратимых редокс-переходов позволяет по значению $E_{1/2}$, являющемуся термодинамической величиной, оценить энергию молекулярной орбитали комплекса, на которой происходят электронные изменения в ходе окислительно-восстановительной реакции: при восстановлении на НВМО, а в случае окисления — на ВЗМО соединения [30]. Таким образом, сравнивая редокс-потенциалы ряда комплексных соединений, можно судить об относительном расположении граничных орбиталей, участвующих в электронных переносах. Зависимость между значениями $(E_{1/2})_{\text{ox}}$, $(E_{1/2})_{\text{red}}$ и энергиями $E_{\text{ВЗМО}}$, $E_{\text{НВМО}}$ позволяет определить разность $\Delta E_{\text{ox-red}}$ как:

$$E_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{НВМО}} = (E_{1/2})_{\text{ox}} - (E_{1/2})_{\text{red}} = \Delta E_{\text{ox-red}}$$

Следовательно, определение величин $E_{1/2}$ комплексных соединений, которые отвечают обратимым одноэлектронным процессам, дает возможность оценить разность энергий между граничными молекулярными орбитальями — $\Delta E_{\text{ox-red}}$ [31, 32].

Значения энергетической щели $\Delta E_{\text{ox-red}}$, в отличие от ΔG^0 , не зависят от условий измерения потенциалов, так как рассчитываются на основании величин $E_{1/2}$ обратимых одноэлектронных редокс-процессов. Поэтому для установления влияния природы центрального иона металла или вида лиганда корректнее применять значения $\Delta E_{\text{ox-red}}$. Определение разностей между $E^2_{1/2}$, $E^1_{1/2}$ и $E^4_{1/2}$, $E^3_{1/2}$ позволяет оценить взаимодействие между редокс-центрами и сравнить, насколько смешаны граничные орбитали металла и лигандов.

Комплексы, в которых металл-центрированные и лиганд-центрированные граничные орбитали значительно различаются по энергии, характеризуются существенной разницей между редокс-потенциалами. Например комплекс $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$ подвергается металл-центрированному окислению при 1,26 В и серии процессов восстановления по лигандам, начиная от -1,35 В. Эти редокс-переходы могут быть отнесены к определенному центру переноса электрона, так как

Таблица 3

Термодинамические характеристики комплексов

№	Комплекс	ΔE_{ox-red} , В	ΔE_{2-1} , мВ	ΔE_{4-3} , мВ
1	[Ni ^{II} (³ L ^{ISQ}) ₂]	—	550	—
2	[Ni ^{II} (² L _S ^{ISQ}) ₂]	—	920	—
8	[Pt ^{II} (² L _S ^{ISQ}) ₂]	1,06	880	640
4	[Ni ^{II} (¹ L _S ^{ISQ}) ₂]	1,1	890	620
9	[Pt ^{II} (¹ L _S ^{ISQ}) ₂]	1,21	830	680
14	[Pd ^{II} (¹ L _S ^{ISQ}) ₂]	1,05	690	580
7	[Ni ^{II} (⁷ L _O ^{ISQ}) ₂]	—	570	—
12	[Pt ^{II} (⁷ L _O ^{ISQ}) ₂]	1,24	600	500
17	[Pd ^{II} (⁷ L _O ^{ISQ}) ₂]	1,07	410	390
18	[Co ^{II} (⁸ L _O ^{ISQ}) ₂]	0,58	480	—
10	[Pt ^{II} (⁴ L ^{ISQ}) ₂]	1,26	650	520
5	[Ni ^{II} (⁴ L ^{ISQ}) ₂]	1,14	690	460
15	[Pd ^{II} (⁴ L ^{ISQ}) ₂]	1,05	410	380
6	[Ni ^{II} (⁵ L ^{ISQ}) ₂]	0,96	700	320
11	[Pt ^{II} (⁵ L ^{ISQ}) ₂]	1,22	660	500
16	[Pd ^{II} (⁵ L ^{ISQ}) ₂]	1,02	570	320
13	[Pt ^{II} (⁶ L ^{ISQ}) ₂]	1,28	560	780

существует значительная разница в энергии между *d* (π)-орбиталью металла (ВЗМО) и лигандными π^* -орбиталями (НВМО), где локализованы редокс-процессы [33].

