

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА**

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

ЗУБАНОВА ЕКАТЕРИНА МИХАЙЛОВНА

**МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ С АЛКИЛЬНЫМИ
РАДИКАЛАМИ**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н., доц., в.н.с. Голубева Е.Н.

Москва – 2015

Оглавление

Введение	4
1. Обзор литературы	8
1.1. Строение и свойства комплексов меди с хлор- и кислородсодержащими лигандами	8
1.1.1. Хлоридные комплексы Cu(II)	8
1.1.2. Хлоридные комплексы Cu(I)	22
1.1.3. Комплексы меди с кислородсодержащими лигандами.....	23
1.2. Реакции комплексов меди с органическими радикалами	25
1.2.1. Взаимодействие комплексов Cu(I) с радикалами	25
1.2.2. Взаимодействие комплексов Cu(II) с радикалами.....	27
1.3. Органические соединения меди	32
1.3.1. Органические соединения Cu(II).....	32
1.3.2. Органические соединения Cu(III)	41
2. Методика квантово-химических расчетов.....	44
2.1 Расчет геометрических конфигураций стационарных точек на поверхностях потенциальной энергии и путей реакций	44
2.2 Анализ электронного строения стационарных точек.....	45
2.3 Расчет электронно-возбужденных термов.....	46
3. Методика эксперимента	47
3.1. Исходные вещества и растворители.....	47
3.2. Физико-химические методы	47
3.2.1. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)	47
3.2.2. Электронная спектроскопия	47
3.3. Подготовка образцов и проведение эксперимента	48
3.3.1. Импульсный фотолиз растворов $[(C_6H_{13})_4N^+]_2[CuCl_4]^{2-}$ в 2-хлорбутане	49
3.4. Количественный анализ результатов стационарного фотолиза растворов $[(C_6H_{13})_4N^+]_2[CuCl_4]^{2-}$	50

4. Реакции моноядерных хлоридных комплексов Cu(II) с радикалами: квантово-химическое моделирование	52
5. Реакции биядерных хлоридных комплексов Cu(II) с радикалами: квантово-химическое моделирование	61
5.1. Геометрическая и электронная структура комплексов $(N(CH_3)_4)_2[Cu_2Cl_6]$ и $[Cu_2Cl_6]^{2-}$	61
5.2 Моделирование ППЭ в системах $(N(CH_3)_4)_2[Cu_2Cl_6] - CH_3^\bullet$ и $[Cu_2Cl_6]^{2-} - CH_3^\bullet$	66
5.3 Строение и реакционная способность гетеровалентных комплексов $(N(CH_3)_4)_2Cu_2Cl_5$ и $Cu_2Cl_5^{2-}$	72
5.4 Электронное строение хлороорганокупратов $(N(CH_3)_4)_2[Cu_2CH_3Cl_6]$ и $[Cu_2CH_3Cl_6]^{2-}$	75
5.5 Моделирование ППЭ в системе $(N(CH_3)_4)_2[Cu_2Cl_6] - C_4H_7^\bullet$	78
6. Реакции ацетатных комплексов Cu(II) с радикалами: квантово-химическое моделирование	84
6.1. Моделирование ППЭ в системе $Cu(CH_3COO)_2 - CH_3^\bullet$	84
6.2. Моделирование ППЭ в системе $Cu(CH_3COO)_2 - C_4H_7^\bullet$	87
6.3. Электронное строение стационарных точек на ППЭ систем $Cu(CH_3COO)_2 - CH_3^\bullet$ и $Cu(CH_3COO)_2 - C_4H_7^\bullet$	89
7. Взаимодействие моноядерных хлоридных комплексов Cu(I) с радикалами	92
7.1. Стационарный фотолиз тетрахлокупратов четвертичного аммония в низкотемпературной матрице	92
7.2. Стационарный и импульсный фотолиз растворов тетрахлокупратов четвертичного аммония при комнатной температуре.....	95
7.3. Моделирование электронно-возбужденных термов $CuCl_4^{2-}$	96
7.4. Механизм фотопревращений тетрахлокупратов четвертичного аммония	99
Основные выводы и результаты.....	102
Список используемой литературы	103

Введение

Актуальность работы. Реакции комплексов меди с радикалами алкильного типа являются стадиями многих каталитических, фотохимических и радиационно-химических процессов [1-3]. К ним относятся, например, «живая» радикальная полимеризация [4,5], присоединение галогенуглеводородов к непредельным соединениям [6], радикальная циклизация [7-89], метатезис связи C-Cl [10-12], фотопревращения хлоридных комплексов меди [1-3,13,14] и другие. Они обеспечивают восстановление активных центров, образование продуктов, а также отвечают за равновесие между активными и неактивными частицами в случае радикальной полимеризации. Предложено два основных механизма реакций металлокомплексов с радикалами [15]. Механизм, называемый ранее механизмом переноса электрона, является *ступенчатым* и включает в себя стадию образования продуктов присоединения - металлоорганических интермедиатов, способных вступать в дальнейшие превращения, в том числе сопровождающиеся заметной локализацией положительного заряда на органическом фрагменте [16]. Реализация второго механизма предполагает *синхронный* одностадийный *перенос лиганда* от металлокомплекса к радикалу, сопровождающийся восстановлением иона металла [17].

В случае реакций комплексов Cu(II) с радикалами могут реализоваться как ступенчатый механизм, так и одностадийный механизм переноса лиганда. Так, *перенос лиганда* характерен для галогенидных и псевдогалогенидных комплексов Cu(II) [18], а для комплексов с кислородсодержащими лигандами типичен механизм *ступенчатый* механизм [19]. Для систем комплексы Cu(I) - алкильные радикалы наиболее характерны реакции образования органокупратов [20], в том числе, и в результате фотохимических процессов с участием соединений Cu(II) [2,14]. Однако механизм образования органокупратов в ходе фотолиза хлоридных комплексов меди(II) до сих пор однозначно не установлен.

Таким образом, представляется актуальным установить факторы, влияющие на механизм реакций комплексов меди и радикалов алкильного типа как одной из стадий каталитических, фотохимических и радиационно-химических процессов. Эти знания позволят предсказывать состав продуктов, а также управлять скоростью и механизмом таких процессов.

Целью работы является установление связи строения комплексов меди и их реакционной способности в реакциях с радикалами алкильного типа. В рамках данной цели поставлены следующие **задачи**:

1. Определить влияние нуклеарности комплексов меди на механизм реакции на примере *взаимодействия хлоридных комплексов Cu(II) с алкильными радикалами* путем квантово-химических расчетов поверхностей потенциальной энергии в этих системах. Установить состав и строение возможных интермедиатов и пути их превращения в продукты реакции.

2. Установить влияние природы лигандного окружения на механизм реакций комплексов меди(II) с радикалами методами квантово-химического моделирования реакций алкильных радикалов с комплексами Cu(II), включающими *кислород- и галогенсодержащие лиганды* (на примере ацетатных и хлоридных комплексов).

3. Установить механизм образования органокупратов в ходе фотопревращений тетрахлокоупратов четвертичного аммония в растворах методами стационарного и импульсного фотолиза, а также путем теоретического моделирования электронно-возбужденных термов CuCl_4^{2-} .

Научная новизна. В работе впервые рассчитаны поверхности потенциальной энергии (ППЭ) систем, включающих комплексы Cu(II) (моноядерные хлоридные комплексы, биядерные хлоридные комплексы, ацетатные комплексы) и алкильные радикалы (метильный, циклобутильный). Показано, что в случае моноядерных хлоридных комплексов Cu(II) при взаимодействии с органическими радикалами реализуется лишь один механизм – синхронный перенос лиганда, а в случае биядерных хлорокомплексов и ацетатных комплексов Cu(II) существуют два конкурирующих механизма: перенос лиганда и ступенчатый механизм с образованием медьорганических интермедиатов. Впервые путем квантово-химических расчетов подтверждено существование медьорганических соединений, являющихся аддуктами комплексов Cu(II) и алкильных радикалов, установлено их геометрическое и электронное строение, а также пути их превращений. Образование таких интермедиатов сопровождается окислением органического фрагмента, который в зависимости от структуры радикала образует различные продукты, в том числе соединения с кратной связью.

Впервые установлена полная схема фотохимических и фотофизических процессов под действием света в полосу переноса заряда $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ с участием тетрахлокоупратов четвертичного аммония в среде слабополярных растворителей и подтверждена возможность образования органокупратов(II) в ходе вторичных термических реакций.

В значительной степени новым также является использование подхода нарушенной симметрии для моделирования химических реакций в многоспиновых системах.

Практическая и теоретическая значимость работы. Установление связи между свойствами комплексов меди и алкильных радикалов (природа лигандов, нуклеарность, структура радикала), влияющих на механизм одноэлектронных элементарных стадий реакций с участием комплексов Cu(I) и Cu(II) , позволяет предсказывать состав продуктов и механизм многих практически важных каталитических и фотохимических реакций.

Методология и методы исследования. В работе использованы квантово-химические методы теории функционала плотности в комбинации с методом нарушенной симметрии для моделирования многоспиновых систем, а также подход натуральных связевых орбиталей для анализа электронного строения комплексов меди. Времязависимую теорию функционала плотности применяли для моделирования электронно-возбужденных термов и поиска равновесной геометрии возбужденного состояния CuCl_4^{2-} . Экспериментальные методы стационарного и импульсного фемтосекундного фотолиза, а также спектроскопию электронного парамагнитного резонанса использовали для установления механизма фотопревращений CuCl_4^{2-} .

Квантово-химические расчеты проводились с использованием ресурсов Суперкомпьютерного центра МГУ имени М.В. Ломоносова.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных экспериментальных и теоретических методов, адекватных поставленным задачам, а также соответствием результатов квантово-химических расчетов экспериментальным данным, полученным в данной работе и представленным в современной литературе.

Личный вклад автора состоит в проведении квантово-химических расчетов, выборе метода расчета, анализе литературы, обработке и интерпретации полученных результатов. Эксперименты по стационарному и импульсному фотолизу проведены лично автором или при непосредственном ее участии.

Апробация работы. Результаты работы были представлены автором в виде докладов на следующих всероссийских и международных конференциях: Atmosphere, Ionosphere, Safety (Калининград, 2012, 2014), International Symposium on Reactive Intermediates and Unusual Molecules (Ascona, Switzerland, 2012), Высокореакционные интермедиаты химических и биохимических реакций (Московская область, 2013, 2014), Современная химическая физика (Туапсе, 2013), Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике (Московская область, 2013), 14th V.A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry (Самара, 2014). По материалам работы опубликовано 4 статьи, 1 статья в сборнике и 6 тезисов докладов.

1. Обзор литературы

1.1. Структура и свойства комплексов меди с хлор- и кислородсодержащими лигандами

1.1.1. Хлоридные комплексы Cu(II)

В этом разделе будет рассмотрено строение, электронные и спектральные свойства анионных хлорокомплексов Cu(II). Литературные экспериментальные данные будут сопоставлены с имеющимися данными квантово-химических расчетов.

Хлоридные комплексы Cu(II) существуют как в кристаллической форме, так и в растворах [21]. Они могут включать в первую координационную сферу иона меди не только анионы хлора, но другие лиганды, в том числе функциональные группы противоионов [22] и молекулы растворителя [23,24].

Строение хлоридных комплексов Cu(II)

В кристаллических хлоридных комплексах Cu(II) в координационную сферу иона металла могут входить от трех до шести анионов хлора, при этом существуют как моноядерные, так би- и полиядерные структуры хлорокупратов [21]. Ион Cu(II) имеет электронную конфигурацию d^9 . Для комплексных соединений с такой электронной конфигурацией вследствие эффекта Яна-Теллера характерно тетрагональное искажение октаэдрического окружения центрального иона вплоть до превращения его в квадратное (D_{4h}) или уплощенно-тетраэдрическое (D_{2d}) [25]. Для четырехкоординированных хлоридных комплексов Cu(II) в зависимости от противоиона и метода синтеза наблюдаются именно эти два крайних случая [26].

Моноядерные комплексы M_2CuCl_4 с объемными противоионами, такими, как Cs^+ [27], $(CH_3)_4N^+$ [28], $C_6H_5CH_2N(CH_3)_3^+$ [29] и другими аммониевыми катионами, в кристаллах чаще всего имеют симметрию тетрахлокупрат-аниона, близкую к D_{2d} . При такой геометрии все расстояния Cu-Cl равны между собой, четыре угла (C11-Cu-Cl3, C11-Cu-Cl4, C12-Cu-Cl3, C12-Cu-Cl4) близки и меньше значения тетраэдрического угла (109.47°), а два других C11-Cu-Cl2 (Θ) и C13-Cu-Cl4 – равны и больше тетраэдрического (Рис. 1.1). Во многих кристаллах симметрия иона $CuCl_4^{2-}$ ниже D_{2d} , что проявляется в неравных расстояниях Cu-Cl и углах Cl-Cu-Cl. В этом случае авторы обзоров и статей часто приводят среднее значений соответствующих величин (см., например, [21]). Значение угла Θ или среднее значение углов C11-Cu-Cl2 и C13-

Cu-Cl4 при симметрии ниже D_{2d} принимают за меру искажения от тетраэдрической симметрии. В Табл. 1.1 приведены структурные параметры некоторых кристаллических комплексов, содержащих анион CuCl_4^{2-} , полученные по результатам рентгеноструктурного анализа. Из данных Табл. 1.1 следует, что в хлорокупратах плоско-квадратной геометрии расстояния Cu-Cl в среднем на 0.02 Å больше, чем у комплексов с симметрией D_{2d} .

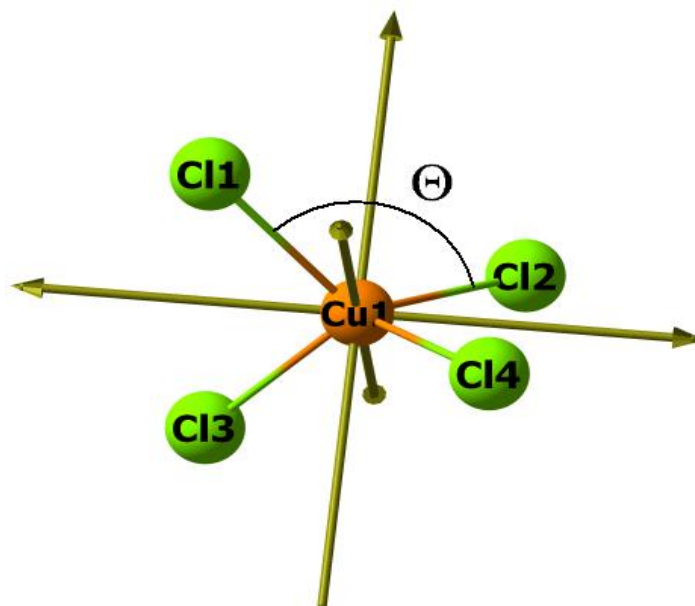


Рисунок 1.1. Геометрическая структура аниона CuCl_4^{2-} с симметрией D_{2d} . Стрелками показаны оси симметрии второго порядка.

Таблица 1. Структурные параметры ионов CuCl_4^{2-} в кристаллах

Комплекс	$R_{\text{Cu-Cl}} (\text{Å})^1$	$\theta, ^\circ$	Литература
Cs_2CuCl_4	2.230	129.2	[27]
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{CuCl}_4]$	2.255	131.8	[28]
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_3)\text{H}]_2[\text{CuCl}_4]^2$	2.209	130.6	[30]
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NMe}_3)_2\text{CuCl}_4$	2.256	132.5	[29]
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2\text{CH}_3]_2[\text{CuCl}_4]$	2.238	138.3	[31]
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_3)\text{H}]_2[\text{CuCl}_4]^3$	2.265	180.0	[30]
$[1-\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3]_2[\text{CuCl}_4]$	2.275	180.0	[32]

¹ Приведено среднее значение расстояния Cu-Cl

² Высокотемпературная модификация комплекса

³ Низкотемпературная модификация комплекса

Анионные комплексы $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$ с объемными противоионами, например, Ph_4As^+ , Ph_4P^+ [33,34], в кристаллах существуют в виде изолированных анионов с искаженно-тетраэдрическим окружением иона меди. В случае малых катионов, таких как K^+ , NH_4^+ [35], хлоридные комплексы $\text{Cu}(\text{II})$ образуют бесконечные цепи и трехмерные структуры, в которых ближайшее окружение меди является плоскоквадратным (Рис. 1.2). В литературе существует большое количество обзоров, посвященных изучению геометрической структуры биядерных хлорокупратов и влиянию искажения структуры комплексов на электронные и магнитные свойства $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$ [36,37]. Отметим, что мостиковые межъядерные расстояния $\text{Cu}-\text{Cl}$ на 0.05-0.1 Å длиннее концевых связей $\text{Cu}-\text{Cl}$ (Табл.1.2), которые в свою очередь короче длин связи $\text{Cu}-\text{Cl}$ в мооядерных хлорокупратах. (Табл. 1.1, Табл. 1.2).

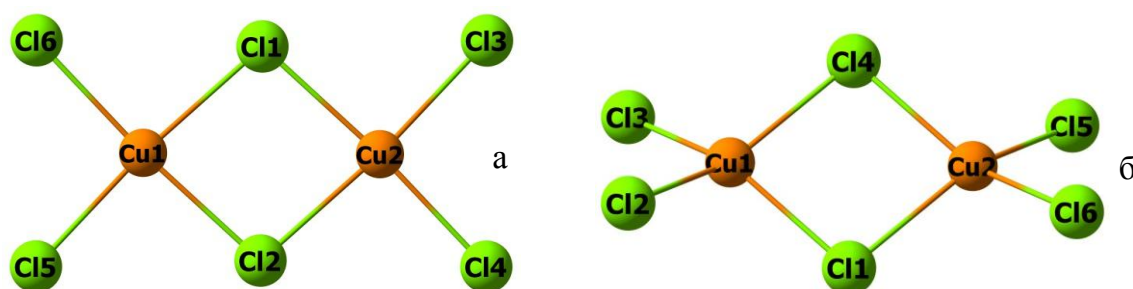


Рисунок 1.2 Геометрические структуры анионов $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$ в кристаллах плоскоквадратной (а) и искаженно-тетраэдрической симметрии (б). Построено по данным рентгеноструктурного анализа [35,39].

Таблица 1.2. Структурные параметры ионов $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$ в кристаллах

Комплекс	$\text{Cu}-\text{Cl}$, Å ¹	$\text{Cu}-\text{Cl}$, Å ²	$\text{Cu}-\text{Cl}-\text{Cu}$, °	Тип	Литература
$\text{K}_2\text{Cu}_2\text{Cl}_6$	2.258	2.318	95.9	а	[35]
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2][\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$	2.276	2.325	96.4	б	[38]
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$	2.190	2.307	93.3	б	[33]
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$	2.207	2.319	93.7	б	[34]
$[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$	2.198	2.314	94.5	б	[39]
$[\text{C}_{14}\text{H}_8\text{S}_4]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$	2.224	2.297	96.2	а	[40]

¹ Мостиковая связь

² Концевая связь

Хлоридные комплексы Cu(II) существуют в большинстве полярных и слабополярных растворителей, например, в воде [41-43], ДМФА [44,45], ДМСО [46], ацетонитриле [23], нитрометане [47], уксусной кислоте [48,49], спиртах [24,50], тетрагидрофуране [51] и многих других. Во всех этих растворителях при избытке Cl⁻ образуются анионные хлорокупраты состава CuCl₄²⁻ с искаженно-тетраэдрической структурой симметрии D_{2d}, а при концентрации Cl⁻ более 18М в водном растворе наблюдали также образование комплекса CuCl₅³⁻ [42]. Молекулы растворителя при этом, как правило, не входят в первую координационную сферу иона меди [47,52]. При меньших избытках Cl⁻ в зависимости от мольного соотношения хлорид-ионов и растворителя могут образовываться комплексы общего состава CuCl_nL_{4-n}²⁻ⁿ, n=0-4, L – молекула комплексообразующего растворителя, например, H₂O, CH₃NO₂, (CH₃)₂NC(O)H, CH₃CN, (CH₃)₂SO [23,44-47]. Отметим, что константы устойчивости хлорокупратов в водных растворах значительно ниже, чем в органических растворителях [21]. В работе [53] на основании данных об образовании хлоридных комплексов Cu(II) в различных органических растворителях высказано предположение, что стабильность комплексов CuCl₄²⁻ обратно пропорциональна донорным свойствам растворителя. Это также согласуется с данными по стабильности хлорокупратов в смесях растворителей с разными донорными свойствами ацетонитрил – ДМСО, ацетонитрил – ДМФА: при увеличении доли донорного растворителя (ДМСО, ДМФА) устойчивость хлорокупратов понижается [52,54].

Расстояния Cu-Cl в CuCl₄²⁻ по данным EXAFS составляют 2.25±0.02 Å в слабополярных растворителях (хлорбензол) [55] и ряде ионных жидкостей [56, 57]. Эти значения близки к значениям длин связи Cu-Cl в кристаллах (Табл. 1.1)

В литературе немного данных об образовании биядерных хлорокупратов в растворах. Предполагают, что в растворах, содержащих хлорид Cu(II) и хлориды четвертичного аммония в слабополярных растворителях, например, в хлорбензоле, в широком интервале концентраций устанавливается равновесие:



которое при комнатной температуре полностью сдвинуто влево при соотношении $[\text{Cl}^-]/\text{Cu}^{2+} > 10$ [58]. При $[\text{Cl}^-]/\text{Cu}^{2+} < 4$ преимущественно образуется биядерный хлорокомплекс, на что указывают характерные полосы его поглощения в видимой области и отсутствие спектра ЭПР [55,58].

Квантово-химический расчет геометрических параметров для хлоридных комплексов Cu(II) в основном проводили в рамках теории функционала плотности. Рассчитанные значения расстояний Cu-Cl в изолированном ионе CuCl_4^{2-} в зависимости от размера базисного набора и обменно-корреляционного функционала меняются в интервале 2.310-2.350 Å [14,59,60] для симметрии аниона D_{2d} и 2.330-2.390 Å для симметрии D_{4h} [59,60]. Эти значения на 0.05-0.1 Å больше экспериментальных значений длин связи Cu-Cl в кристаллах (Табл. 1.1). В работе [59] был разработан специальный функционал B(38HF)P86, откалиброванный по спиновой плотности атома меди в CuCl_4^{2-} , использование которого позволяет уменьшить ошибку квантово-химического расчета, а дополнительный учет противоиона и растворителя приводит к еще большей точности расчета геометрических параметров (рассчитанные значения длин связей Cu-Cl составили 2.266-2.272 Å [14]).

Анализ сечения поверхности потенциальной энергии CuCl_4^{2-} по координате, соответствующей углу Cl1-Cu1-Cl3 (Рис. 1.1) показал, что плоско-квадратная структура аниона CuCl_4^{2-} в газовой фазе отвечает переходному состоянию, которое соединяет две идентичные структуры аниона CuCl_4^{2-} в симметрии D_{2d} . Барьер вращения в газовой фазе составляет порядка 6-8 ккал/моль. При учете растворителя (вода) и противоионов в виде точечных зарядов и простых катионов (NH_4^+ , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$) также не удастся получить плоско-квадратную геометрию тетрахлокоупрат-аниона [59], соответствующую минимуму. Только оптимизация структуры, близкой по геометрии к кристаллической ячейке $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_3)\text{N}]_2[\text{CuCl}_4]$ [30], приводит к минимуму на поверхности потенциальной энергии с симметрией D_{4h} [59].

Количество работ, посвященных квантово-химическому расчету геометрических параметров биядерных хлорокупратов, ограничено. В работе [61] проводили расчет оптимизации геометрии $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$ в рамках теории функционала плотности для синглетного состояния с симметрией $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$, изображенной на

Рис. 1.2.(б). Однако из текста статьи не ясно, в рамках какого метода, ограниченного или неограниченного, проводилось построение волновой функции и как учитывалась локализация неспаренных электронов на разных атомах меди в $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$.

В работах, посвященных квантово-химическому анализу электронных и магнитных свойств биядерных хлорокупратов, часто используют экспериментальные значения геометрических параметров, полученных из рентгеноструктурного анализа, без проведения оптимизации геометрической конфигурации анионов $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$ [62,63].

Магнитные свойства биядерных хлорокупратов

Биядерные комплексы Cu(II) часто рассматривают как модели для экспериментального и теоретического исследования явления обменного спинового взаимодействия, которое возникает вследствие локализации неспаренных электронов на различных атомных центрах [36,37,64]. Обменное взаимодействие бывает ферромагнитным, при котором основное состояние является триплетным и содержит параллельно направленные спины на различных центрах, и антиферромагнитным, при котором, соответственно, основное состояние - синглетное и спины антипараллельны [36]. Система в синглетном состоянии с двумя противоположными спинами, локализованными на различных центрах, является системой с открытой оболочкой и в англоязычной литературе носит название open shell singlet (OSS). Количественной характеристикой обменного взаимодействия является константа обменного взаимодействия J , которая для случая димерного хлорокомплекса Cu(II) близка к значению разницы энергий синглетного и триплетного состояний [36].

Для соединений, содержащих анион $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$ плоско-квадратной симметрии, как правило, характерно антиферромагнитное обменное взаимодействие со значениями J от -30 до -100 см^{-1} [36]. При искажении окружения меди в $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$ с квадратного на псевдотетраэдрическое происходит изменение спиновой симметрии основного состояния – оно становится триплетным. Для структур, включающих $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$ с триплетным основным состоянием, значения константы J варьируются в интервале $20-55 \text{ см}^{-1}$ [64]. Отметим, что для биядерных комплексов меди с кислородными мостиками характерно ферромагнитное обменное взаимодействие, при этом значения J варьируются в интервале $150-1500 \text{ см}^{-1}$ [65].

Для теоретического моделирования систем в синглетном состоянии с открытой электронной оболочкой, а также более сложных многоспиновых систем, необходимо применять специальные подходы. Одним из таких подходов является метод нарушенной симметрии (Broken Symmetry, BS в англоязычной литературе), который позволяет рассчитывать энергию систем в состоянии OSS в рамках теории функционала плотности [66,67]. В этом подходе волновая функция с нарушенной симметрией представляет собой усреднение «чистых» по спину высших и низших спиновых состояний. Этот метод широко используется для расчета констант обменного взаимодействия, в том числе для систем с анионом $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$, который рассматривается как модельная система для тестирования метода нарушенной симметрии в комбинации с различными обменно-корреляционными функционалами [36,68,69]

Таблица 1.3. Рассчитанные значения констант обменного взаимодействия (J , см^{-1}), спиновой заселенности (SP) по Малликену на различных атомах в $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$ плоско-квадратной (а) и искаженно-тетраэдрической симметрии (б). Спиновые заселенности приведены для BS и триплетного состояния (отмечено в скобках) [68]

Метод	$\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$ (а)				$\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$ (б)			
	J	SP, Cu1	SP, Cu2	SP, Cl*	J	SP, Cu1	SP, Cu2	SP, Cl*
HF	30	0.85(0.84)	-0.85(-0.84)	0 (0.07)	16	0.90(0.89)	-0.90(0.89)	0 (0.04)
BLYP	-219	0.42(0.43)	-0.42(0.42)	0 (0.22)	85	0.48(0.48)	-0.48(0.48)	0 (0.22)
B3LYP	-72	0.50(0.49)	-0.50(0.49)	0 (0.20)	69	0.55(0.55)	-0.55(0.55)	0 (0.19)
BHHLYP	5	0.66(0.65)	-0.66(0.65)	0 (0.14)	42	0.73(0.72)	-0.73(0.72)	0 (0.10)
B2PLYP	-24	0.68(0.67)	-0.68(0.67)	0 (0.13)	62	0.75(0.75)	-0.75(0.75)	0 (0.09)
CCSD	-1	0.66(0.65)	-0.66(0.65)	0 (0.14)	41	0.73(0.72)	-0.73(0.72)	0 (0.14)
Эксп.	-47 [40]				23 [70]			

* мостиковый атом хлора

Значения J , рассчитанные в рамках теории функционала плотности, близки к экспериментальным, при этом гибридные функционалы дают более точные величины [68]. Применение многоконфигурационных подходов, например, метода связанных кластеров, многоконфигурационного самосогласованного поля CASSCF дает значения J того же порядка, что методы теории функционала плотности [68,69]. В Табл. 1.3 представлены соответствующие значения J , спиновой заселенности некоторых атомов в $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$ плоско-квадратной (а) и искаженно-тетраэдрической симметрии (б). Спиновые заселенности на атомах меди в BS состоянии и триплетном состоянии практически равны по абсолютному значению, отличия составляют не более $0.01e$. Спиновая заселенность на мостиковом атоме хлора в синглетном состоянии (BS) $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$ равна нулю, а в триплете в зависимости от метода расчета и пространственной симметрии аниона меняется в интервале $0.04-0.22e$ [68].

Электронная спектроскопия комплексов CuCl_4^{2-}

В настоящее время получены электронные спектры поглощения большого количества кристаллов, содержащих тетрахлокоупрат-анионы [71,72], а также спектры растворов тетрахлокоупратов в ряде полярных [45-47] и слабополярных [14,73] растворителей. Ранее отнесение линий проводили в рамках теории поля лигандов, предполагая существование изолированного аниона CuCl_4^{2-} и рассматривая переходы только внутри первой координационной сферы комплекса. В последнее время широко применяются методы квантовой химии для более точного отнесения полос [74,75].

Вследствие расщепления d-уровней атома Cu под влиянием поля лигандов в электронных спектрах можно наблюдать низколежащие d-d-переходы между орбиталями, локализованными на ионе меди, и n-d переходы, которые являются переходами с переносом заряда между орбиталями, локализованными на лигандах и ионе металла. При отнесении электронных переходов в CuCl_4^{2-} искаженно-тетраэдрической симметрии чаще предполагают, что анион имеет симметрию D_{2d} . Однако иногда отнесение проводят в рамках подгруппы D_{2d} , например, C_s [71]. В рамках симметрии D_{2d} предполагают, что тетраэдр сжат вдоль оси z , что отвечает основному состоянию 2B_2 с неспаренным электроном на $3d_{xy}$ орбитали [71]. Квантово-химические расчеты подтверждают такую симметрию основного состояния, однако

результаты анализа орбиталей показывают, что однократно занятая молекулярная орбиталь (МО) является связывающей МО, включающей 3p-орбитали атомов Cl и 3d-орбитали атома Cu [74]. На Рис. 1.3 представлена схема валентных молекулярных орбиталей CuCl_4^{2-} , построенная по результатам квантово-химических расчетов [74].

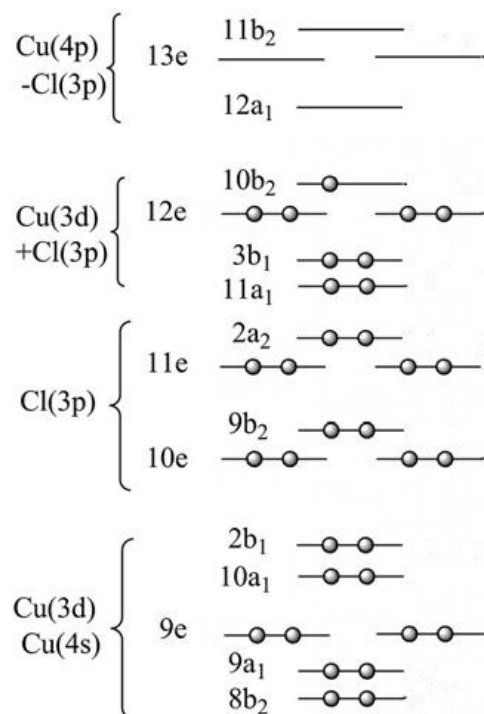


Рисунок 1.3. Схема валентных молекулярных орбиталей CuCl_4^{2-} симметрии D_{2d} , построенная по результатам квантово-химических расчетов [73].

В электронных спектрах кристаллических соединений, содержащих анион CuCl_4^{2-} , а также в растворах тетрахлокоупратов в ближней ИК-области наблюдают поглощение в районе 6000 и 9000 см^{-1} , отвечающее d-d переходам [71,76]. В Табл. 1.4 представлены величины энергий соответствующих d-d переходов в различных кристаллических комплексах и в растворах, содержащих анион CuCl_4^{2-} . Переход в области 6000 см^{-1} относят к переходу ${}^2B^2 \rightarrow {}^2E$; при низких температурах в спектрах монокристаллов Cs_2CuCl_4 возможно наблюдение тонкого расщепления этого перехода, которое составляет около 700 см^{-1} [71]. Полосу на 9000 см^{-1} относят к переходу ${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$ [71,76]. В электронных спектрах растворов, содержащих тетрахлокоупрат-анионы, обычно наблюдают широкое поглощение в области 6000 - 11000 см^{-1} , которое соответствует совокупности d-d-переходов [45, 47].

Таблица 1.4 Энергии d-d-переходов в кристаллических структурах и растворах, содержащий анион CuCl_4^{2-} симметрии D_{2d} .

Соединение	$E \cdot 10^{-3}, \text{см}^{-1}$	T, K	Литература
$\text{Cs}_2\text{CuCl}_4^1$	4.80; 5.55; 7.90; 9.05	20	[71]
$\text{Cs}_2\text{CuCl}_4^2$	4.45; 5.21; 7.5; 8.7	77	[76]
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{CuCl}_4$	6.0; 9.0	298	[77]
$(\text{PhCH}_2\text{NMe}_3)_2\text{CuCl}_4$	5.92; 8.85,	298	[78]
$\text{CuCl}_4^{2-} / \text{CH}_3\text{CN}$	5.80; 8.40	298	[47]
$\text{CuCl}_4^{2-} / \text{ДМФА}$	8.33	298	[45]

¹ – поляризованный спектр монокристалла Cs_2CuCl_4 .

² – спектр пленки Cs_2CuCl_4 , нанесенной на Cs_2ZnCl_4

Энергии d-d переходов существенно зависят от геометрии аниона, в особенности от величины угла Cl-Cu-Cl (Θ). При увеличении угла и приближении геометрии тетрахлокоупрат аниона к плоско-квадратной энергии переходов, локализованных внутри электронной оболочки атома меди, увеличиваются [31,72]. В Табл. 1.5 представлены значения энергии самого высокоэнергетического d-d-перехода в зависимости от угла Θ .

Таблица 1.5. Взаимосвязь энергий d-d переходов и геометрии комплекса CuCl_4^{2-} [31]

Комплекс	Энергия d-d перехода, см^{-1}	Cl-Cu-Cl, $^\circ$	Cu-Cl, Å
Cs_2CuCl_4	9050	129.2	2.230
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{CuCl}_4$	9250	132.5	2.256
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]_2\text{CuCl}_4$	9390	134.8	2.241
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3\text{Cl} \cdot \text{CuCl}_4$	9520	135.8	2.230
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2\text{CH}_3]_2\text{CuCl}_4$	10200	138.3	2.238
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2\text{Cu}_2\text{Cl}_6$	11250	143.5	2.248
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2\text{Cu}_2\text{Cl}_6$	11500	144.9	2.263
$[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_3]_2\text{CuCl}_4$	16100	180.0	2.265

Начиная с энергий более 20000 см^{-1} (для длин волн ниже 500 нм) в спектрах проявляются разрешенные переходы с переносом заряда лиганд-металл (Табл. 1.6). Квантово-химические расчеты на высоком уровне [74,79] позволили дать точное

отнесение переходов и подтвердить результаты отнесения линий, проведенного ранее в рамках теории поля лигандов [71,80]. Так, полосы в районе 25000 см^{-1} относят к переходу в дважды вырожденное состояние 2E , низколежащее плечо на 23000 см^{-1} – в состояние 2A_2 . Полосы на 34000 см^{-1} и 42000 см^{-1} относят к переходам в 2E и 2A_1 , соответственно [71,74,80].

Таблица 1.6 Энергии n-d-переходов в кристаллических структурах и растворах, содержащий анион CuCl_4^{2-} симметрии D_{2d}

Соединение	$E, *10^{-3}\text{ см}^{-1}$	Т, К	Литература
$\text{Cs}_2\text{CuCl}_4^1$	23.0; 24.8; 29.0; 34.0; 34.5; 42.4	77	[71]
$\text{Cs}_2\text{CuCl}_4^2$	22.7; 24.6; 24.9; 28.4; 29.3; 33.1; 33.9; 43.0	81	[80]
$(\text{NMe}_4)_2\text{CuCl}_4$	22.5; 24.4; 29.2; 34.1; 41.5	77	[81]
$(\text{PhCH}_2\text{NMe}_3)_2\text{CuCl}_4$	22.7; 25.0; 29.4	298	[78]
$\text{CuCl}_4^{2-} / \text{CH}_3\text{CN}$	24.7; 34.5; 41.2;	298	[23,47]
$\text{CuCl}_4^{2-} / \text{ДМФА}$	24.4; 33.8	298	[23]
$\text{CuCl}_4^{2-} / \text{хлорбензол}$	24.1; 34.5	298	[73]
$\text{CuCl}_4^{2-} / \text{2-хлорбутан}$	22.5; 24.4; 29.1; 33.8; 41.3	77	[14]

¹ – поляризованный спектр монокристалла Cs_2CuCl_4 .

² – спектр пленки Cs_2CuCl_4 , нанесенной на Cs_2ZnCl_4

При отнесении перехода с максимумом при 29000 см^{-1} авторы расходятся в мнениях: его относят к переходу как в состояние 2B_2 [81], так и в состояние 2E [71,80]. Квантово-химические расчеты, проведенные в рамках теории связанных кластеров, показывают, что в этой области присутствует переход в состояние 2B_2 , однако он запрещен по дипольному моменту; а сила осциллятора ближайшего перехода в состояние 2E равна нулю. Авторы относят этот переход к ${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$, который ближе к наблюдаемому в эксперименте значению и более интенсивен по сравнению с другими переходами в области 29000 см^{-1} [74].

Таблица 1.7. Значения энергий переходов в комплексе CuCl_4^{2-} (D_{2d}), рассчитанные разными методами в сравнении с экспериментальными значениями

Эксперимент	X α -SCF	DVX α	SAC-CI	EOM-CCSD	LRC-B3LYP ¹	B(38HF)P86 ²
6000		5375	2822	2887		
9000		9126	6146	6291		
22500	15440	27090	24358	23374		23934
24400	15360	27965	25068	24188	26247	25030;25143
29200	21620	29507	30286	29681		29105
34100	26710	37318	34163	33521	34602	33183;33356; 33952;33863
41500	33790	46197	41376	40715	43478	40994
[77,81]	[79]	[82]	[74]	[74]	[60]	[14]

¹Отнесение проводилось без учета симметрии

²Расчет проводился для несимметричного комплекса $(\text{NMe}_4)_2\text{CuCl}_4$; значения энергий приведены с учетом масштабирующего коэффициента 0.91

Для расчета энергий электронно-возбужденных состояний комплексов переходных металлов возможно применение *ab initio* подходов, например, метода связанных кластеров [74], метода многоконфигурационного самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASSCF) с последующим применением метода конфигурационного взаимодействия или многодетерминантной теории возмущений (CASPT2, RASPT2) [83,84]. Однако эти методы достаточно ресурсозатратные, особенно для комплексов d-элементов, при моделировании которых неэмпирическими методами нужно использовать большое пространство активных орбиталей. В последнее время для теоретического моделирования электронных спектров металлокомплексов активно применяются методы времяразрешенной теории функционала плотности (TDDFT). При использовании данного подхода основной задачей является выбор обменно-корреляционного функционала плотности для изучаемой системы. В Табл. 1.7 представлены значения энергий переходов в комплексе CuCl_4^{2-} искаженно-тетраэдрической симметрии, рассчитанные разными методами в сравнении с экспериментальными значениями. При использовании методов, являющихся предшественниками TDDFT (X α -SCF, DVX α), ошибка в энергии может достигать 9000 см^{-1} [79,82]. Гибридные функционалы в комбинации с

поправкой на дальноедействие (LRC) позволяют снизить ошибку до 2000 см^{-1} [60]. Наилучшие результаты в рамках теории TDDFT получены с уже описанным выше функционалом B(38HF)P86, а дополнительный учет растворителя и введение масштабирующего коэффициента по энергии (0.91) дает самое лучшее согласие с экспериментом как по энергиям n-d переходов, так и по интенсивностям этих переходов [14,59].