В комплексах с «небезучастными» лигандами существует сильное смешение между орбиталями лиганда и металла. В некоторых случаях энергии этих орбиталей оказываются близки. Это приводит к возникновению внутримолекулярного электронного переноса между редокс-изомерами, отличающимися распределением заряда при равновесных условиях в процессе, который описывается как пример валентной таутомерии [34, 35]. Квантовохимические расчеты для комплексов [Ni^{II}(⁴L^{ISQ})₂], [Pt^{II}(⁷L_O^{ISQ})₂] и *o*-фенилендиаминовых лигандов, представленные в работах [36,37], выявили следующие закономерности. Роль редокс-активной молекулярной орбитали *o*-фенилендиаминового лиганда выполняет $2b_2$ орбиталь, которая является дважды занятой молекулярной орбиталью в дианионе (⁴L^{PDI})²⁻, спин-занятой молекулярной орбиталью (СЗМО) в моноанионе (⁴L^{ISQ})⁻ и свободной в нейтральном состоянии (⁴L^{IBQ}).

Диаграммы молекулярных орбиталей комплексов отражают в верхней валентной области три π^* молекулярных орбитали лигандов (рис. 3). ВЗМО ($1b_{1u}$), лежит ниже по энергии и является СЗМО в монокатионе, в то время как НВМО ($2b_{2g}$) выше по энергии и является СЗМО в моноанионе. Эти орбитали аналогичны главным образом симметричным и асимметричным комбинациям СЗМО свободного семихинолятного лиганда, энергетическая щель между которыми составляет ≈ 1 эВ. При одноэлектронном окислении (⁴L^{ISQ})⁻ лиганд становится ярко выраженным π -акцептором в противоположность полностью восстановленной форме лиганда (⁴L^{PDI})²⁻, которая проявляет сильные π -донорные свойства.

В табл. 3 представлены полученные нами расчетным путем на основе электрохимических данных (см. табл. 2) значения энергетической щели между редокс-орбиталями $\Delta E_{ox-red} = (E^3_{1/2})_{ox} - (E^2_{1/2})_{red}$, разницы между пиками $\Delta E_{2-1} = E^2_{1/2} - E^1_{1/2}$ и $E_{4-3} = E^4_{1/2} - E^3_{1/2}$. Значения ΔE_{ox-red} хорошо согласуются с квантовохимическими расчетами.

Для комплекса [Ni^{II}(⁴L^{ISQ})₂] величина энергетической щели составляет 1,14 В. Как можно заметить,

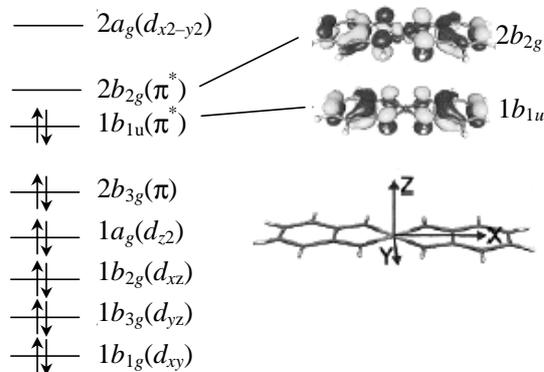


Рис.3 Редокс-активные молекулярные орбитали нейтральных комплексов [M^{II}(⁵L^{ISQ})₂], где M = Pt, Ni, Pd, и выбранная система координат

существует определенная последовательность в изменении ΔE_{ox-red} в зависимости от природы центрального иона металла: для палладиевых комплексов эта величина находится в диапазоне значений $1,00 \div 1,07$ В, никелевые комплексы занимают промежуточное значение от $1,11 \div 1,14$ В, кроме комплекса [Ni^{II}(⁵L^{ISQ})₂], для комплексов платины ΔE_{ox-red} составляет $1,20 \div 1,28$ В, исключая комплекс [Pt^{II}(²L_S^{ISQ})₂].