ЭПР-спектроскопия комплексов CuCl_4^{2-}

Наличие неспаренного электрона в электронной оболочке иона Cu(II) позволяет получать дополнительную информацию об электронном и геометрическом строении хлорокомплексов Cu(II) при помощи метода электронного парамагнитного резонанса. Тетрахлорокупрат-анион обладает аксиальной магнитной анизотропией, при этом значения компонент g-тензора, как и другие спектральные характеристики комплексов, содержащих анион CuCl_4^{2-} , зависят от значения угла Cl-Cu-Cl. В Табл. 1.8 представлены значения g-фактора CuCl_4^{2-} в зависимости от геометрического искажения. При увеличении угла Cl-Cu-Cl, то есть при переходе геометрии от искаженного тетраэдра к плоско-квадратной, значения компонент g-тензора уменьшаются.

Таблица 1.8. Значения g-фактора для анионов CuCl_4^{2-}

Соединение	Cl-Cu-Cl, °	g_{\perp}	g_{\parallel}	T, K	Литература
Cs_2CuCl_4	129.2	2.083 2.103	2.384	77	[85]
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}]_2\text{CuCl}_4$	130.6	2.101	2.434	154	[86]
$[(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{NH}_3]_2[\text{CuCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	134.6	2.081	2.315	298	[87]
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_2\text{H}_5\text{P}]_2\text{CuCl}_4$	136.8	2.076	2.386	154	[86]
$[\text{((CH}_3)_5\text{C}_5\text{H}_3\text{N)NH}_3]_2\text{CuCl}_4$	140	2.064	2.329	298	[87]
$[(\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O})^{2+}(\text{CuCl}_4^{2-})]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	148	2.051	2.292	298	[87]
$[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_3]_2\text{CuCl}_4$	180	2.040	2.221	298	[87]
$\text{K}_2\text{Pd}(\text{Cu})\text{Cl}_4$	180	2.042	2.239	77	[88]

Вследствие парамагнитной природы ядер меди и хлора ($I(^{63}\text{Cu})=I(^{65}\text{Cu})=3/2$, $I(^{35}\text{Cl})=I(^{37}\text{Cl})=3/2$) в спектрах хлоридных комплексов меди можно наблюдать компоненты сверхтонкого взаимодействия. Расщепление на ядрах меди может приводить к появлению четырех линий в спектре. Обычно СТВ в ЭПР-спектрах хлорокупратов наблюдают в хлоридных комплексах диамагнитных переходных металлов, допированных ионами меди [85,89], или в диамагнитно-разбавленных растворах в ионных жидкостях [92]. Значения компонент А-тензора некоторых хлорокупратов представлены в таблице 1.9.

Таблица 1.9. Значения констант СТВ ($\times 10^4 \text{ см}^{-1}$) на атоме Cu для тетрахлорокупрат-анионов

	$ A_1 $	$ A_2 $	$ A_3 $	Т, К	Литература
$\text{Cs}_2\text{Zn}[\text{Cu}]\text{Cl}_4$	51	46	25	77	[85]
$\text{K}_2\text{Pd}[\text{Cu}]\text{Cl}_4$	34.5	34.5	163.6	77	[89]
$\text{K}_2\text{Zr}[\text{Cu}]\text{Cl}_6$	35.9	35.9	170.2	16	[90]
$(\text{dmamtH})_2\text{CuCl}_4^*$	15.7	15.7	129	77	[91]
$[\text{C}_4\text{Py}]_2\text{CuCl}_4^{**}$	-	-	139	293	[92]

* dmamtH - катион N,N-диметиламинометилтиофена

** C_4Py – катион N-бутилпиридина

Типичный спектр тетрахлорокупрат-аниона в слабополяром хлороорганическом растворителе приведен на Рис. 1.4 [93]. Спектр характеризуется аксиальной анизотропией g-тензора, уширением линий и отсутствием сверхтонкой структуры. Эффективные значения параллельной и перпендикулярной компонент g-фактора составляют 2.458 ± 0.005 и 2.064 ± 0.005 соответственно [93]. Отсутствие СТС в различных спектрах ЭПР хлорокупратов авторы часто объясняют низкими значениями констант СТВ и сильным спин-обменным взаимодействием, возникающим вследствие высокой локальной концентрации парамагнитных ионов меди [86,93]. Подтверждением этого также является возможность наблюдения СТВ в диамагнитно-разбавленных средах [92].

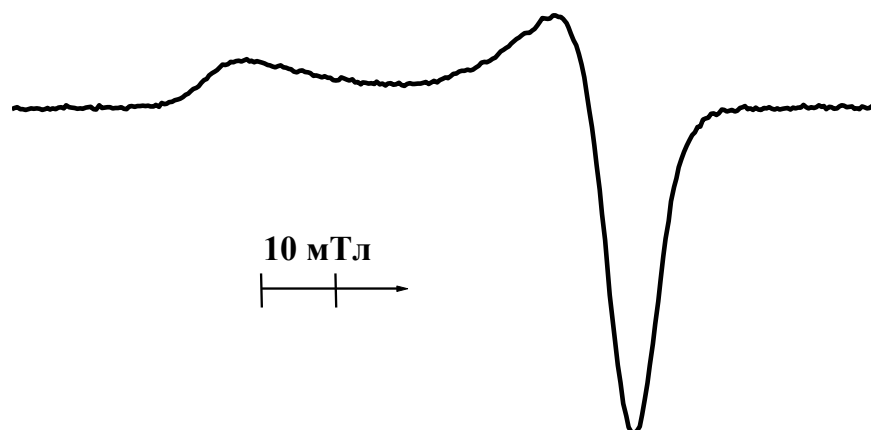


Рисунок. 1.4 Типичный спектр ЭПР аниона CuCl_4^{2-} в слабополярном растворителе (хлорбензол) ($T = 77 \text{ K}$).

1.1.2. Хлоридные комплексы Cu(I)

Кристаллические хлоридные комплексы Cu(I) содержат анионные центры типа $\text{Cu}_m\text{X}_n^{n-m}$, при этом кристаллы могут иметь островную, цепочечную, слоистую или каркасную структуру. Чаще всего атомы меди находятся в центре тетраэдра, построенного из атомов хлора, то есть координационное число (КЧ) меди равно 4. Например, кристаллы типа A_2CuCl_3 , где А - катион щелочного металла или катион аммония, имеют цепочечную структуру, при этом расстояния Cu-Cl по данным рентгеноструктурного анализа составляют $2.25\text{-}2.44 \text{ \AA}$ [35,94]. Существуют структуры, содержащие ионы меди с плоскотригональным окружением (координационное число соответствует трем, $R(\text{Cu-Cl})=2.27\text{-}2.37 \text{ \AA}$), реже в хлорокупритах наблюдается угловая и линейная координация (КЧ=2, $R(\text{Cu-Cl})=2.07\text{-}2.12 \text{ \AA}$) [94, 95].

В органических растворителях преимущественно образуются комплексы CuCl_2^- , в меньшей степени трихлорокуприты CuCl_3^- , которые образуются при избытке хлорид-ионов, и биядерные комплексы $\text{Cu}_2\text{Cl}_4^{2-}$, существующие в концентрированных растворах [96,97]. Межъядерные расстояния Cu-Cl в растворах хлоридных комплексах Cu(I) по данным EXAFS составляют около 2.10 \AA [97]. В водных растворах хлоридных комплексов Cu(I) присутствует равновесие:



которое приводит к образованию различных анионных моно- и полиядерных хлорокупритов. Основной формой является комплекс CuCl_2^- [98], полиядерные комплексы образуются при концентрациях более 3-4 моль/кг, при этом число атомов меди в полиядерных комплексах не превышает четырех [94] (за исключением цепочечных структур).

1.1.3. Комплексы меди с кислородсодержащими лигандами

Простейшим представителем комплексов меди с кислородсодержащими лигандами является аквакомплексный ион $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, который присутствует во всех водных растворах солей $\text{Cu}(\text{II})$ [25]. Этот комплекс вследствие эффекта Яна-Теллера имеет структуру искаженного октаэдра; экваториальные и аксиальные расстояния $\text{Cu}-\text{O}$ составляют $1.96 \pm 0.04 \text{ \AA}$ и $2.60 \pm 0.12 \text{ \AA}$ соответственно [99].

Другими представителями комплексов с кислородными лигандами являются комплексы с органическими кислородсодержащими соединениями, например, спиртами, эфирами и карбонильными соединениями. В случае последних наиболее часто встречаются карбоксилатные комплексы меди с общей формулой $\text{Cu}(\text{COOR})_2$, которые в зависимости от размера и строения R могут иметь различные геометрии фрагмента $\text{Cu}(\text{COOR})$, приведенные на рисунке 1.5 [100].

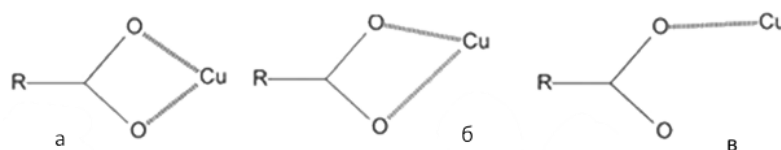


Рисунок 1.5. Типы координации карбоксилатных комплексов меди: а - симметричный хелат, б – антисимметричный хелат, в – монодентантный.

В кристаллической форме и в органических растворителях, таких как спирты, ДМФА, пиразин, карбоксилаты меди находятся в форме димерных кластеров $\text{Cu}_2(\text{RCOO})_4 \cdot 2\text{L}$, где L – молекула растворителя [101]. Ацетат меди из концентрированных водных растворов кристаллизуется в виде дигидрата

$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который имеет симметричную каркасную структуру (Рис. 1.6) [102]. Расстояния Cu-O в этом дигидрате по данным рентгеноструктурного анализа составляют 1.95-1.98 Å в случае атомов кислорода карбоксильных групп и 2.16 Å в случае атомов кислорода молекулы воды [101].

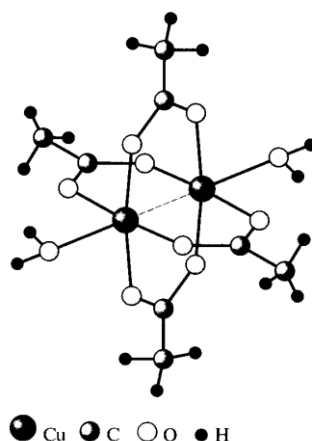


Рисунок 1.6. Структура комплекса $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [102].

В разбавленных водных и глицериново-водных растворах ацетата Cu(II) присутствует мономер $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, который имеет плоскую симметричную структуру, при этом оба карбоксильных фрагмента ориентированы, как показано на Рис. 1.5(a). По данным EXAFS расстояния Cu-O в $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ составляют 1.94 ± 0.05 Å [103].

Практически все комплексы меди могут реагировать с органическими углерод-центрированными радикалами, давая различные продукты. Состав и строение продуктов этих реакций зависит от многих факторов, например, лигандного окружения иона меди, степени окисления меди, нуклеарности комплекса и других. В следующем разделе обзора литературы будут рассмотрены особенности реакционной способности различных комплексов меди в реакциях с алкильными радикалами.

1.2. Реакции комплексов меди с органическими радикалами

Окислительно-восстановительные реакции с участием органических радикалов и комплексов переходных металлов являются ключевыми стадиями многих каталитических процессов. Такие реакции наблюдали для различных комплексов переходных металлов, в том числе комплексов Cu^{2+} , Co^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{4+} и других [15,104-,107]. Продуктами взаимодействия радикалов и металлокомплексов, в том числе и комплексов меди, могут быть как высокореакционные металлоорганические интермедиаты, так и органические продукты превращения радикалов [15,108]. В этой главе рассмотрены механизмы взаимодействия комплексов меди с органическими радикалами, а также влияние состава и строения реагентов на механизм и состав продуктов реакции.

1.2.1. Взаимодействие комплексов Cu(I) с радикалами

В системах, включающих комплексы Cu(I) и радикалы, наибольшую роль играют процессы образования органокупратов $\{\text{Cu}^{\text{II}}\text{R}\}$ – соединений, содержащих связь Cu-C , сопровождающиеся окислением ионов меди. Геометрическое и электронное строение органокупратов $\{\text{Cu}^{\text{II}}\text{R}\}$, а также их реакционная способность, будут подробно рассмотрены в разделе 1.3.1.

Константы скорости образования органокупратов в водном растворе по реакции (1.3)



зависят от структуры радикала и принимают значения не менее $10^8 \text{ л/моль} \cdot \text{с}^{-1}$ [20,109,110]. Для проведения реакций комплексов Cu(I) с радикалами часто прибегают к подходу, заключающемуся в фотохимическом или радиационно-химическом синтезе реагентов с последующим установлением состава образующихся продуктов реакций между ними методами импульсной спектроскопии [2,14,108,109]. Продуктами фотохимических реакций хлоридных комплексов Cu(II) в растворах

также являются органокупраты $\{Cu^{II}R\}$, причем органический фрагмент R в нем образован частицами противоиона или растворителя [2,14,109,111,112].

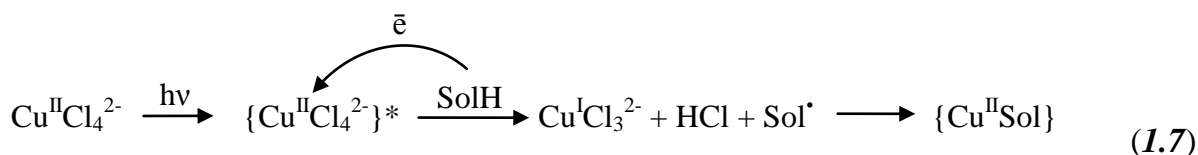
Было предложено три механизма фотопревращений хлорocupратов: внутрисферный [113] и внешнесферный [2] перенос электрона, а также синхронный механизм [93]. Первый механизм [113] предполагает перенос электрона внутри первой координационной сферы тетрахлорocupрат-аниона с аниона хлора на ион меди, что приводит к образованию атома хлора Cl^{\bullet} и хлоридного комплекса $Cu(I)CuCl_3^{2-}$. Образующийся атом хлора может вступать в реакцию с растворителем, давая свободные органические радикалы:



где Sol – молекулы растворителя или компонентов раствора.

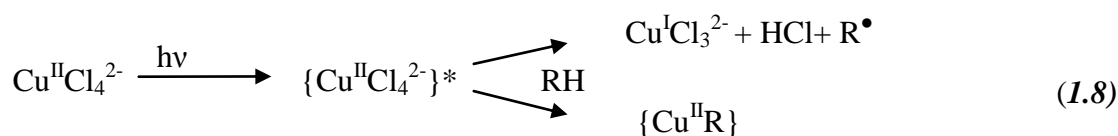
Подтверждением этого механизма является образование продуктов перегруппировок органических радикалов, образованных путем отщепления атома водорода от молекул растворителя или других молекул, находящихся в реакционной системе [113], а также образование слабых комплексов $SolH-Cl^{\bullet}$ с характерными полосами поглощения [114,115].

Механизм, включающий внешнесферный перенос электрона, предполагает перенос электрона с молекулы полярного донорного растворителя, например, этанола или ДМФА, на ион меди [2,111]. При этом образуется хлороводород и радикал, образованный молекулой растворителя:



Можно предположить, что такой механизм возможен только в случае растворителей, обладающих низким редокс-потенциалом и входящих во вторую координационную сферу иона меди.

Образование органокупратов в случае реализации механизма внутрисферного и внешнесферного переноса электрона возможно только в результате вторичных термических реакций образующихся комплексов меди (I) с органическими радикалами (1.6, 1.7). Ранее был предложен еще один, синхронный, механизм, предполагающий образование органокупратов в результате первичного фотопроцесса с участием тетрахлорокупрата четвертичного алкиламмония [93]. В этом случае происходит одновременный разрыв связи Cu-Cl в возбужденном комплексе $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_4^{2-}$ и связи C-H в органическом противоионе (RH) с образованием молекулы HCl. Когда расстояние медь-углерод достаточно для образования связи между ними, могут формироваться органокупраты, а в противном случае будут накапливаться хлоридные комплексы Cu(I) и органические радикалы [93]:



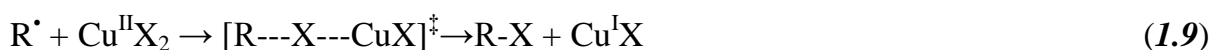
Таким образом, органические соединения $\{\text{Cu}^{\text{II}}\text{R}\}$ предположительно могут формироваться при фотолизе хлорокупратов в органических растворителях. Однако механизм образования органокупратов в результате фотопревращений до сих пор не установлен: это могут быть как и вторичные процессы с участием комплексов Cu(I), так и первичные фотохимические реакции.

1.2.2. Взаимодействие комплексов Cu(II) с радикалами

В 70-е годы в работах Коши (J.K. Kochi) и др. были подробно изучены процессы взаимодействия алкильных радикалов с комплексами Cu(II), включающими лиганды различной природы (галогенидные, псевдогалогенидные, кислородсодержащие). Было экспериментально показано, что состав и строение продуктов реакций между металлокомплексами и углерод-центрированными органическими радикалами зависит от многих факторов, таких как строение радикала и металлокомплекса (природы лигандов, нуклеарности), а также от растворителя [15]. Коши предложил рассматривать взаимодействие радикалов с комплексами Cu(II) в

рамках двух механизмов, соответствующих переносу лиганда (*ligand transfer*) и переносу электрона (*electron transfer*).

В первом случае механизм процесса определяют реакции, в которых происходит одностадийный *перенос лиганда* (или атома в случае простых одноатомных лигандов) от металлокомплекса к радикалу, сопровождающийся изменением степени окисления металла. Так, например, было показано [18,116], что взаимодействие радикалов с комплексами меди с галогенидными (Cl^- , Br^- , I^-) и псевдогалогенидными (CN^- , CNS^- , N_3^-) лигандами преимущественно протекает как процесс переноса лиганда (1.9).



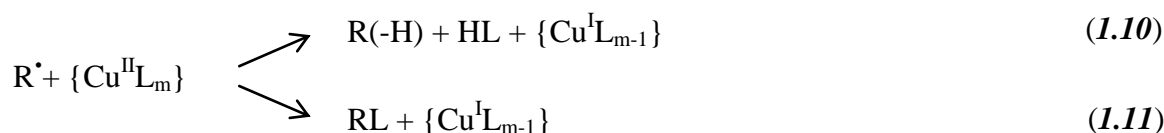
Скорость реакции переноса лиганда в этих системах слабо зависит от полярности растворителя, а также от структуры радикала и близка к диффузионно-контролируемому пределу (Табл. 1.9). Это указывает на то, что карбониевые ионы не могут быть интермедиатами в таких реакциях, так как их устойчивость явно зависит от среды и от структуры.

Таблица 1.9. Константы скорости процессов переноса лиганда в системе алкильный радикал-комплекс Cu(II) [116]

Радикал	Комплекс	k, л/моль·с ⁻¹
5-гексенил	Cu(NCS) ₂	2.6×10 ⁸
Циклопропилметил	Cu(NCS) ₂	3.6×10 ⁸
5-гексенил	CuCl ₂	>2×10 ⁸
Циклопропилметил	CuCl ₂	1.1×10 ⁹
5-гексенил	CuBr ₂	>2×10 ⁸
Циклопропилметил	CuBr ₂	4.3×10 ⁹

При взаимодействии алкильных радикалов с комплексами Cu(II), включающими кислородсодержащие и азотсодержащие лиганды, такие как ацетат, трифлат, бипиридин, фенантролин и другие, предполагали, что окисление радикалов

металлокомплексами может быть описано в рамках механизма *переноса электрона* [117]. При этом реакция может идти по двум направлениям: окислительное элиминирование, приводящее к образованию алкена (**1.10**), и окислительное замещение, продуктами которого является органическое соединение, образованное радикалом и лигандом комплекса (**1.11**).



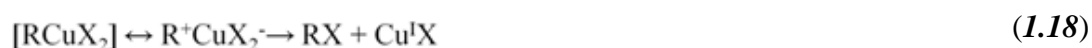
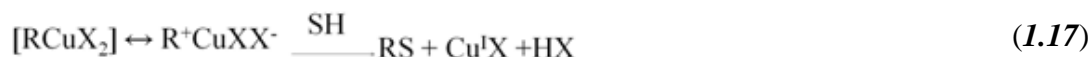
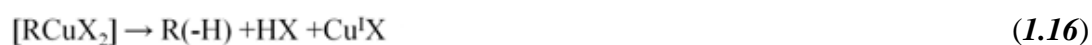
Было предложено три механизма процессов переноса электрона [19]. Первый из них включает параллельное протекание процессов отщепления (**1.10**) и замещения (**1.11**) по независимым механизмам. Второй предполагает перенос электрона с радикала на атом меди с образованием органического катиона (**1.12**), который в зависимости от строения может претерпевать превращения с образованием как алкенов (**1.13**), так и алкилпроизводных (**1.14**).