Полученные результаты указывают на энергетическую близость граничных орбиталей в рассмотренных комплексах. Тем не менее, из данных табл. 3 следует, что минимальное значение ΔE_{ox-red} соответствует комплексу кобальта **18** и равно 0,58 эВ. Это значение ниже, чем полученное квантовохимическими расчетами для комплекса [Pt^{II}(⁷L_O^{ISQ})₂] $\Delta E_{ox-red} \approx 1$ эВ. Комплекс [Co^{II}(⁸L_O^{ISQ})₂] по магнетохимическим данным имеет основное состояние ($S = 1/2$), из ЭПР-спектра следует, что неспаренный электрон локализован на атоме металла [27], в отличие от большинства рассмотренных диамагнитных комплексов. Подобная ситуация наблюдается в комплексе меди с незамещенными *o*-иминобензосемихиноновыми лигандами [14], для которого величина энергетической щели составляет 0,76 эВ. Комплекс меди также характеризуется основным состоянием ($S = 1/2$) и локализацией электрона на атоме металла. Следовательно, в отличие от диамагнитных комплексов соединения, имеющие неспаренный электрон на металлоцентре обладают меньшей разницей между граничными редокс-орбиталями. Лиганды во всех исследуемых комплексах имеют изоэлектронные π -системы и их влияние незначительно сказывается на ΔE_{ox-red} : минимальное значение энергетической щели (исключая **18**) отвечает комплексам, содержащим лиганды (⁵L^{ISQ}) и (¹L_S^{ISQ}).

Существенное различие потенциалов получено между лиганд-центрируемыми редокс-процессами (ΔE_{2-1} , ΔE_{4-3}) согласуется с высокой степенью металл-лиганд орбитального смешения, характерного для комплексов с редокс-активными лигандами. Из табл. 3 следует, что максимальные значения ΔE_{2-1} ,

Сравнительные характеристики электрохимических потенциалов (см. табл. 2) моно- и биядерных комплексов Ni, Pt, Pd с *o*-семихинондииминовыми лигандами.

Среда — CH₂Cl₂ : АН (1 : 1), 0,1 М NBu₄ClO₄, Pt-электрод, потенциалы относительно Ag/AgCl

Соединение	E^1_n	E^2_n	E^3_n	E^4_n	Литература
11 [Pt ^{II} (⁵ L ^{ISQ}) ₂]	-1,50	-0,82	0,42	0,84	[41]
23 [Pt ^{II} (⁵ L ^{ISQ})(⁵ L ^{IBQ}) ₂](OTf) ₂	-1,03	-0,54	0,89	1,52	[41]
16 [Pd ^{II} (⁵ L ^{ISQ}) ₂]	-1,20	-0,72	0,30	0,58	[41]
22 [Pd ^{II} (⁵ L ^{ISQ})(⁵ L ^{IBQ}) ₂](OTf) ₂	-0,68	-0,38	0,72	1,24	[41]
5 [Ni ^{II} (⁴ L ^{ISQ}) ₂] ^a	-1,67	-1,01	0,1	0,30	[16]
21 [Ni ^{II} (⁴ L ^{ISQ})(⁴ L ^{IBQ}) ₂ Cl ₂] ^a	-1,63	-1,01	0,09	0,28	[16]

^a Потенциалы полуволны, определенные в АН на СУ-электроде (метод ЦВА)

$\Delta E_{4,3}$ характерны для комплексов с серосодержащими лигандами (¹L_S^{ISQ}, (²L_S^{ISQ})₂), минимальные значения — для комплексов с лигандами (³L_S^{ISQ}) и (⁷L_O^{ISQ}), что можно объяснить меньшей делокализацией заряда внутри металл-хинонового кольца, по сравнению с родственными комплексами с дитиолоновыми и дииминовыми лигандами [34].

Значения $\Delta E_{2,1}$, $\Delta E_{4,3}$ практически одинаковые для комплексов платины и никеля с каждым типом лигандов. Это свидетельствует о незначительном влиянии металла и близкой природе орбиталей, участвующих в редокс-процессах, принадлежащих в основном *o*-иминобензосемихиноновым лигандам. Однако влияние металлоцентра на редокс-процессы все же просматривается. Как можно отметить, значения $\Delta E_{4,3}$ и $\Delta E_{2,1}$ отличаются друг от друга (табл. 3). Разница потенциалов между двумя последовательными редокс-переходами, отвечающими изменению состояния окисления лигандов в комплексе при восстановлении (²L_S^{AP-N})/(²L_S^{ISQ}), — $\Delta E_{2,1}$ возникает в результате электростатического взаимодействия между двумя лиганд-центрированными процессами. Такое же значение $\Delta E_{4,3}$ можно было ожидать для перехода лигандов (²L_S^{ISQ}) в форму (²L^{IBQ}) в анодной области, так как редокс-процесс также является лиганд-центрированным и степень взаимодействия должна быть аналогичной. Но, как было показано в работе [16], орбиталь $2b_{2g}$ моноаниона имеет вклад 15% металлической орбитали, в отличие от монокациона, в котором орбиталь $1b_{11}$ в большей степени является СЗМО лиганда. Поэтому пара (²L_S^{AP-N})/(²L_S^{ISQ}) имеет большее значение $\Delta E_{2,1}$ вследствие вклада центрального иона металла в редокс-орбитали и, следовательно, большего электростатического взаимодействия между двумя последовательно добавляемыми электронами.

Монокатионы и моноанионы данных комплексов можно рассматривать как делокализованные смешанно-валентные виды (класс III) в соответствии с классификацией Робина—Дея [38], в которых наблюдается делокализация заряда между редокс-центрами.

Стоит отдельно рассмотреть свойства биядерных аналогов комплексов [Ni^{II}(⁴L^{ISQ})₂], [Pt^{II}(⁵L^{ISQ})₂], [Pd^{II}(⁵L^{ISQ})₂], представляющих собой дикатионы, содержащие слабую связь металл—металл.

Электрохимическое окисление моноядерного комплекса никеля приводит к образованию в растворе монокатионов, которые, димеризуясь, дают биядерный, металл-металл связанный диамагнитный дикати-

он. Химическое окисление комплекса платины также приводит к образованию димера в растворе [39, 40]. Рентгеноструктурные характеристики лигандов в соединении [Ni^{II}(⁴L^{ISQ})(⁴L^{IBQ})₂Cl₂ указывают, что фрагменты (⁴L^{ISQ}) и (⁴L^{IBQ}) имеют идентичные длины связей С—С и С—N, что свидетельствует о делокализации неспаренного электрона на обоих лигандах. Подобная ситуация наблюдается для биядерного комплекса платины, существующего в растворе в виде димера, где длины связей С—С, С—N имеют промежуточное значение для таких же связей N,N-координированных лигандов (⁴L^{ISQ}) и (⁴L^{IBQ}) [16]. Таким образом, делокализованная электронная структура является преобладающей в этих комплексах.

Электрохимическое окисление палладиевого мономера приводит к образованию парамагнитного монокациона [16], спектр поглощения которого аналогичен спектру дикациона [Pd^{II}(⁵L^{ISQ})(⁵L^{IBQ})₂](OTf)₂, полученного химическим путем. Следовательно, можно предположить, что биядерный палладиевый комплекс скорее всего существует в растворе в виде монокациона.

Значения потенциалов для дикационного комплекса никеля близки к значениям потенциалов, наблюдаемым для мономера, что свидетельствует об участии одних и тех же молекулярных орбиталей в редокс-процессе спин-занятых молекулярных орбиталей *o*-иминобензосемихиноновых лигандов.

Электрохимическое исследование моно- и биядерных комплексов платины и палладия показало [41], что их редокс-потенциалы значительно различаются. Процесс окисления биядерных соединений затрудняется по сравнению с окислением моноядерных аналогов: в первой стадии сдвиг составляет 470 мВ для Pt комплекса и 420 мВ — для Pd комплекса; значения сдвигов потенциалов второй стадии Pt — 680 мВ и Pd — 660 мВ. В табл. 4 для биядерных комплексов Pt, Pd приведены данные, определенные через 1 ч после стояния комплексов.

Как упомянуто выше, редокс-активными орбиталями являются орбитали, аналогичные, главным образом, симметричным и асимметричным комбинациям СЗМО свободного *o*-иминобензосемихинонатного лиганда. Поэтому при окислении комплекса удаление электронов с орбитали $1b_{1u}$ не должно зависеть от природы металлоцентра, так как данные орбитали не взаимодействуют с орбиталями металла. Таким образом, E^4_n моноядерных комплексов и E^3_n их биядерных аналогов должны быть близки по потенциалам. Данные условия соблюдаются только для комплексов платины: [Pt^{II}(⁵L^{ISQ})₂], [Pt^{II}(⁵L^{ISQ})(⁵L^{IBQ})₂](OTf)₂. Для соответствующих производных палладия потенциалы значительно различаются, что, вероятно, свидетельствует об участии *d*-электронов атомов Pd в формировании биядерной структуры дикациона [41].