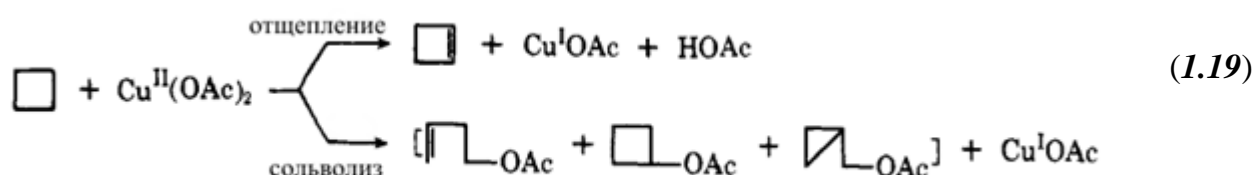
HOAc

Однако имеющиеся экспериментальные данные, в том числе слабый разброс реакционной способности первичных и третичных радикалов при значительных изменениях потенциалов ионизации и обнаруженные полярные эффекты в случае арил-алкильных радикалов лучше всего соответствуют третьему механизму, который на первой стадии предполагает образование медьорганического интермедиата прямым присоединением радикала к металлокомплексу (реакция **1.15**) [19]. Именно образующийся органический комплекс меди переходит в продукты реакции в результате внутренних перегруппировок (**1.16**, **1.18**). В случае полярных растворителей или присутствия неорганических солей возможен еще один путь

распада органокупратов – путь окислительного сольволиза (1.17) [19]. При этом предполагали, что алкильный фрагмент в образующихся медьорганических интермедиатах представляет собой связанный карбокатион, который и участвует в дальнейших превращениях.



Таким образом, взаимодействие радикалов с комплексами меди по механизму переноса электрона зависит от состава раствора (природы растворителя или наличия неорганических солей) [117]. Влияние этих факторов подробно было рассмотрено на примере системы ацетат Cu(II) – циклобутильный радикал, в которой процессы отщепления (1.16) и сольволиза (1.17) конкурируют. Продуктами окисления циклобутильного радикала ацетатом меди являются циклобутен и смесь сложных эфиров, изомерных циклобутилацетату (1.19) [117].



Было показано, что при проведении реакции в чистом растворителе (ацетонитрил и уксусная кислота) циклобутен является основным продуктом, а в случае использования различных смесей этих растворителей (содержание одного растворителя варьировали от 20% до 80%) образуется смесь ацетатов, при этом процентное содержание изомерных ацетатов практически не зависит от состава смеси растворителей. Необычным оказалось также влияние содержания неорганических солей на примере перхлората лития на выход продуктов окислительного отщепления. При концентрациях LiClO₄ выше 0.02 М резко снижается доля циклобутена в общем

составе продуктов окисления (в случае реакции в ацетонитриле или уксусной кислоте). Если проводить реакцию в более полярном растворителе, например, этаноле, продуктами окислительного сольволиза будут являться простые эфиры, изомерные этоксициклобутану. Авторы [117] объясняют обнаруженные закономерности большей стабилизацией связанного карбокатиона в полярной среде. Неорганические соли также влияют на состав продуктов за счет непосредственного участия в реакциях сольволиза и замещения, что приводит к зависимости состава продуктов от концентрации солей. В случае процессов элиминирования предполагают, что происходит одновременное отщепление водорода и лиганда от медьорганического интермедиата [117].

Образование медьорганических интермедиатов также было обнаружено при взаимодействии ионов Cu^{2+} с радикалами, полученными под действием излучения, в водном растворе [109,118]. Константа скорости реакции образования комплекса, которому был приписан состав $\{\text{CuCH}_3\}^{2+}$, составляет 7×10^5 л/моль·с⁻¹ [109], в случае радикалов с электронно-донорными заместителями константа скорости может достигать порядка 10^7 - 10^8 л/моль·с⁻¹ [118] (Табл. 1.10).

Таблица 1.10. Константы скорости образования органокупратов в водных растворах по реакции (1.12)

R^\cdot	$k, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Источник
$\cdot\text{CH}_2\text{COO}^-$	$(6.4 \pm 1.5) \times 10^8$	[119]
$\cdot\text{CH}_2\text{OH}$	$(1.6 \pm 0.2) \times 10^8$	[118]
$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$(3 \pm 1) \times 10^7$	[118]
$\cdot\text{CHCl}_2$	$(3 \pm 1.5) \times 10^7$	[118]
CH_3^\cdot	7.4×10^5	[109]

Таким образом, можно выделить два основных элементарных взаимодействия комплексов Cu(II) с радикалами: это одностадийный окислительно-восстановительный перенос лиганда от комплексов к радикалу и образование органокупратов. Образующиеся органокупраты в свою очередь претерпевают дальнейшие превращения, что может приводить к образованию широкого ряда органических продуктов. Перенос лиганда характерен преимущественно для

моноядерных галогенидных и псевдогалогенидных комплексов. Однако в таких системах нельзя исключать возможность образования медьорганических интермедиатов, особенно, в случае би- и полиядерных комплексов меди. Образование органокупратов согласно данным работ [15,117] возможно в системах комплексов меди с донорными кислород- и азотсодержащими лигандами, однако достоверные доказательства этого факта, а также данные об их геометрическом и электронном строении ранее не были получены.

1.3. Органические соединения меди

Как было изложено в предыдущем разделе, в системах, включающих соединения Cu(I), Cu(II) и органические радикалы, могут формироваться лабильные медьорганические интермедиаты, которые являются окисленными по сравнению с исходными комплексами, то есть соответствуют органическим соединениям Cu(II) и Cu(III) соответственно. Времена жизни этих интермедиатов составляют 10^{-2} - 10^{-6} с [2,120,121]. Однако в недавнее время появились данные о существовании их стабильных аналогов [122]. В этом разделе будут рассмотрены строение и реакционная способность как высокорекреационноспособных медьорганических интермедиатов, как и строение и свойства стабильных соединений, содержащих связь Cu-C.

1.3.1. Органические соединения Cu(II)

Первыми стабильными органокупратами Cu(II), синтезированными сравнительно недавно, были комплексы Cu(II) с карбопорфиринами и другими полидентантными лигандами. Эти комплексы содержат связь Cu(II)-C(sp²), атом углерода при этом принадлежит СН-группе макроцикла. На Рис. 1.7 представлены примеры таких органокупратов.

Для ряда таких комплексов меди с карбопорфириновыми лигандами получены данные рентгеноструктурного анализа (РСА). Значения межъядерных расстояний Cu-C в таких комплексах по данным РСА составляют 1.98-2.01 Å [123]

В случае комплексов с σ -связью Cu^{II}-C(sp³) известен только один ряд стабильных при нормальных условиях органокупратов с общей формулой

$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}(\text{tptm})]^{n+}$ ($n=0,1$), где tptm соответствует трис(2-пиридилтио)метану (ТРТМН), а L - галогенид-анионам (F, Cl, Br, I) или ацетонитрилу [122] (Рис. 1.8).

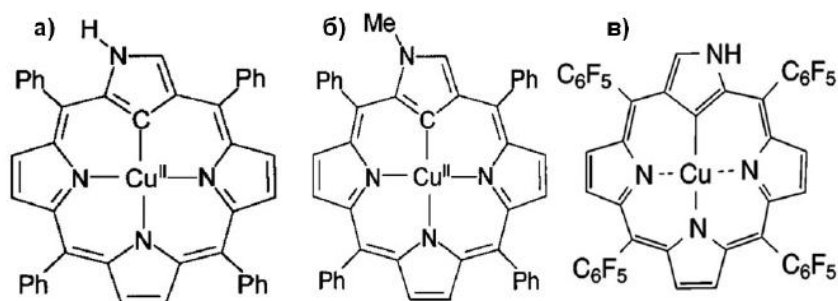


Рисунок 1.7. Комплексы $\text{Cu}(\text{II})$ с 2-аза-5,10,15,20-тетрафенил-21-карбопорфирином (СТТР) Cu^{II} (а) [124], 2-аза-2-метил-5,10,15,20-тетрафенил-21-карбопорфирином 2-NCH₃-СТТР Cu^{II} (б) [124], 2-аза-5,10,15,20-тетра(пентафторфе-нил)-21-карбопорфирином (СFTPP) Cu^{II} (в) [125].

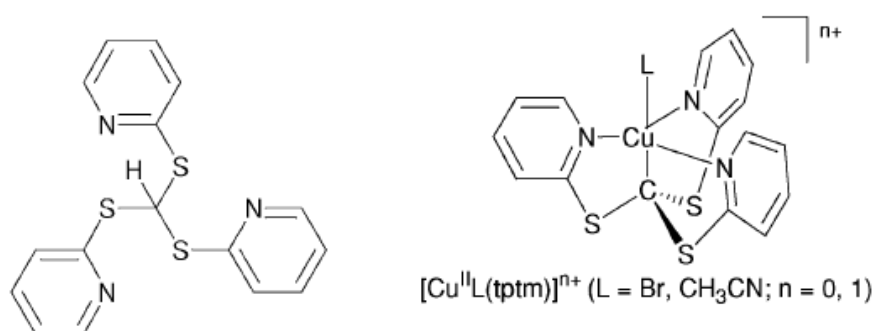


Рисунок 1.8. Структура трис(2-пиридилтио)метана и комплекс Cu^{II} с ним.

Координационное окружение иона $\text{Cu}(\text{II})$ в таких комплексах имеет геометрию тригональной бипирамиды. Атом меди координирует с тремя атомами азота и депротонированным атомом углерода полидентантного лиганда, а также с атомом галогена или атомом азота молекулы ацетонитрила. Для таких комплексов получены надежные рентгеноструктурные данные. Длина связи $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-C}$ в этих комплексах составляет 2.02(2), 2.001(8), 2.004(3) Å для $\text{L}=\text{F}$, I и CH_3CN соответственно [122].

Другой группой комплексов $\text{Cu}(\text{II})$, содержащих связь $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-C}(sp^3)$, являются продукты фотохимических и радиационно-химических процессов с участием комплексов меди и радикалов. Указания на образование таких комплексов были обнаружены при облучении хлоридных комплексов в замороженных спиртовых

растворах (C_2H_5OH , CH_3OH , $(CH_2OH)_2$), когда наблюдалось возникновение новой полосы поглощения около 22000 см^{-1} , отсутствующей при стационарном фотолизе жидких растворов этих комплексов при 295 К [13]. Впоследствии в результате фотолиза и радиолиза систем, содержащих источники метильных радикалов ($Co(NH_3)OCOCH_3$ или $(CH_3)_2SO$) и катионы Cu^+ , наблюдали образование комплексов, которым был приписан состав $CuCH_3^+$ [1,109].

В цикле работ Бажина и Плюсина [2,111,126] при фотолизе растворов хлоридных комплексов $Cu(II)$ в низкотемпературной матрице при 77 К помимо органических радикалов, образованных молекулами растворителя, также было обнаружено образование новых комплексов, имеющих поглощение в УФ и видимом диапазоне. Так, в частности, облучение замороженных спиртовых растворов тетрахлокоупратных комплексов при концентрациях $CuCl_4^{2-}$ ниже 10^{-2} М светом с длиной волны больше 300 нм приводит к исчезновению электронного спектра $CuCl_4^{2-}$ и появлению новых полос поглощения с максимумами при 22000 , 38700 , 42000 и 48000 см^{-1} [2].

Закономерности фотолиза при более высоких исходных концентрациях $CuCl_4^{2-}$ ($>10^{-1}\text{ М}$) несколько отличаются. Так, интенсивность полос поглощения при 22000 и 42000 см^{-1} ниже, а полоса поглощения при 38700 см^{-1} более интенсивна по сравнению с растворами с низкой $[CuCl_4^{2-}]_0$. Таким образом, при фотолизе образуются два новых комплекса меди, соотношение которых зависит от исходной концентрации $CuCl_4^{2-}$. Параллельно в ходе фотолиза в спектре ЭПР системы появлялся сигнал спиртовых радикалов $CH_3CH^{\bullet}OH$ и новое поглощение, которое можно отнести к комплексам меди. Авторы [2] предполагали, что продуктом, поглощающим при 22000 , 42000 и, возможно, 48000 см^{-1} , а также ответственным за появление нового сигнала ЭПР, является «радикальный комплекс меди(I)» типа $Cu(I)\dots CH_3CH^{\bullet}OH$.

В результате разогрева продуктов до 120 К спектр радикалов $CH_3CH^{\bullet}OH$ исчезал, что позволило зарегистрировать индивидуальный спектр ЭПР радикального комплекса, параметры которого составляют: $g_{\parallel}=2.01$, $g_{\perp}=2.07$; $A_{\parallel}=29.6\text{ мТл}$, $A_{\perp}=14.2\text{ мТл}$ [2]. Аналогичные соединения, по мнению авторов [2], образуются в результате γ -облучения растворов этанола, содержащих хлоридные комплексы $Cu(I)$. При этом с использованием метода ЭПР первоначально наблюдали образование

этанольных радикалов. Радикалы при дальнейшем разогреве исчезали, вступая в реакцию с Cu(I) с образованием комплексов, спектры ЭПР которых были идентичны спектрам комплексов, полученных в результате фотолиза CuCl_4^{2-} в этаноле, и также имели поглощение с максимумом около 22000 см^{-1} . Этот факт подтверждает гипотезу авторов [2] о том, что в ходе фотолиза образуются продукты взаимодействия соединений Cu(I) с органическими радикалами.

Авторы [2] также отмечают, что при повышении температуры до 110-120 К интенсивность полос поглощения в спектре ЭПР, относящихся к «радикальному комплексу», и поглощения в электронном спектре при 22000 см^{-1} возрастает примерно в 2 раза. Это может указывать на образование радикального комплекса в результате взаимодействия радикалов, образовавшихся во второй координационной сфере, с комплексами меди(I). Отметим, что исчезновение сигнала ЭПР Cu(I)... $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ и поглощения при 22000 см^{-1} наблюдаются при одной и той же температуре – вблизи 130 К. Этот факт свидетельствует о том, что эти спектры соответствуют одному и тому же соединению [2].

Похожие результаты [14,127,128] наблюдали при фотолизе замороженных растворов тетрахлокоупратов четвертичного аммония в 2-хлорбутане светом с длиной волны 405 нм, близкой к максимуму полосы поглощения $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$. Было показано, что в этом случае в результате фотопревращений образуются по крайней мере два новых комплекса меди, которые предположительно были отнесены к алкильным комплексам Cu(II), содержащим в координационной сфере меди алкильный фрагмент катиона четвертичного аммония (R) [93]. Другими продуктами фотопревращений таких систем, как уже обсуждалось в разделе 1.2, являются хлоридные комплексы Cu(I) и алкильные радикалы. Электронные спектры, зарегистрированные при 77 К на разных глубинах фотолиза и при последующем разогреве продуктов фотолиза, были представлены в виде суперпозиции гауссовых составляющих, в том числе полос продуктов фотолиза с максимумами при 18860, 23695 и 22065 см^{-1} [128]. В ходе фотолиза авторы наблюдали также изменения в спектрах ЭПР: интенсивность сигнала, отвечающего тетрахлокоупрат-аниону, уменьшалась и наблюдалось появление поглощения парамагнитных продуктов фотолиза [3] (смеси алкильных радикалов и комплексов меди).

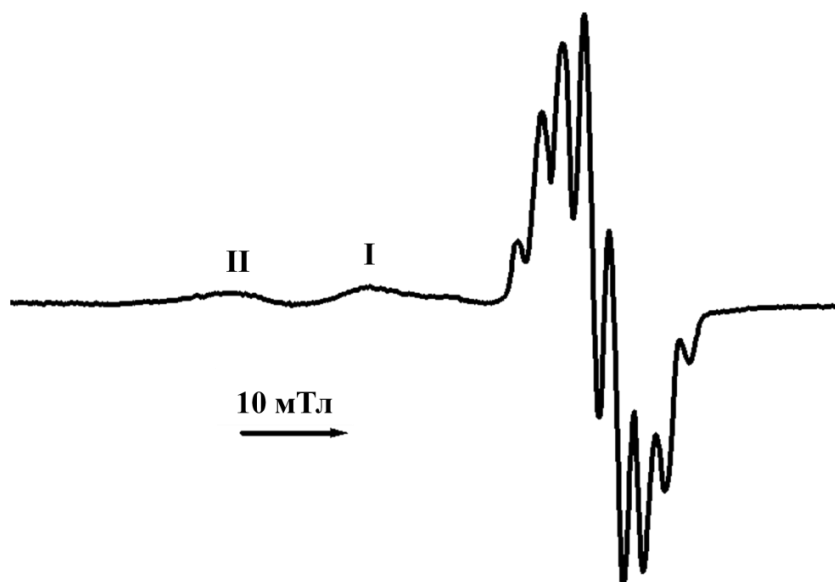


Рисунок 1.9. Спектр ЭПР продуктов фотолиза $[(C_6H_{13})_4N^+]_2[CuCl_4]^{2-}$ в 2-хлорбутане, зарегистрированный по окончании фотолиза при 77 К.

При нагревании продуктов фотолиза до 100-110 К интенсивности полос с максимумами при 18860 и 23695 cm^{-1} симбатно возрастали более чем в три раза, а полоса с максимумом при 22065 cm^{-1} исчезала. При дальнейшем нагревании поглощение при 18860, 23695 cm^{-1} также исчезает [128]. Аналогичные температурные зависимости были обнаружены для спектров ЭПР, зарегистрированных при разогреве продуктов фотопревращений. Интенсивность ЭПР-сигнала, имеющего компоненту I, растет при нагревании до 100-110 К, после чего быстро падает, тогда как интенсивность сигналов с компонентой II и смеси алкильных радикалов уменьшается до нуля при нагревании до 100 К [3,129]. Это позволило получить индивидуальный спектр одного из образующихся комплексов меди и определить значения g- и А-тензора ($g_1 = 2.082$, $g_2 = 2.033$, $g_3 = 2.024$, $a(^{63}Cu)_1 = 4.1$ мТл, $a(^{63}Cu)_2 = 3.8$ мТл, $a(^{63}Cu)_3 = 11.0$ мТл (Рис. 1.10)) [3].

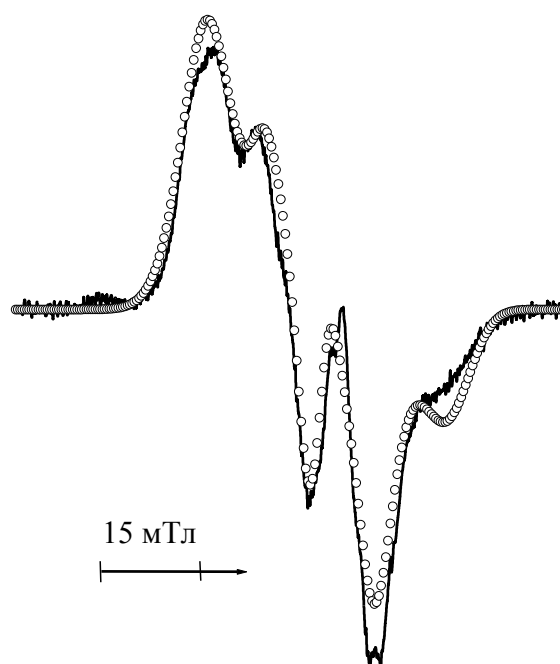


Рисунок 1.10. Экспериментальный (—) и расчетный (oooo) спектры ЭПР комплекса $\{\text{CuRCl}_2\}$.