Однако можно заметить, что потенциал восстановления E^2_n палладиевого мономерного комплекса (**16**) близок по значению с потенциалом E^1_n биядерного соединения (**22**) (см. табл. 4). Следовательно, исходя из предположения, что биядерный комплекс [Pd^{II}(⁵L^{ISQ})(⁵L^{IBQ})₂](OTf)₂ существует в растворе в виде

монокатиона, становится объяснимой электрохимическая картина: монокатион последовательно восстанавливается сначала до нейтрального состояния, а затем до моноаниона $[Pd^{II}(\delta L^{ISQ})(\delta L^{PDI})]^-$ при E^1_p , равном E^2_n аниона, полученного из комплекса $[Pd^{II}(\delta L^{ISQ})_2]$.

Заключение

Таким образом можно констатировать, что электрохимические исследования комплексов переходных металлов с «небезучастными» лигандами выявили общие механизмы протекания процессов окисления—восстановления, которые в большинстве случаев осуществляются по редокс-активным лигандам. Определение термодинамических характеристик показало, что разность энергий между редокс-орбиталями комплексов незначительна и составляет приблизительно 1 В. Комплексам свойственна специфическая электронная лабильность, характеризующаяся легкостью и управляемостью окислительно-восстановительных превращений в условиях электрохимического эксперимента. Такие управляемые электронные переходы позволяют рассматривать эти комплексы в качестве перспективных катализаторов для биохимических и химических реакций. Для реализации химических процессов необходимы каталитические системы, термодинамически устойчивые и способные подвергаться химической регенерации. Комплексы переходных металлов с «небезучастными» лигандами способны участвовать в реакциях, сопряженных с переносом электрона на субстрат, выступая, в частности, в роли внешнесферных переносчиков электрона при проведении электросинтеза. Они также могут быть окислителями различных малых молекул до соответствующих ион-радикальных интермедиатов. При этом комплексы восстанавливаются до дианионной формы, которая легко регенерируется (окисляется) при действии кислорода воздуха.

В работах [42, 43] была изучена каталитическая активность комплексов платины и палладия с N,N- и N,S-координированными лигандами. Показано, что комплексы способны к окислению молекулярного сероводорода с образованием высокорекреационноспособной частицы — катион-радикал сероводорода. Это позволило использовать данные комплексы в синтезах многих сероорганических соединений: алифатических, ароматических меркаптанов и соответствующих сульфидов и дисульфидов. Комплексы с подобного типа лигандами являются модельными соединениями для изучения редокс-активных биологических систем. Знание абсолютного числа электронов, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях, позволяет понять механизмы каталитических циклов ферментативных систем.

Таким образом, практическая значимость процессов, в которых участвуют комплексы переходных металлов с «неинноцентными» лигандами, требует более глубокого понимания механизмов редокс-процессов для целенаправленного подбора катализаторов и условий проведения каталитических реакций.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 03-03-32256).