Для интерпретации данных ЭПР и электронной спектроскопии были проведены квантово-химические расчеты геометрических параметров ряда модельных органокупратов, включающих в координационную сферу меди от 1 до 3 анионов хлора и алкильные фрагменты различной длины, в том числе фрагменты катиона четвертичного аммония. Далее для этих комплексов в рамках теории функционала плотности были рассчитаны параметры спин-гамильтониана, энергии и интенсивности электронных переходов. Путем сравнения экспериментальных и расчетных данных были определены структуры образующихся в результате фотолиза хлороорганокупратов. Ими оказались комплексы состава $\{\text{CuRCl}_3^-\}$ и $\{\text{CuRCl}_2\}$, причем первый комплекс переходил во второй при нагревании [14]. Структуры комплексов представлены на Рис. 1.11. Рассчитанные методами квантовой химии значения спин-гамильтониана $\{\text{CuRCl}_3^-\}$ были выбраны в качестве начального приближения при симуляции полного спектра ЭПР продуктов фотолиза (Рис. 1.10) комбинацией четырех парамагнитных частиц: двух органокупратов и двух алкильных радикалов типа $\text{CH}_3\text{-CH}^\bullet\text{-CH}_2\sim$ и $\sim\text{CH}_2\text{-CH}^\bullet\text{-CH}_2\sim$ [130]. Моделирование спектра продуктов позволило получить индивидуальный экспериментальный спектр

$\{\text{CuRCl}_3^-\}$, который характеризуется следующими значениями g- и A-тензора: $g_1 = 2.005$, $g_2 = 2.084$, $g_3 = 2.112$, $a(^{63}\text{Cu})_1 = 22$ мТл, $a(^{63}\text{Cu})_2 = 8$ мТл, $a(^{63}\text{Cu})_3 = 7.0$ мТл [130] (Рис. 1.12). Расчеты электронных спектров модельных комплексов $\{\text{CuRCl}_2\}$ и $\{\text{CuRCl}_3^-\}$ (Рис. 1.11) позволили отнести полосы продуктов в спектрах поглощения, зарегистрированных на разных глубинах фотолиза: с максимумами при 18860 и 23695 см^{-1} к комплексу $\{\text{CuRCl}_2\}$, с максимумом при 22065 см^{-1} к $\{\text{CuRCl}_3^-\}$.

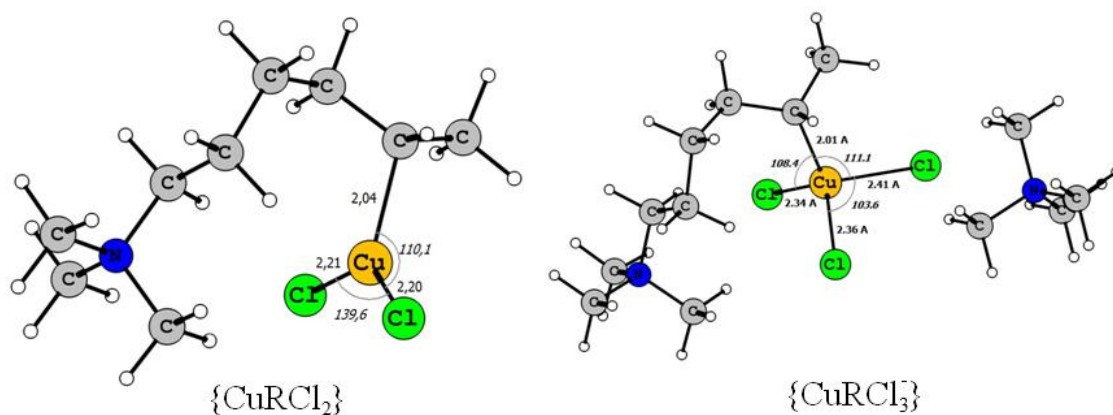


Рисунок 1.11. Рассчитанные методом B(38HF)P86/def2-TZVPP/COSMO геометрические структуры комплексов $\{\text{CuRCl}_2\}$ и $\{\text{CuRCl}_3^-\}$.

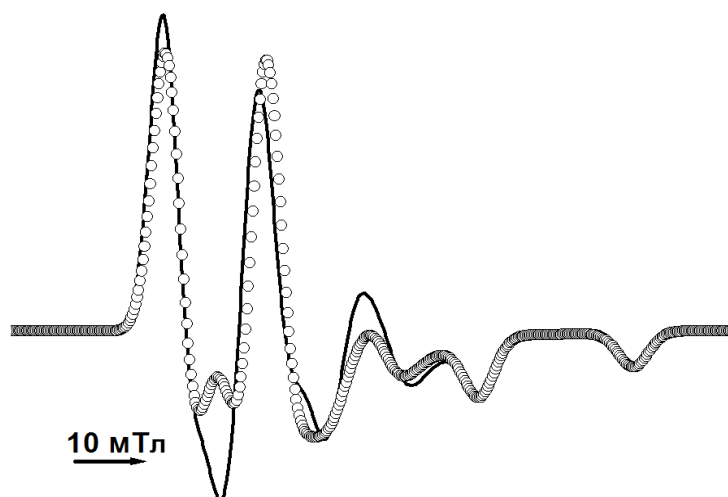


Рисунок 1.12. Экспериментальный (—) и расчетный (°°°°) спектры ЭПР комплекса $\{\text{CuRCl}_3^-\}$.

Анализ электронного строения комплексов $\{\text{CuRCl}_2\}$ и $\{\text{CuRCl}_3^-\}$, геометрии которых приведены на Рис. 1.11, выполненный на основе метода натуральных

связевых орбиталей (Natural Bonding Orbitals, NBO) показал, что эти соединения содержат ковалентную σ -связь $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-C}(sp^3)$. При этом на атоме меди локализована значительная спиновая плотность, а сравнение зарядов и заселенностей валентных орбиталей меди в соответствующих хлоридных комплексах меди(I) - CuCl_2^- и CuCl_3^{2-} и комплексах $\{\text{CuRCl}_2\}$ и $\{\text{CuRCl}_3^-\}$ указывает на окисление ионов меди в хлороорганокупратах по сравнению с хлорокомплексами Cu(I) [14] (Табл. 1.11).

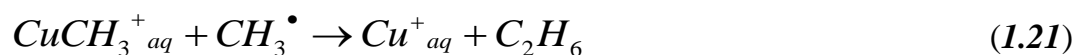
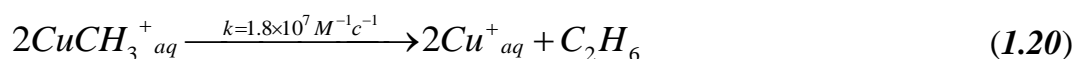
Таблица 1.11. Распределение зарядов и спиновой плотности в органокупратах и соответствующих им хлорокомплексов Cu(I)

Комплекс	Заряд (NBO)			Спиновая заселенность по Малликену		
	Cu	R	Cl	Cu	R	Cl
$\{\text{CuRCl}_2\}$	0.81	0.61	-0.71	0.37	0.46	0.10
Cu(I)Cl_2^-	0.36	-	-0.68	-	-	-
$\{\text{CuRCl}_3^-\} + \text{NMe}_4^+$	0.91	0.67	-0.79	0.44	0.45	0.05
Cu(I)Cl_3^{2-}	0.67	-	-0.89	-	-	-

Таким образом, путем сравнения данных электронной и ЭПР-спектроскопии и результатов квантово-химических расчетов ряда модельных соединений, было показано, что в состав продуктов фотолиза замороженных растворов тетрахлорокупратов четвертичного аммония в 2-хлорбутане светом с длиной волны 405 нм, близкой к максимуму полосы поглощения $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$, входят близкие по строению медьорганические комплексы $\{\text{CuRCl}_2\}$ и $\{\text{CuRCl}_3^-\}$, которые содержат ковалентную связь Cu-C. Аналогично, на наш взгляд, можно интерпретировать и результаты, полученные в работах Бажина и Плюсина. Тот факт, что среднее значение g-фактора $g_a = 2.05$ существенно больше g_e , а также то, что значения констант СТВ ($A > 10$ мТл) значительно превышают соответствующие величины для алкильных радикалов ($A \sim 1.5\text{-}2.5$ мТл), указывают, что спиновая плотность в значительной степени смещена на атом меди. Кроме того, наблюдаемые авторами [2] новые полосы поглощения в видимой области спектра схожи с полосами переноса заряда в хлоридных комплексах Cu(II) и в органокупратах, образующихся в результате

фотолиза тетрахлокоупратов четвертичного аммония. Мы предполагаем, что, по крайней мере, одним из продуктов фотолиза тетрахлокоупратов в замороженном этанольном растворе является органокупрат(II), включающий в координационную сферу атомы хлора и этанольный фрагмент.

Механизм гибели алкильных комплексов Cu(II) до сих пор не установлен. В литературе рассматривают как *мономолекулярный* распад с гомолитическим разрывом связи Cu-C [120], так и *бимолекулярную* гибель этих комплексов в реакциях с другими частицами органокупратов или органическими радикалами [1]. Так, в водных растворах ($\text{pH} \geq 2.5$) возможно протекание следующих бимолекулярных реакций:



Другие авторы считают [120], что при температурах ниже 150 К диффузионно-контролируемые бимолекулярные реакции алкильных комплексов меди осуществимы только при высоких локальных концентрациях комплекса, так что исчезновение его в результате мономолекулярного распада более вероятно.

Квантово-химические расчеты сечений поверхности потенциальной энергии ряда хлороорганокупратов общей формулы $\{\text{Cu}(\text{R}(\text{CH}_3)_3\text{N})\text{Cl}_2\}$ (Рис. 1.11), выполненные в рамках теории функционала плотности (функционал В(38HF)P86), показали, что разрыв связи Cu-C требует преодоления барьера порядка 10-20 кДж/моль, растущего по мере удаления связи Cu-C от атома азота. На основании этого сделан вывод, что при 77-120 К такие комплексы должны быть стабильны. Аналогичные расчеты показывают, что бимолекулярные реакции между модельными комплексами $\text{CuCl}_2\text{CH}_3^-$ и метильным радикалом, а также между двумя частицами $\text{CuCl}_2\text{CH}_3^-$ протекают безактивационно с высоким энергетическим эффектом порядка 320-362 кДж/моль [14,127]. Таким образом, малое время жизни органокупратов(II) может быть связано с их высокой реакционной способностью в бимолекулярных реакциях.

1.3.2. Органические соединения Cu(III)

До недавнего времени полагали, что соединения Cu(III) представляют собой очень немногочисленный класс соединений [131]. Большинство комплексов Cu(III), например, оксидные комплексы $MCuO_2$ (M – щелочной металл) имеют плоско-квадратную геометрию и являются диамагнитными соединениями. Также существуют октаэдрические высокоспиновые галогенидные комплексы Cu(III), например K_3CuF_6 [131,132]. Кроме того, предполагают, что соединения Cu(III) играют большую роль в биологических ферментативных процессах [133,134].

В конце 80-х и начале 90-х годов был синтезирован ряд стабильных при нормальных условиях комплексов Cu(III), содержащих связь Cu(III)-C, с электроноакцепторными полифторалкильными заместителями (Рис. 1.13) [135,136] и с макроциклическими лигандами порфиринового ряда (Рис. 1.14) [137-140]. Все эти комплексы имеют плоско-квадратную геометрию в соответствии с формальной электронной конфигурацией d^8 , при этом расстояния Cu-C в комплексе $Cu(CF_3)_4^-$ по данным рентгеноструктурного анализа составляют 1.95-1.98 Å [141].

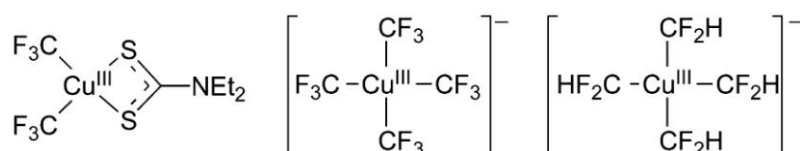


Рисунок 1.13. Изолированные органокупраты(III), содержащие группы CF_3 [135,136].

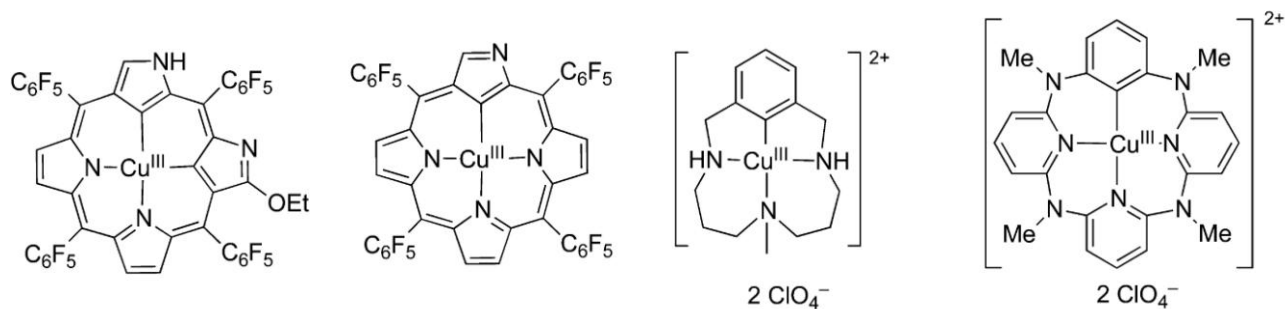


Рисунок 1.14. Примеры органокупратов(III) с макроциклическими лигандами [137-140].

К органокупратам(III) относят также лабильные комплексы меди, образующиеся в результате присоединения радикалов к ионам Cu^{2+} и координационным соединениям меди(II) (см. раздел 1.2.2), а также интермедиаты нуклеофильных органических реакций с участием медь(I) органических реактивов типа R_2Cu^- , RCu , R_2CuM , где $\text{M}=\text{Li}^+$, Mg^{2+} , Zn^{2+} , и других [142,143]. В последнем случае предполагают, что ключевыми интермедиатами нуклеофильных реакций с участием органокупратов(I) являются тетракоординированные комплексы Cu(III) $\{\text{Cu}^{\text{III}}\text{R}_3\text{L}\}$, которые содержат в координационной сфере меди три алкильных заместителя (R^-) и могут содержать один нейтральный ($(\text{CH}_3)_2\text{O}$, PH_3 , H_2S) или анионный лиганд (Cl^- , CN^-) [144,145], а также координироваться с кислотами Льюиса (BF_3 , LiCl) [146]. Ряд таких комплексов был стабилизирован при низких температурах и охарактеризован методами низкотемпературного ядерного магнитного резонанса, электронной спектроскопии, масс-спектрометрии и др [145,147-149]. Примеры органокупратов(III) представлены на Рис. 1.15. Теоретическое моделирование процессов нуклеофильного присоединения различных реагентов к органическим соединениям Cu(I) подтверждает существование медь(III)-органических интермедиатов в этих реакциях, при этом рассчитанные C^{13} и H^1 химические сдвиги близки к экспериментальным значениям [144].

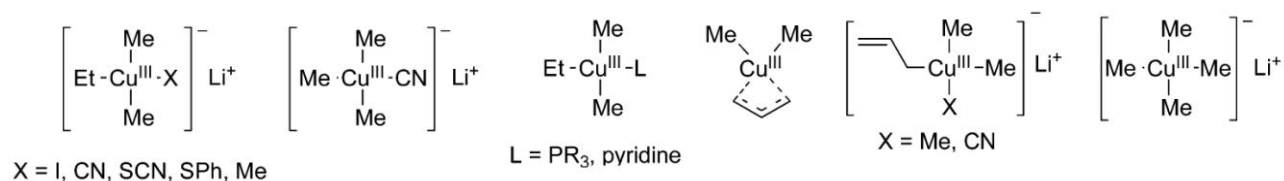
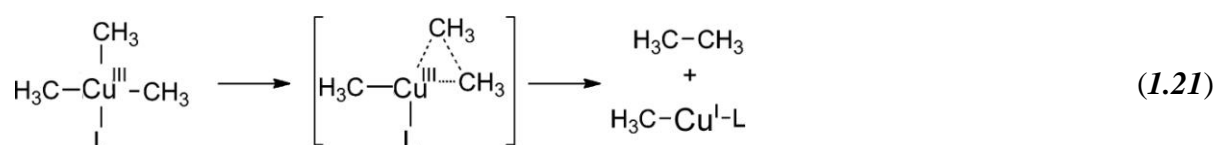


Рисунок 1.15. Структуры органокупратов(III), определенные методом низкотемпературного ЯМР [145,147-149].

Намного меньше внимания в теоретических работах уделяется электронному строению органокупратов(III) и анализу природы связей $\text{Cu}-\text{C}$ в них. Было показано [150,151], что для ряда комплексов $\{\text{Cu}^{\text{III}}\text{R}_3\text{L}\}$ при формальной электронной конфигурации атома меди d^8 анализ заселенностей валентных орбиталей дает конфигурацию близкую к d^{10} , что соответствует Cu(I) . При этом авторы [151] считают связь $\text{Cu}-\text{C}$ в этих комплексах преимущественно ионной.

Моделирование поверхностей потенциальной энергии в реакционных системах с участием органокупратов(I) показало, что образующиеся медь(III)органические интермедиаты претерпевают восстановительное элиминирование относительно атома меди (**1.21**), при котором происходит синхронный отрыв двух лигандов алкильного типа от комплекса с образованием новой связи C-C и понижение формальной степени окисления меди до +1 [142,152]. Рассчитанные на основе теории возмущения Мёллера-Плессе второго порядка (MP2) значения энергий активаций процессов восстановительного элиминирования варьируются в интервале 26-33 ккал/моль в зависимости от строения комплексов [152]. Такие процессы превращения комплексов $\{Cu^{III}R_3L\}$ схожи с процессами элиминирования (**1.16**) и замещения (**1.18**), которые рассматривались как возможные процессы гибели органокупратов $\{CuRX_2\}$, образующихся в результате присоединения радикалов к комплексам Cu(II) (см. раздел 1.2.2).



Механизм взаимодействия комплексов меди с радикалами зависит от многих факторов, таких как степень окисления меди, нуклеарность комплексов, природа лигандов, растворитель. Для установления связи строение – реакция способность комплексов меди в реакциях с радикалами мы применяли подходы квантово-химического моделирования поверхностей потенциальной энергии с последующим анализом электронной структуры, а также методы стационарного и импульсного фотолиза для одновременного получения комплексов Cu(I) и радикалов с целью установления закономерностей реакций их образования и превращений.

2. Методика квантово-химических расчетов

2.1 Расчет геометрических конфигураций стационарных точек на поверхностях потенциальной энергии и путей реакций

Расчет геометрических конфигураций стационарных точек на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) в системах комплексы меди – алкильные радикалы $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{CuCl}_4 - \text{CH}_3^\bullet$, $\text{CuCl}_4^{2-} - \text{CH}_3^\bullet$, $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{Cu}_2\text{Cl}_6 - \text{CH}_3^\bullet$, $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-} - \text{CH}_3^\bullet$, $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{Cu}_2\text{Cl}_6 - \text{C}_4\text{H}_7^\bullet$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{CH}_3^\bullet$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{C}_4\text{H}_7^\bullet$, где $\text{C}_4\text{H}_7^\bullet$ – циклобутильный радикал, проводили в рамках неограниченного метода теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала PBE0 [153] при помощи программного пакета GAMESS-US [154,155]. Для атомов Cu, Cl, O, C, H комплексов меди и алкильных радикалов использовали валентно-расщепленные базисные наборы def2-TZVP [156]: (17s10p7d1f) / [6s4p4d1f], (14s9p3d1f) / [5s5p2d1f], (11s6p2d1f) / [5s3p2d1f], (11s6p2d1f) / [5s3p2d1f], (5s1p) / [3s1p] соответственно. Для атомов C, N, H органических катионов тетраметиламмония использовались базисные наборы def2-SVP [156]: (7s4p1d) / [3s2p1d], (7s4p1d) / [3s2p1d], (4s1p) / [2s1p] соответственно. Для моделирования всех рассматриваемых систем, в которых неспаренные электроны локализованы на разных атомах, использовали подход нарушенной симметрии (Broken Symmetry, BS) [66,67]. Орбитали, соответствующие максимальному спиновому состоянию системы ($S=3$ или $S=4$), использовались в качестве начального приближения для получения волновой функции нарушенной симметрии низшего спинового состояния ($S=1$ или $S=2$). Значения константы обменного взаимодействия (J) ядерных комплексов меди рассчитывали в соответствии с рекомендациями [157].

В качестве начального приближения для переходных состояний были выбраны геометрические структуры, полученные путем проведения частичной оптимизации вдоль определенной координаты (например, связь C-Cl или Cu-C) или путем построения линейного пути наименьшего движения (Linear Least Motion Path, LLMP) при помощи программы MaxMolPlt [158]. Расчет частот фундаментальных колебаний в гармоническом приближении проводили для подтверждения типа стационарной точки. В случае структур, отвечающих минимумам на ППЭ, не было найдено мнимых

частот, и только одна мнимая частота была найдена для всех точек, соответствующих переходным состояниям. Геометрии всех предреакционных комплексов и продуктов реакции были подтверждены расчетом внутренней координаты реакции (Intrinsic Reaction Coordinate, IRC) [159], выполненным для каждого найденного переходного состояния. Все энергетические характеристики реакций были рассчитаны с учетом поправок на нулевые колебания. Учет растворителя проводили в рамках континуальной модели PCM (Polarizable Continuum Model) [160] с хлорбензолом и водой в качестве растворителей для систем, включающих хлоридные и ацетатные комплексы меди соответственно.

Расчет равновесных геометрических конфигураций модельных органокупратов $[\text{CuCH}_3\text{Cl}_n]^{2-n}$ ($n=0-4$) и соответствующих им хлоридных комплексов Cu(II) $[\text{CuCl}_n]^{2-n}$ ($n=1-4$) проводили в рамках неограниченного метода DFT с использованием функционала PBE при помощи пакета Gaussian 03W [161]. Базисные наборы 6-311++G(3df,3pd) использовали для всех атомов [162-166]. Оптимизацию равновесных структур органокупратов $[\text{CuCH}_3\text{Cl}_n]^{2-n}$ проводили как в синглетном ($S=1$), так и в триплетном состоянии ($S=3$).

2.2 Анализ электронного строения стационарных точек

Расчет электронного строения органокупратов и других стационарных точек на ППЭ проводили тем же методом, что и оптимизацию геометрической конфигурации соответствующей структуры. Спиновую плотность определяли в рамках анализа заселенностей орбиталей по Малликену при помощи пакета GAMESS-US [154,155]. Анализ электронного строения, в том числе заселенностей валентных орбиталей, распределения зарядов на атомах, проводили в приближении теории натуральных связевых орбиталей (NBO) [167] при помощи программы Gaussian 03W [161]. Построение орбиталей и распределения спиновой плотности осуществляли в программе визуализации результатов квантово-химических расчетов ChemCraft 1.7 [168].

2.3 Расчет электронно-возбужденных термов

Все расчеты, связанные с моделированием электронно-возбужденных термов тетрахлоорокупрата четвертичного аммония, проводили в рамках неограниченной теории функционала плотности с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B(38HF)P86 [59] при помощи квантово-химического программного пакета ORCA 2.9.1 [169]. Расчеты термов проводили для модельной системы $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]_2[\text{CuCl}_4^{2-}]$, оптимизация геометрии шестого возбужденного состояния была осуществлена на примере $[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+]_2[\text{CuCl}_4^{2-}]$. Базисные наборы AUG-TZVPP с диффузными и поляризационными функциями (17s11p6d1f)/(6s4p3d1f) и (15s10p3d2f)/(6s5p3d2f) использовали для атомов Cu и Cl соответственно; базисные наборы SVP и SV использовали для атомов C, H, N катионов тетраметиламмония и тетрапропиламмония соответственно. Полная оптимизация геометрий основного состояния с последующим расчетом частот фундаментальных колебаний была выполнена для $[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+]_2[\text{CuCl}_4^{2-}]$, $[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+]_2[\text{CuCl}_3^{2-}]$, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]_2[\text{CuCl}_4^{2-}]$, $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+[\text{CuCl}_3^-]$, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]_2[\text{CuCl}_3^{2-}]$ и $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$. Достижение минимумов на ППЭ подтверждали отсутствием мнимых частот колебаний. Континуальную модель учета влияния среды COSMO (COnductor-like Screening MOdel) [170] с 2-хлорбутаном в качестве растворителя (диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 8.136$, показатель преломления $n = 1.396$) применяли во всех расчетах, кроме оптимизации геометрической структуры возбужденного состояния, так как такая возможность не реализована в пакете ORCA. Для построения терма основного состояния была проведена частичная оптимизация геометрии комплекса $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]_2[\text{CuCl}_4^{2-}]$ при замораживании связи Cu-Cl от 2.1 до 4 с шагом 0.05-0.2 Å. Расчеты первых десяти электронно-возбужденных термов были проведены в каждой точке полученного скана в рамках времязависимой теории функционала плотности (TD-DFT). Оптимизацию геометрической структуры шестого возбужденного состояния $[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+]_2[\text{CuCl}_4^{2-}]$ проводили в рамках подхода TD-DFT [171] с использованием приближения RIJCOSX [172].

3. Методика эксперимента

3.1. Исходные вещества и растворители

Безводный хлорид меди(II) (CuCl_2) получали из кристаллогидрата $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ путем азеотропной сушки с бензолом с последующим вакуумированием при 10^{-3} Торр. Осушенный продукт представлял собой коричневые игольчатые кристаллы. Ввиду высокой гигроскопичности хлорид меди(II) хранили в герметично закрытой посуде под вакуумом.

Хлорид тетрагексиламмония ($(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{N}^+\text{Cl}$) фирмы «Sigma-Aldrich» использовали без дополнительной очистки.

2-хлорбутан ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_3$) фирмы Merck очищали перегонкой над пентаоксидом фосфора P_2O_5 с хлоркальциевой трубкой ($t_{\text{кип}}=68$ °C).

Хлорбензол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) очищали вакуумной перегонкой ($t_{\text{кип}}(760$ мм. рт. ст.)= 131 °C, $t_{\text{кип}}(10$ мм. рт. ст.)= 32 °C).

3.2. Физико-химические методы

3.2.1. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре X-диапазона “Varian-E3” (высокочастотная модуляция 100 кГц) при температуре 77 К. Запись спектров приводили в условиях, исключающих насыщение и модуляционное уширение сигналов. Для точной градуировки шкалы g -фактора использовали в качестве эталона MgO , допированный ионами Mn^{2+} .

Контроль над постоянством условий записи в резонаторе спектрометра ЭПР осуществляли путем одновременной записи со спектром исследуемого образца определенной компоненты спектра внутреннего стандарта – монокристалла рубина (Al_2O_3 , содержащий Cr^{3+}).

3.2.2. Электронная спектроскопия

Электронные спектры пропускания исходных растворов регистрировали на спектрофотометрах Shimadzu моделей UV-2401PC в пределах длин волн 200 - 1100 нм при комнатной температуре в кварцевых кюветах толщиной 1мм.

3.3. Подготовка образцов и проведение эксперимента

Растворы $[(C_6H_{13})_4N^+]_2[CuCl_4]^{2-}$ в хлорбензоле получали последовательным растворением избытка $(C_6H_{13})_4N^+Cl^-$ и $CuCl_2$ в свежеперегнанном растворителе. Выбор растворителя обусловлен его низкой комплексообразующей способностью, а также низкой реакционной способностью атомов водорода бензольного кольца. Концентрацию варьировали от 1.1×10^{-2} М до 2×10^{-2} М. Во всех растворах выдерживали соотношение $[(C_6H_{13})_4N^+Cl^-] : [CuCl_2] = 6 : 1$ ($[Cl^-]_{\Sigma} : [Cu^{II}]_{\Sigma} = 8 : 1$) с тем, чтобы исключить образование би- и полиядерных хлорокупратов. Состав и концентрацию комплекса контролировали спектрофотометрически.

Растворы $[(C_6H_{13})_4N^+]_2[CuCl_4]^{2-}$ в 2-хлорбутане получали аналогично растворам в хлорбензоле. В данном случае выбор среды также обусловлен низкой комплексообразующей способностью растворителя, а также его способностью стекловаться при замораживании. При проведении стационарного фотолиза концентрация $[(C_6H_{13})_4N^+]_2[CuCl_4]^{2-}$ составляла 4×10^{-3} М. Для проведения импульсного фотолиза готовили раствор $[(C_6H_{13})_4N^+]_2[CuCl_4]^{2-}$ в 2-хлорбутане с концентрацией, равной 5×10^{-3} М.

Стационарный фотолиз растворов тетрахлокупрата тетрагексиламмония проводили в кварцевых ампулах для спектроскопии ЭПР с внутренним диаметром ~ 3 мм. Предварительно все ампулы освобождали от адсорбированной на стенках воды, присоединяя ампулы к вакуумной линии 10^{-3} Торр. В каждую ампулу помещали по 0,13 мл раствора. Все образцы предварительно освобождали от растворенного кислорода путем трехкратного повторения цикла замораживание до 77К - вакуумирование до 10^{-3} Торр - размораживание при комнатной температуре. Затем ампулу отпаивали. Фотолиз проводили в кварцевом сосуде Дьюара диаметром 3-4 мм. Фотолиз растворов $[(C_6H_{13})_4N^+]_2[CuCl_4]^{2-}$ в хлорбензоле проводили при комнатной температуре, фотолиз растворов в 2-хлорбутане - при температуре жидкого азота. Источником света служила ртутная лампа сверхвысокого давления ДРШ-250, снабженная стеклянным светофильтром (фильтр Ш-3) для выделения линии с длиной волны 405 нм ($T_{max} = 27\%$, $\Delta\nu_{1/2} =$

2400 см⁻¹), свет которой фокусировали с помощью системы кварцевых линз. Интенсивность света определяли с помощью ферриоксалатного актинометра. Через определенные промежутки времени ампулу вынимали и регистрировали спектры ЭПР при температуре 77К.

Регистрацию температурной зависимости концентраций продуктов фотолиза тетрахлокоупратов тетрагексиламмония в 2-хлорбутане проводили с помощью специальной установки, состоящей из заполненного жидким азотом сосуда Дьюара, снабженного нагревательным элементом, вызывающим кипение азота при температурах от 77 до 150 К. Образец помещали в ток паров кипящего азота. Ампулу выдерживали 20 мин при заданной температуре в токе азота, затем прерывали термостатирование, выдерживали образец при 77 К, после чего регистрировали спектры ЭПР.

3.3.1. Импульсный фотолиз растворов [(C₆H₁₃)₄N⁺]₂[CuCl₄]²⁻ в 2-хлорбутане¹

Дифференциальные спектры поглощения растворов [(C₆H₁₃)₄N⁺]₂[CuCl₄]²⁻ в 2-хлорбутане измеряли методом «возбуждение-зондирование» абсорбционной фемтосекундной лазерной спектроскопии на установке, описанной в работе [173]. Задающий генератор - твердотельный Ti³⁺:сапфировый лазер Spectra Physics «Tsunami» (τ = 80 фс, E = 0.8 нДж, λ = 802 нм, f = 80 МГц) с накачкой излучением твердотельного лазера Spectra Physics «MilleniaVs» (λ = 530 нм, P = 4.65 Вт). После усиления в регенеративном усилителе Spectra Physics «Spitfire» с накачкой излучением лазера Spectra Physics «Evolution X» (P = 8 Вт, λ = 527 нм, f = 1 КГц, τ = 150 нс) были приготовлены фемтосекундные импульсы с параметрами: τ = 90 фс, E = 1200 мкДж, λ = 805 нм, f = 1 КГц. Импульс накачки формировали в неколлинеарном параметрическом усилителе света Clark MXR «NOPA», преобразованием импульса с несущей длиной волны 805 нм в импульс с длиной волны λ = 422 нм и длительностью по полувысоте τ = 40 фс. Пробный импульс формировали преобразованием импульса 805 нм в кювете с водой, где генерировался импульс суперконтинуума со спектральным диапазоном 400-1000 нм. Регистрация сигналов осуществлялась с

¹ Работа выполнена совместно с проф. В.А. Надточенко, ИХФ РАН

помощью полихроматора «Acton SP-300» и CCD-камеры Princeton Instruments «Pixis 100». По методикам [173-175] была проведена коррекция нулевого времени задержки между импульсом накачки и соответствующей спектральной компонентой для длины волны λ суперконтинуума импульса зондирования. Опыты проведены с использованием поляризованного света пробного импульса и импульса возбуждения при комнатной температуре. Диаметр пятна импульса накачки составлял 300 мкм, пятна импульса зондирования – 120 мкм. Длина оптического пути в используемой проточной кювете составляла 0.5 мм. Энергия импульса возбуждения в данных опытах для системы составила 120 нДж. Дифференциальные спектры поглощения $\Delta A = A(t) - A_0$ являются разностью спектра растворов $[(C_6H_{13})_4N^+]_2[CuCl_4]^{2-}$ в момент времени задержки t и исходного спектра поглощения.

3.4. Количественный анализ результатов стационарного фотолиза растворов $[(C_6H_{13})_4N^+]_2[CuCl_4]^{2-}$

Количественный анализ продуктов фотопревращений $[(C_6H_{13})_4N^+]_2[CuCl_4]^{2-}$ в растворах 2-хлорбутана и хлорбензола проводили путем математической обработки зарегистрированных спектров ЭПР в соответствии с рекомендациями [176] с использованием программ ESRD и ESRCom, разработанных проф. А.Х. Воробьевым. Концентрацию тетрахлокоупрат-аниона оценивали путем сравнения амплитуд параллельной компоненты исходного и промежуточных спектров ЭПР $[CuCl_4]^{2-}$, которые не меняли форму в ходе фотолиза. Спектры смеси парамагнитных продуктов фотопревращений при 77 К получали путем вычитания из суммарного спектра ЭПР сигнала $CuCl_4^{2-}$. Далее спектры продуктов моделировали суперпозицией сигналов четырех парамагнитных частиц, соответствующих двум алкильным комплексам Cu(II) $\{CuRCl_3\}$ и $\{CuRCl_2\}$, где R-алкильный фрагмент катиона тетрагексиламмония, и двум алкильным радикалам $CH_3-CH^{\bullet}-CH_2\sim$ и $\sim-CH_2-CH^{\bullet}-CH_2\sim$. Магнитно-резонансные параметры этих частиц были взяты из работ [3,14] и не варьировались при симуляции спектров. Концентрации продуктов фотолиза оценивали из полученных при симуляции относительных содержаний соответствующих парамагнитных частиц в общем составе продуктов фотолиза.

Зависимость количества поглощенного света и соответствующие квантовые выходы для растворов в хлорбензоле при комнатной температуре определяли с учетом существования единственного поглощающего вещества в ходе фотолиза – исходного тетрахлокоупрата (3.1). Квантовый выход определяли по методике [177] по формуле 3.2:

$$I^a = I_0 \sum_{\Delta t} \left(1 - 10^{-A_{405}^{CuCl_4^{2-}}(\Delta t)} \right) \Delta t, \text{ где } I_0 = 1.547 \times 10^{16} \text{ c}^{-1} \quad (3.1)$$

$$\Phi = \frac{\Delta N_t}{I_t^a} \quad (3.2)$$

В случае растворов с оптической плотностью больше 2 учитывали, что свет поглощается образцом полностью, то есть $I^a = I^0 \Delta t$.

Зависимость количества поглощенного света и соответствующие квантовые выходы для растворов в 2-хлорбутане при температуре 77 К определяли с учетом поглощения одного из продуктов фотолиза - комплекса $\{CuRCl_2\}$, индивидуальный ЭПР спектр которого был зарегистрирован в результате разогрева образцов продуктов фотолиза. Молярный коэффициент поглощения комплекса $\{CuRCl_2\}$ был определен нами путем сопоставления данных по ЭПР и электронной спектроскопии продуктов фотолиза при $[CuCl_4^{2-}]_0 = 2 \times 10^{-3}$ М, молярный коэффициент поглощения $[CuCl_4]^{2-}$ оценивали из данных работы [14]. Концентрации $\{CuRCl_2\}$ на разных глубинах фотолиза были рассчитаны на основании симуляции спектров ЭПР, а их оптическая плотность была определена ранее исходя из разделения оптических спектров продуктов фотолиза $[(C_6H_{13})_4N^+]_2[CuCl_4^{2-}]$ [128]. Долю света, поглощенную исходным тетрахлокоупратом за время Δt , оценивали по формуле 3.3 [177]:

$$I_t^a = I_0 \left(\frac{\overline{A_{405}^{CuCl_4^{2-}}(\Delta t)}}{A_{405}(\Delta t)} (1 - 10^{-\overline{A_{405}(\Delta t)}}) \right) \Delta t \quad (3.3)$$

Квантовый выход расходования исходного вещества и накопления продуктов рассчитывали по формуле 3.2.

4. Реакции моноядерных хлоридных комплексов Cu(II) с радикалами: квантово-химическое моделирование

Моделирование поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) систем $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{CuCl}_4 - \text{CH}_3^\bullet$, $\text{CuCl}_4^{2-} - \text{CH}_3^\bullet$, позволяющее анализировать их реакционную способность, проводили в рамках теории функционала плотности (PBE0/def2-TZVP/def2-SVP, метод нарушенной симметрии). Рассчитанные структуры и некоторые геометрические параметры исходных комплексов $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{CuCl}_4$ и CuCl_4^{2-} представлены на Рис. 4.1(а, б). Полученные значения межъядерных расстояний Cu-Cl в нейтральном комплексе $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{CuCl}_4$ близки к экспериментальным значениям расстояний Cu-Cl в тетрахлоурокупратах (отличие не превышает 0.04 \AA), а также к величинам, рассчитанным в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием других функционалов [14]. Расчетные расстояния Cu-Cl в изолированном анионе CuCl_4^{2-} несколько выше (2.32 \AA), что соответствует литературным данным по расчетам геометрических параметров комплексов, включающих анион CuCl_4^{2-} (см. раздел 1.1.1).

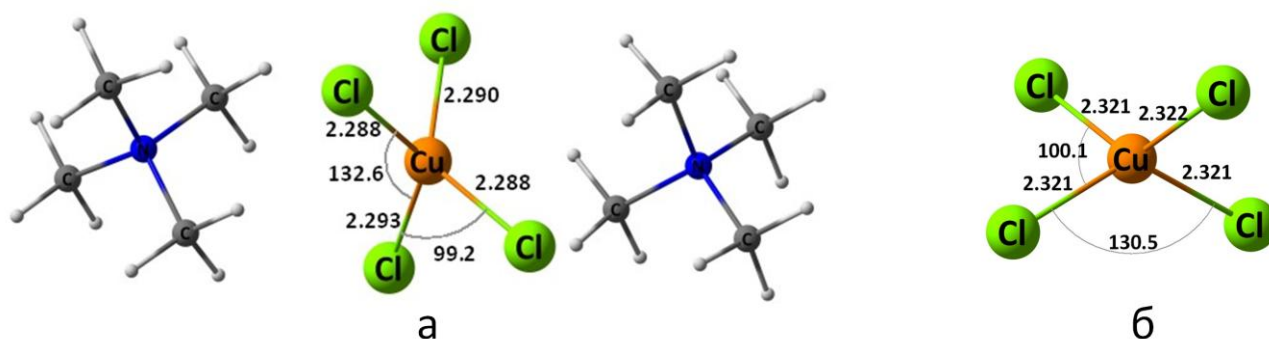


Рисунок 4.1. Рассчитанные равновесные геометрические конфигурации комплексов $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{CuCl}_4$ (а) и CuCl_4^{2-} (б).

Квантово-химическое моделирование пути переноса атома хлора в системе $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{CuCl}_4 - \text{CH}_3^\bullet$ [178] показало образование слабого предреакционного комплекса $\text{Cl}1\text{a}^\bullet$, расстояние C-Cl в котором составило 3.83 \AA , с энергетическим эффектом порядка 1.4 ккал/моль . Этот комплекс через переходное состояние $\text{TS}1\text{a}^\bullet$ с барьером 5.5 ккал/моль дает продукты отрыва атома хлора - метилхлорид CH_3Cl и хлоридный комплекс меди(I) $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{CuCl}_3$, которые образуют межмолекулярный комплекс $\text{P}1\text{a}^\bullet$. Межъядерное расстояние C-Cl в переходном состоянии составило

2.54 Å. Структуры стационарных точек на ППЭ и строение ППЭ представлены на Рис. 4.2 и 4.3 соответственно. Отметим, что в переходном состоянии искажения геометрии по сравнению с исходными структурами не значительны. На Рис. 4.4 представлено распределение спиновой плотности в стационарных точках, соответствующих **C1a`** и **TS1a`**. При приближении метильного фрагмента полная спиновая плотность системы уменьшается: значения спиновой заселенности по Малликену на атоме углерода и меди в предреакционном комплексе **C1a`** составляют -1.12 и 0.61 соответственно, а в **TS1a`** эти значения составили -0.88 и 0.47. Собственно значение оператора квадрата полного спина S^2 на пути отрыва атома хлора монотонно убывает от 1.008 для предреакционного комплекса, что соответствует значению S^2 , среднему между триплетным и синглетным состояниями, до нуля в случае продуктов реакции, при этом в переходном состоянии S^2 принимает значение 0.825. Изменения S^2 вдоль пути реакции согласуются с изменениями распределения спиновой плотности.