ЛИТЕРАТУРА

1. Jazdzewski B.A., Tolmann W.B. *Coord. Chem. Rev.*, 2000, v. 200—202, p. 633.
2. Muller J., Kikuchi A., Bill E. e. a. *Inorg. Chim. Acta*, 2000, v. 297, p. 265—277.
3. Мулаева Е.П. Изв. РАН. Сер. хим., 2001, № 4, с. 549—562.
4. Белоглазкина Е.К., Моисеева А.А., Чижевский А.А. и др. Там же, 2003, № 9, с. 1885.
5. Pierpont C.G., Lange C.W. *Prog. Inorg. Chem.*, 1994, v. 41, p. 331.
6. Ward M.D., McCleverty J.A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2002, p. 275.
7. Sigel H., Sigel A. *Metalloenzymes involving Amino Acid Residue and Related Radical*. New York: Marcel Dekker, 1994, v. 30.
8. Stubbe J., Van der Donk W.A. *Chem. Rev.*, 1998, v. 98, p. 705.
9. Rospert S., Voges M. e. a. *Eur. J. Biochem.*, 1992, v. 210, p. 101.
10. Thauer R.K. *Microbiologie*, 1998, v. 144, p. 2377.
11. Hausinger R.P. *J. Biol. Inorg. Chem.*, 1997, 2, p. 279.
12. Lancaster J.R. *The Bioinorganic Chemistry of Nickel*. Weinheim: VCH, 1988.
13. Mortimer R.J. *Electrochim. Acta*, 1999, v. 44, p. 2971.
14. Chaudhuri P., Verani C.N., Bill E. e. a. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, v. 123, p. 2213.
15. Herebian D., Bothe E., Bill E. e. a. *Ibid.*, 2001, v. 123, p. 10012.
16. Herebian D., Bothe E., Neese F. e. a. *Ibid.*, 2003, v. 125, p. 9116.
17. Ghosh P., Bill E., Weyhermuller T. e. a. *Ibid.*, 2003, v. 125, p. 3967.
18. Ghosh P., Begum A., Bill E. e. a. *Inorg. Chem.*, 2003, v. 42, p. 3208.
19. Kallol R., Bill E., Weyhermuller T., Wieghardt K. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, v. 127, p. 5641.
20. Шинкарь Е.В. Дис. ... канд. хим. наук. Саратов, СГУ им. Н.Г. Чернышевского, 1998, 143 с.
21. Lange C.W., Pierpont C.G. *Inorg. Chim. Acta*, 1997, v. 263, p. 219.
22. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Васелев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. М.: Мир: Бином ЛЗ, 2003, с. 447.
23. Balch A.L., Holm R.H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, v. 88, p. 5201.
24. Белоглазкина Е.К., Моисеева А.А., Чураков А.В. и др. Изв. РАН. Сер. хим., 2002, № 3, с. 436.
25. Matsumoto K., Fukutomi I., Kinoshita I., Ooi S. *Inorg. Chim. Acta*, 1989, v. 158, p. 201.
26. Herebian D., Ghosh P. e. a. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2002, p. 1957.
27. Poddel'sky A.I., Cherkasov V.K., Fukin G.K. e. a. *Inorg. Chim. Acta*, 2004, v. 357, p. 3632.
28. Chun H., Verani C.N., Chaudhuri P. e. a. *Inorg. Chem.*, 2001, 40, p. 4157.
29. Verani C.N., Gallert S., Bill E. e. a. *Chem. Commun.*, 1999, p. 1747.
30. Jaworski J.S., Kalinowski M.K. *Similarity models in organic chemistry, biochemistry and related fields*. Ed. R.I. Zalewski, T.M. Krygowski, G. Shorter. Amsterdam: Elsevier, 1991, p. 387—454.
31. Zanello P. *Inorganic electrochemistry theory, practice and application*. Royal Society of Chemistry, 2003, 616 p.
32. Parker V.D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, v. 96, p. 5656.
33. Juris A., Balzani V., Barigilletti F. e. a. *Von Zelewsky Coord. Chem. Rev.*, 1988, v. 84, p. 85.
34. Pierpont C.G. *Coord. Chem. Rev.*, 2001, v. 99, p. 216—217.
35. Pierpont C.G. *Ibid.*, 2001, v. 415, p. 219—221.
36. Herebian D., Wieghardt K., Neese F. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, v. 125, p. 10997.
37. Sun X., Chun H., Hildenbrand K. e. a. *Inorg. Chem.*, 2002, v. 41 (16), p. 4295.
38. Robin M.B., Day P. *Inorg. Chem. Radiochem.*, 1967, v. 10, p. 247.
39. Eremenko I.L., Nefedov S.E., Sidorov A.A. e. a. *J. Organomet. Chem.*, 1998, v. 551, p. 171.
40. Сидоров А.А., Понина М.О., Неведов С.Е. и др. *Ж. неорганической химии*, 1997, т. 42, с. 953.
41. Талисманова М.О., Фомина И.Г., Сидоров А.А. и др. Изв. РАН. Сер. хим., 2003, № 12, с. 2556.
42. Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Маняшин А.О. и др. Тез. докл. IV Всерос. конф. по химии кластеров «Полиядерные системы и активация малых молекул», Иваново, 25—29 августа 2004 г.
43. Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Охлобыстин А.О. и др. *Вестник АГТУ*, 2004, № 4 (23), с. 24.