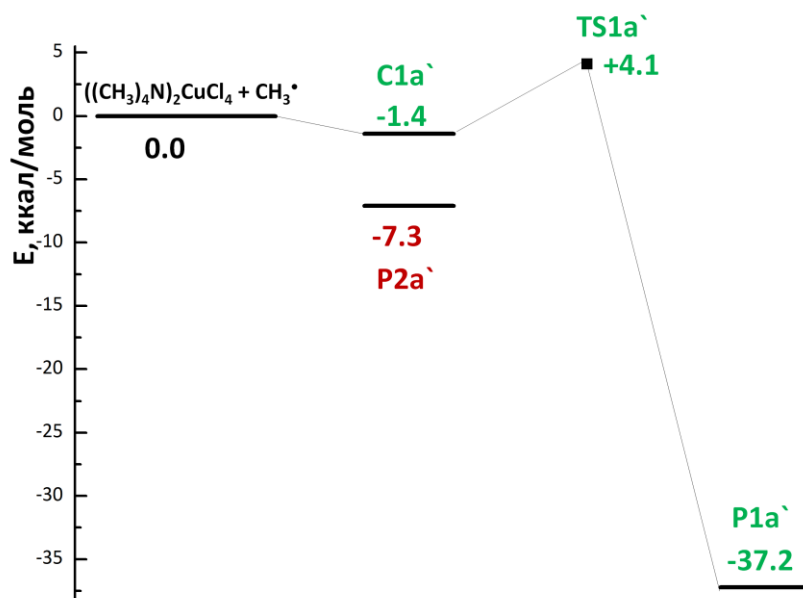


Рисунок 4.2. Строение ППЭ в системе $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{CuCl}_4 - \text{CH}_3^\cdot$.

В системе $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{CuCl}_4 - \text{CH}_3^\cdot$ нам не удалось обнаружить путь образования органокупрата $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{CuCH}_3\text{Cl}_4$ прямым присоединением алкильного радикала к атому меди. Однако отсутствие такого пути не исключает существование минимумов на ППЭ, отвечающих органокупратам в этих системах. Действительно, оптимизация

комплекса $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{CuCH}_3\text{Cl}_4$ в синглетном состоянии приводит к минимуму на ППЭ со структурой, приведенной на Рис 4.2 (**P2a'**). Комплекс имеет геометрию, близкую к тригональной бипирамиде: три атома хлора находятся в одной плоскости с атомом меди, четвертый атом хлора и метильная группа располагаются в аксиальных положениях. Значения длин связей Cu-Cl больше соответствующих значений в тетрахлокоупрате; расстояние Cu-C составляет 1.954 \AA , что близко к валентным расстояниям связи Cu-C в различных органокупратах (см. раздел 1.3).

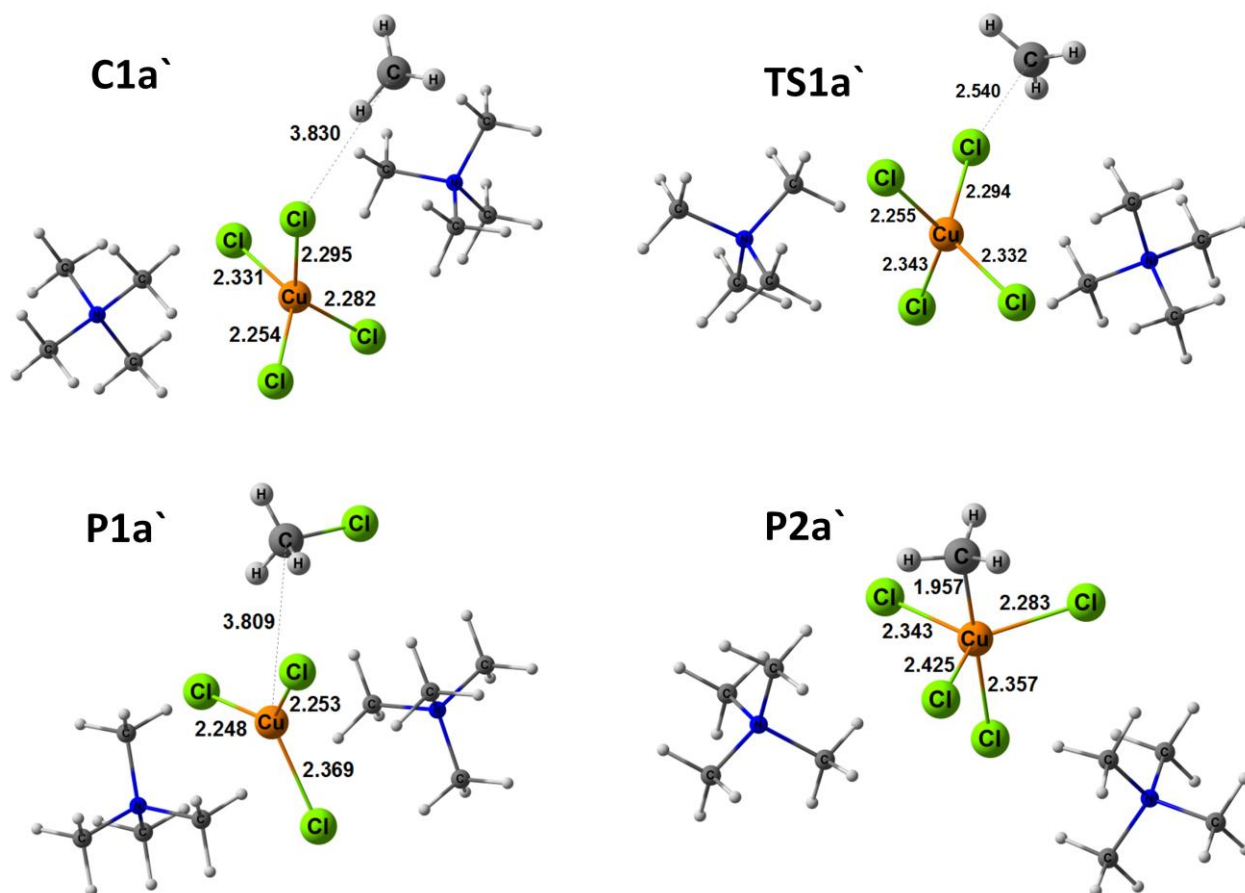


Рисунок 4.3. Геометрические структуры стационарных точек на ППЭ системы $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{CuCl}_4 - \text{CH}_3$.

Структура ППЭ заряженной системы $\text{CuCl}_4^{2-} - \text{CH}_3$ качественно соответствует ППЭ системы с противоионами (Рис. 4.5) [178]. Энергия активации отрыва атома хлора в этой системе составила 4.9 ккал/моль. В этом случае также было обнаружено существование на ППЭ минимума, отвечающего органокупрату $\text{CuCH}_3\text{Cl}_4^{2-}$ в синглетном состоянии. Детальный анализ геометрического и электронного строения аддуктов хлорокомплексов Cu(II) и метильного радикала для более простых систем без органических противоионов будет описан ниже. В системе $\text{CuCl}_4^{2-} - \text{CH}_3$ также не

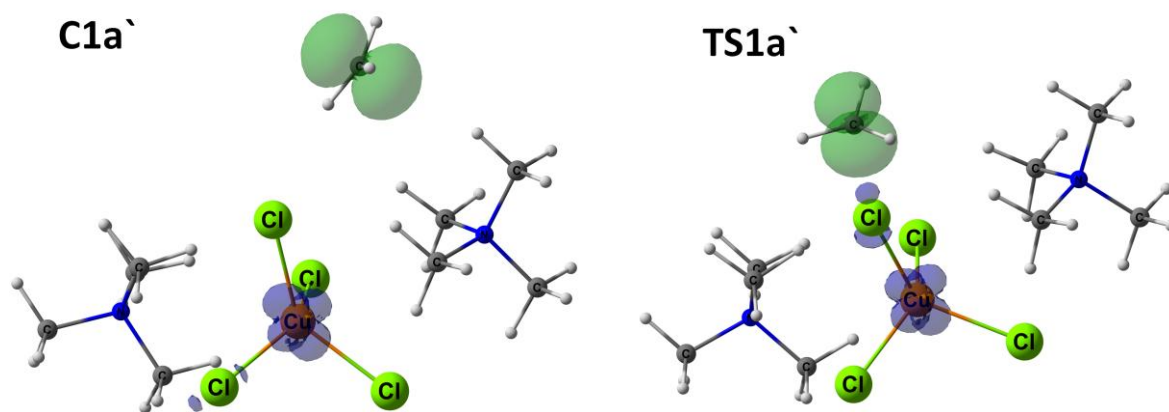


Рисунок 4.4. Распределение спиновой плотности в стационарных точках **C1a'** и **TS1a'** на ППЭ системы $((\text{CH}_3)_4\text{N})_2\text{CuCl}_4 - \text{CH}_3^\bullet$.

удалось обнаружить пути образования органокупратов из исходных компонентов: частичная оптимизация этой системы при сканировании по связи Cu-C приводит к отщеплению атома хлора от тетрахлокупрат-аниона. Дальнейший анализ ППЭ вблизи минимума, соответствующего органокупрату $\text{CuCH}_3\text{Cl}_4^{2-}$, показал наличие переходного состояния **TS2a**, отвечающего синхронному отщеплению метилхлорида от $\text{CuCH}_3\text{Cl}_4^{2-}$, с образованием $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_3^{2-}$. Активационный барьер этой реакции, согласно расчетам, составил 13.2 ккал/моль.

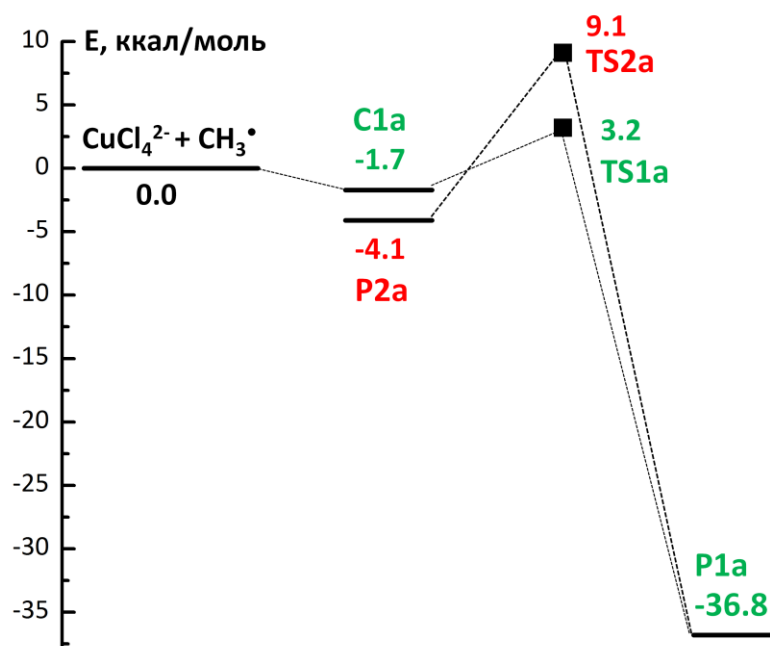


Рисунок 4.5. Строение ППЭ в системе $\text{CuCl}_4^{2-} - \text{CH}_3^\bullet$.

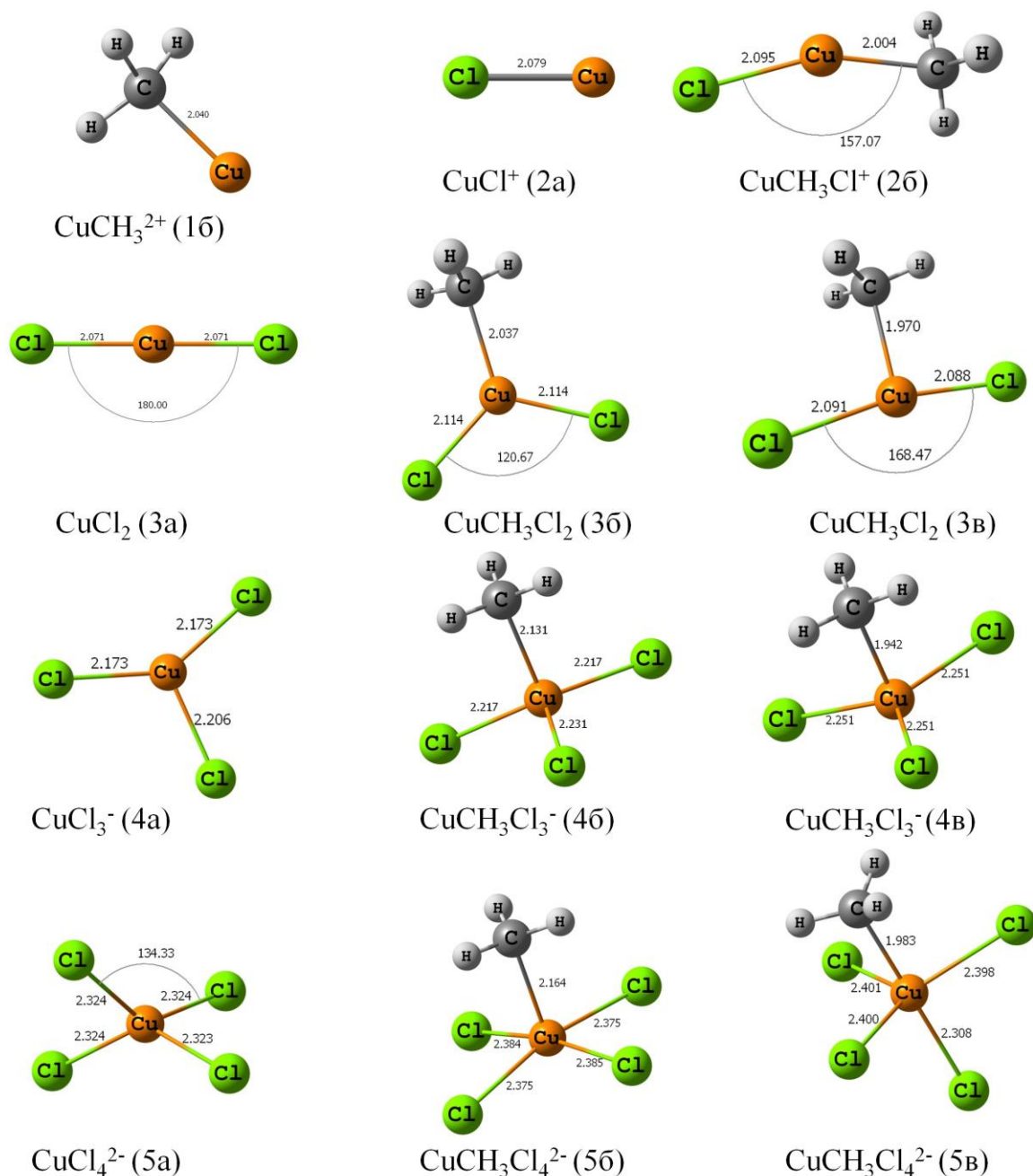


Рисунок 4.6. Оптимизированные структуры комплексов $[\text{CuCl}_n\text{CH}_3]^{2-n}$ и $[\text{CuCl}_n]^{2-n}$.

Для установления закономерностей электронного строения, в том числе природы связи С-Сu, в комплексах, являющихся аддуктами хлорокупратов(II) и алкильных радикалов, был проведен квантово-химический расчет (UPBE/6-311G++(3df,3pd)) модельных структур с общей формулой $[\text{CuCl}_n\text{CH}_3]^{2-n}$ ($n=0-4$), а также соответствующих хлоридных комплексов Cu(II) $[\text{CuCl}_n]^{2-n}$ ($n=1-4$) [179]. Равновесные геометрические конфигурации комплексов $[\text{CuCl}_n]^{2-n}$ (2а-5а), а также органокупратов $[\text{CuCl}_n\text{CH}_3]^{2-n}$ в триплетном (1б-5б) и синглетном (3в-5в) состояниях

представлены на Рис. 4.6. Расчеты показывают, что комплексы CuCH_3^{2+} ($n=0$) и CuClCH_3^+ ($n=1$) устойчивы только в триплетном состоянии. В системе $\text{Cu}^{2+} - \text{CH}_3$ не существует каких-либо стабильных структур в синглетном состоянии. В случае $\text{CuCl}^+ - \text{CH}_3$ поиск равновесной геометрической конфигурации, соответствующей синглетному состоянию, приводит к формированию слабого комплекса $\text{CH}_3\text{Cl}-\text{Cu}^{2+}$, в котором метилхлорид связан с катионом меди. Для органокупратов, содержащих помимо метильного фрагмента два, три и четыре атома хлора в координационной сфере атома меди, были найдены стабильные структуры, отвечающие триплетному (**3б-5б**) и синглетному (**3в-5в**) состояниям, при этом основным состоянием в этих случаях являются комплексы с $S=1$.

Геометрические параметры оптимизированных структур $[\text{CuCl}_n]^{2-n}$ и $[\text{CuCl}_n\text{CH}_3]^{2-n}$ представлены в Табл. 4.1. Длины связей Cu-Cl в органокупратах на 1-3% длиннее, чем в соответствующих хлоридных комплексах Cu(II), по-видимому, вследствие образования новой связи Cu-C. Длины связей Cu-C близки к обычным валентным расстояниям в различных комплексах меди [180]. В ряду комплексов состава $[\text{CuCl}_n\text{CH}_3]^{2-n}$ в синглетном состоянии (**3в-5в**) расстояние Cu-C меняется в области 1.940-2.164 Å и минимально в комплексе $\text{CuCl}_3\text{CH}_3^-$ (**4в**), что, по-видимому, связано с большей устойчивостью комплексов меди с координационным числом 4. В ряду триплетных комплексов (**2б-5б**) длина связи Cu-C монотонно возрастает с количеством атомов хлора в координационной сфере иона меди (Табл. 4.1.). Впоследствии мы проводили детальный анализ электронной структуры только для синглетных комплексов $[\text{CuCl}_n\text{CH}_3]^{2-n}$ ($n=2-4$) как наиболее стабильных и близких к реальным объектам.

Анализ натуральных связевых орбиталей (NBO) показал образование ковалентной связи Cu-C во всех комплексах ряда (**3в-5в**). Структуры связевых орбиталей, отвечающих связям Cu-C, представлены на Рис. 4.7, состав этих орбиталей приведен в Табл. 4.2. Во всех случаях гибридная орбиталь, соответствующая связи Cu-C, образована только атомными орбиталями Cu и C. Вклады гибридных орбиталей меди $h(\text{Cu})$ и углерода $h(\text{C})$ сравнимы, что указывает на слабополярный характер связи Cu-C в комплексах $[\text{CuCl}_n\text{CH}_3]^{2-n}$ ($n=2-4$). Основной вклад в гибридную орбиталь $h(\text{Cu})$ в этих комплексах вносит $3dz^2$ атомная орбиталь меди.

Таблица 4.1. Избранные геометрические параметры комплексов $[\text{CuCl}_n]^{2-n}$ и $[\text{CuCl}_n\text{CH}_3]^{2-n}$, рассчитанные методом UPBE/6-311++G(3df,3pd)

Комплекс		S	R, Å		Угол, °
			Cu-C	Cu-Cl	Cl-Cu-Cl
CuCH_3^{2+}	(1б)	3	2.040		
CuCl^+	(2а)	2		2.079	
CuCH_3Cl^+	(2б)	3	2.004	2.095	
CuCl_2	(3а)	2		2.071	180.0
CuCH_3Cl_2	(3б)	3	2.037	2.114	120.6
CuCH_3Cl_2	(3в)	1	1.970	2.088; 2.091	168.5
CuCl_3^-	(4а)	2		2.206; 2.173 (2)	109.3 (2); 141.6
$\text{CuCH}_3\text{Cl}_3^-$	(4б)	3	2.131	2.231; 2.217 (2)	119.6 (2)
$\text{CuCH}_3\text{Cl}_3^-$	(4в)	1	1.942	2.251	119.6 (2)
CuCl_4^{2-}	(5а)	2		2.324	134.3 (2) 98.7 (2)
$\text{CuCH}_3\text{Cl}_4^{2-}$	(5б)	3	2.164	2.371; 2.385 2.380; 2.384	168.8 (2) 89.4 (2)
$\text{CuCH}_3\text{Cl}_4^{2-}$	(5в)	1	1.983	2.308; 2.398 2.400; 2.399	118.9 96.2

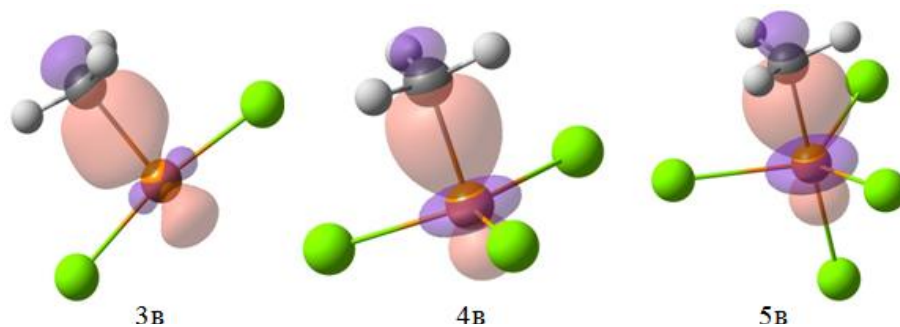


Рисунок 4.6. Cu-C натуральные связевые орбитали в комплексах CuCH_3Cl_2 (3в), $\text{CuCH}_3\text{Cl}_3^-$ (4в), $\text{CuCH}_3\text{Cl}_4^{2-}$ (5в). Зеленые цвет отвечает атомам Cl, оранжевый - Cu, темно-серый - C, светло-серый - H.

Таблица 4.2. Строение натуральных связевых (Cu-C) орбиталей в органокупратах CuCH_3Cl_2 (**3в**), $\text{CuCH}_3\text{Cl}_3^-$ (**4в**), $\text{CuCH}_3\text{Cl}_4^{2-}$ (**5в**)

Комплекс		орбиталь (заселенность)
CuCH_3Cl_2	3в	$0.66h(\text{C}) + 0.75h(\text{Cu})$ (1.778) $h(\text{C}) = sp^{9.58} = 0.31(2s) + 0.95(2p_z)$ $h(\text{Cu}) = sd^{1.17} = 0.68(4s) - 0.29(3d_{x^2-y^2}) + 0.67(3d_{z^2})$
$\text{CuCH}_3\text{Cl}_3^-$	4в	$0.57h(\text{C}) + 0.83h(\text{Cu})$ (1.998) $h(\text{C}) = sp^{8.12} = 0.33(2s) - 0.94(2p_z)$ $h(\text{Cu}) = sd^{33.74} = 0.17(4s) + 0.98(3d_{z^2})$
$\text{CuCH}_3\text{Cl}_4^{2-}$	5в	$0.59h(\text{C}) + 0.81h(\text{Cu})$ (1.994) $h(\text{C}) = sp^{6.75} = 0.36(2s) + 0.93(2p_z)$ $h(\text{Cu}) = sd^{54.09} = 0.13(4s) + 0.99(3d_{z^2})$

* $h(\text{C})$ и $h(\text{Cu})$ отвечают натуральным гибридным орбиталям, участвующим в образовании связи Cu-C, атомов C и Cu соответственно.

Значения натуральных зарядов на атомах в комплексах $[\text{CuCl}_n\text{CH}_3]^{2-n}$ и $[\text{CuCl}_n]^{2-n}$ ($n=2-4$) представлены в Табл. 4.3. Во всех случаях заряд на атоме меди близок к значению 1.0 и немного увеличивается в ряду хлоридных комплексов меди и органокупратов при увеличении числа атомов хлора [179]. При включении органического фрагмента в координационную сферу меди наблюдается небольшое увеличение заряда на атоме меди, при этом рассчитанные значения натуральных зарядов на атоме меди в $[\text{CuCl}_n\text{CH}_3]^{2-n}$ больше, чем соответствующие значения зарядов на Cu в хлороорганокупратах(II) [14] и триалкилорганокупратах(III) [150]. Электронные конфигурации высших занятых орбиталей атома Cu также приведены в Табл. 4.3. Электронная конфигурация атома меди в комплексах $[\text{CuCl}_n\text{CH}_3]^{2-n}$ ($n=2-4$) близка к конфигурации d^{10} , что соответствует Cu(I) [179]. Похожие результаты были обнаружены при анализе электронной структуры методов NBO ряда органокупратов $\{\text{Cu}^{\text{III}}\text{R}_3\text{L}\}$ [150]. Однако полная заселенность валентных орбиталей Cu комплексов $[\text{CuCl}_n\text{CH}_3]^{2-n}$ ниже, чем в соответствующих хлорокомплексах Cu(II) $[\text{CuCl}_n]^{2-n}$. Этот факт, а также повышение заряда на меди в органокупратах по сравнению с

соответствующими хлоридными комплексами, указывают на окисление меди в комплексах $[\text{CuCl}_n\text{CH}_3]^{2-n}$ по сравнению с $[\text{CuCl}_n]^{2-n}$.

Таблица 4.3. Значения натуральных зарядов (q) на атомах Cu, Cl и фрагменте CH_3 и электронные конфигурации высших занятых орбиталей атома Cu в комплексах $[\text{CuCl}_n\text{CH}_3]^{2-n}$ и $[\text{CuCl}_n]^{2-n}$ ($n=2-4$)

Комплекс		$q(\text{Cu})$	$q(\text{CH}_3)$	$q(\text{Cl})$	3d	4s	4p
CuCl_2	(3a)	0.88		-0.44	9.54	0.52	0.05
CuCH_3Cl_2	(3b)	0.97	0.05	-0.51	9.50	0.47	0.05
CuCl_3^-	(4a)	0.99		-0.64 -0.67	9.52	0.43	0.05
$\text{CuCH}_3\text{Cl}_3^-$	(4b)	1.04	0.02	-0.69	9.50	0.40	0.05
CuCl_4^{2-}	(5a)	1.05		-0.763	9.51	0.38	0.05
$\text{CuCH}_3\text{Cl}_4^{2-}$	(5b)	1.07	-0.14	-0.73	9.51	0.37	0.04

Таким образом, для мооядерных хлоридных комплексов Cu(II) возможен только один путь их взаимодействия с органическими радикалами – путь переноса атома (хлора), который протекает по одностадийному механизму и приводит к одновременному образованию хлоридного комплекса Cu(I) и алкилгалогенида. В следующей главе будут рассмотрены реакции биядерных хлоридных комплексов Cu(II) с органическими радикалами.

5. Реакции биядерных хлоридных комплексов Cu(II) с радикалами: квантово-химическое моделирование

О взаимодействии биядерных хлоридных комплексов Cu(II) с органическими радикалами практически ничего не известно. На примере процессов метатезиса связи C-Cl, катализируемых комплексами Cu(II), было показано, что биядерные хлорокупраты гораздо менее активны в каталитических радикальных реакциях по сравнению с их моноядерными аналогами [73]. Мы проводили расчет (UPBE0/def2-tzvp/def2-svp, нарушенная симметрия) ППЭ следующих модельных систем: $(N(CH_3)_4)_2[Cu_2Cl_6] - CH_3^\bullet$, $(N(CH_3)_4)_2[Cu_2Cl_6] - C_4H_7^\bullet$ ($C_4H_7^\bullet$ - циклобутильный радикал) и $[Cu_2Cl_6]^{2-} - CH_3^\bullet$ [181,182]. Рассматривались три направления реакции с радикалом: отрыв концевго и мостикового атома хлора и образование органокупратов прямым присоединением радикала к атому меди (Рис 5.1).

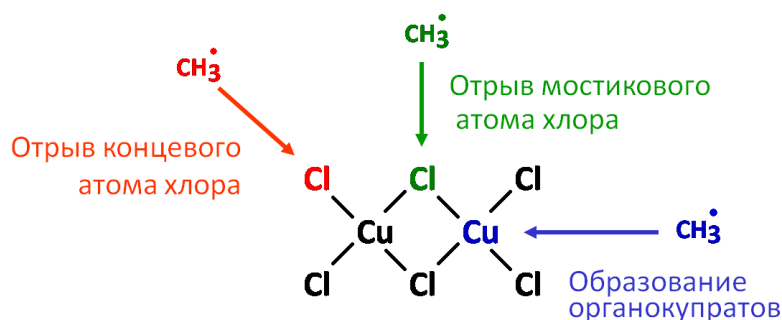


Рисунок 5.1. Схема возможных реакций в системе биядерный хлорокупрат-алкильный радикал на примере системы $[Cu_2Cl_6]^{2-} - CH_3^\bullet$.

5.1. Геометрическая и электронная структура комплексов $(N(CH_3)_4)_2[Cu_2Cl_6]$ и $[Cu_2Cl_6]^{2-}$

Как уже упоминалось в литературном обзоре, биядерные комплексы меди представляют собой системы с открытой оболочкой, в которых неспаренные электроны локализованы на различных атомных центрах. Это приводит к тому, что основное состояние для биядерного хлорокупрата может быть как триплетом, так и открытым синглетом (OSS) (см. раздел 1.1). Мы проводили поиск равновесных

геометрических конфигураций модельных комплексов: $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ и аниона $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ в этих двух различных спиновых состояниях.

Поиск равновесной геометрической конфигурации $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ проводили при двух различных начальных расположениях катионов четвертичного аммония относительно хлорокупрат-аниона [181]. В первом случае прямая, соединяющая атомы азота катионов тетраметиламмония, перпендикулярна плоскости, в которой находятся атомы меди и мостиковые атомы хлора (Рис. 5.2, а), а во втором случае эта прямая принадлежит рассматриваемой плоскости (Рис. 5.2, б). Аксиальное расположение противоионов (Рис. 5.2, а) оказалось энергетически более выгодным (на 13 ккал/моль). Действительно, при таком расположении катионов четвертичного аммония они компенсируют отрицательный заряд как концевых, так и мостиковых анионов хлора. В дальнейшем при моделировании ППЭ систем биядерных хлорокупратов с органическими радикалами, мы рассматривали только аксиальное расположение катионов.

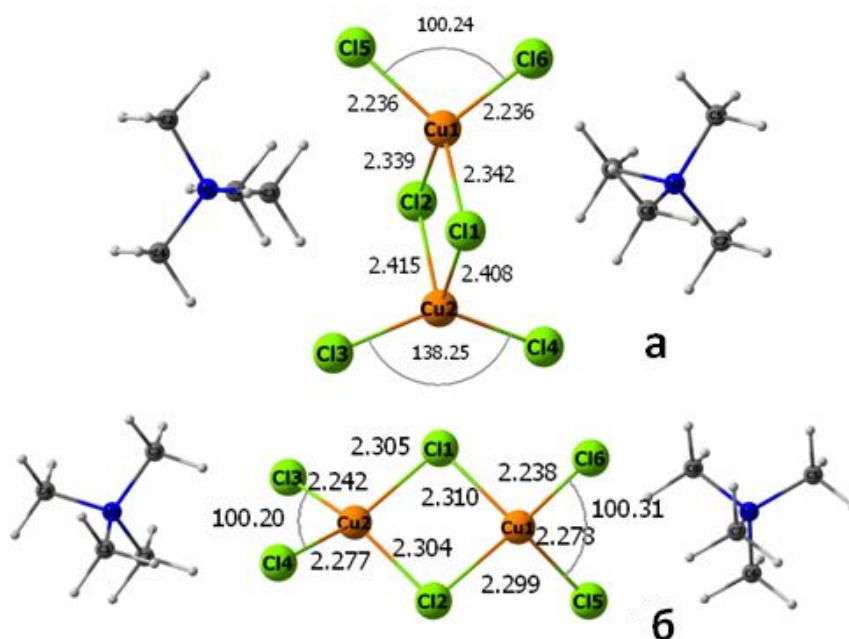


Рисунок 5.2. Оптимизированные геометрические структуры $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ с различным взаимным расположением катионов четвертичного аммония и биядерного хлорокупрат-аниона.

Основное состояние для комплексов $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ и $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ по результатам расчетов характеризуется слабым ферромагнитным взаимодействием,

что соответствует триплетному спиновому состоянию, и имеет неплоскую структуру аниона $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$ с симметрией, близкой к D_{2d} , в обоих случаях (Рис. 5.2, а; Рис. 5.3). Рассчитанные значения обменного интеграла J составили 57.6 и 16.7 см^{-1} для комплексов $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ и $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ соответственно, что типично для значений констант обменного взаимодействия биядерных хлорокупратов (см. раздел 1.1). Рассчитанные значения длин связи Cu-Cl в рассматриваемых комплексах близки к экспериментальным значениям расстояний Cu-Cl в кристаллических структурах, имеющих неплоскую геометрию аниона $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$; различия составляют не более 0.1 Å (Рис. 5.2, а; Рис. 5.3; Табл. 1.2). Геометрические структуры комплексов в разных спиновых состояниях ($S=1$ и $S=3$) практически совпадают. Межъядерные расстояния Cu-Cl в комплексе $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ длиннее в случае мостиковых атомов хлора и короче в случае концевых атомов хлора по сравнению с соответствующими расстояниями в комплексе без противоионов. В комплексе $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$ углы между концевыми атомами хлора и медью Cl5-Cu1-Cl6 и Cl3-Cu2-Cl4 равны, в то время как в комплексе $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ подобные углы отличаются почти на 40° (Рис. 5.2, а; Рис. 5.3) [181]. Таким образом, для точного расчета геометрических параметров, особенно валентных углов, а также магнитных характеристик биядерных хлорокупратов, следует рассматривать систему, наиболее близкую к реальным объектам, включающую противоионы.

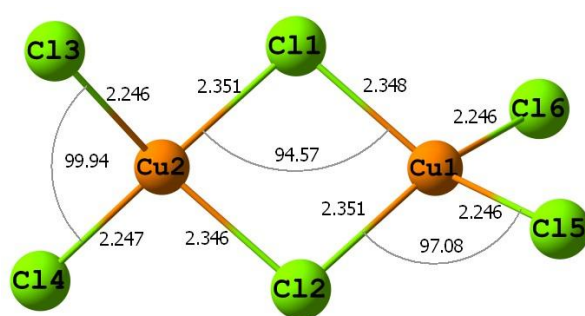


Рисунок 5.3. Оптимизированная геометрия $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ ($S=3$).

Рассчитанные значения S^2 для рассматриваемых комплексов в OSS состоянии (открытый синглет) близки к единице, что соответствует среднему значению S^2 между чистым триплетным и синглетным состояниями. Значения спиновой заселенности различных атомов в анионе $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$, рассчитанные в рамках метода

Малликена, близки к ранее полученным результатам с использованием функционала B3LYP (Табл. 5.1). Абсолютные значения спиновой заселенности на меди и концевых атомах хлора в различных спиновых состояниях одного комплекса близки. Ненулевое значение спиновой заселенности обнаружено для мостикового атома хлора в биядерных хлорокупратах в триплетном состоянии, в то время как в случае открытого синглета спиновая заселенность на мостиковом атоме хлора равна нулю. Распределение спиновой плотности в нейтральных комплексах с противоионами и в изолированных анионных комплексах отличается друг от друга. В случае комплексов $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ в OSS состоянии значение спиновой заселенности на мостиковых атомах хлора равно 0.017-0.021, а в заряженных структурах спиновая заселенность на мостиковых атомах Cl близка к нулю. Распределение спиновой плотности в комплексах $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ и $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ в триплетном ($S=3$) и OSS ($S=1$) состояниях представлено на Рис. 5.4 и 5.5 соответственно. Также на этих рисунках видно, что неспаренные электроны в комплексах $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ и $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ локализованы на d-орбиталях различной пространственной симметрии.

Таблица 5.1. Рассчитанные значения спиновой заселенности по Малликену на атомах Cu и Cl в различных биядерных хлорокупратах

Комплекс	S^2	Cu	Cl ^a	Cl ^b
$\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$	2.007	0.580	0.156	0.132
	1.003	0.584	0.000	0.131
		-0.586	0.001	-0.130
$(\text{NMe}_4)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$	2.007	0.597	0.129	0.130
		0.651	0.133	0.115
	1.007	0.596	0.017	0.128
$\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-B}$	2	0.55	0.16	
		0.55	0.00	
	1	-0.55		

^aМостиковый атом хлора

^bКонцевой атом хлора

^BРезультаты, полученные в работе [68] методом B3LYP

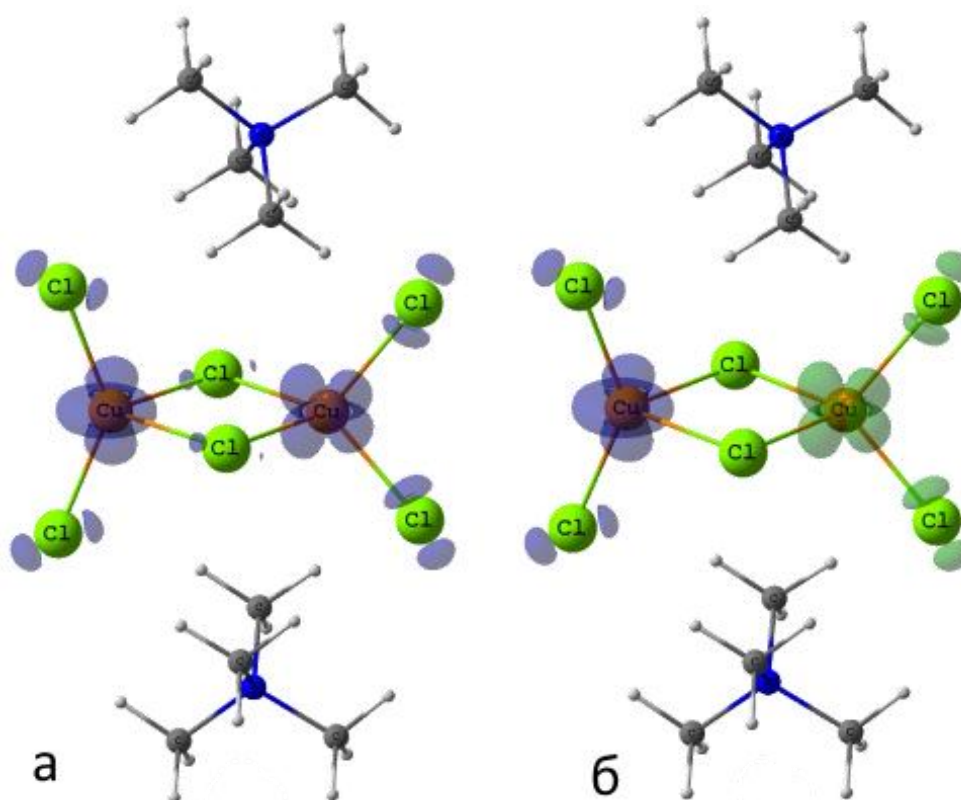


Рисунок 5.4. Распределение спиновой плотности в комплексе $(N(CH_3)_4)_2[Cu_2Cl_6]$ в триплетном (а) и OSS (б) состояниях. Синий цвет соответствует положительным значениям спиновой плотности, зеленый – отрицательным.

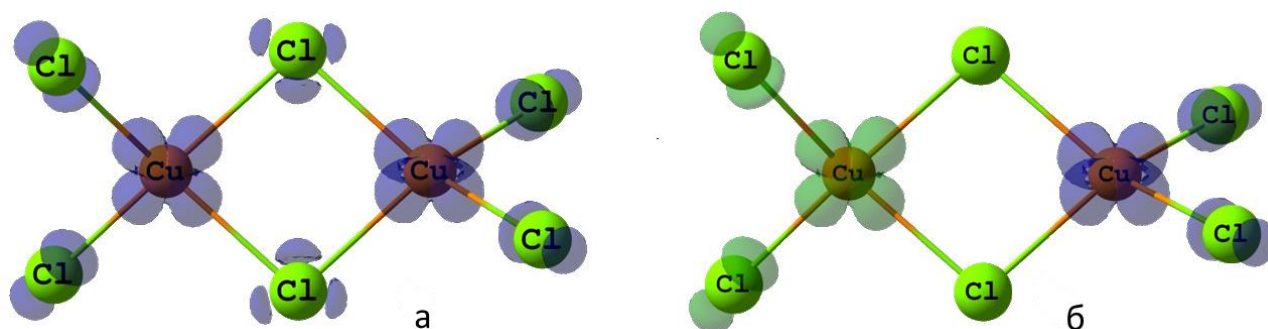


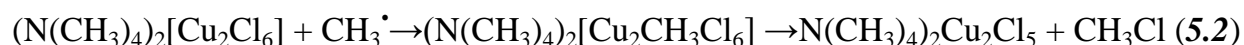
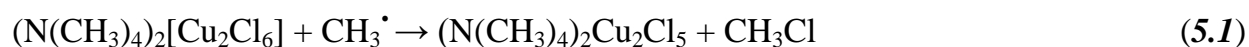
Рисунок 5.5. Распределение спиновой плотности в комплексе $[Cu_2Cl_6]^{2-}$ в триплетном (а) и OSS (б) состояниях. Синий цвет соответствует положительным значениям спиновой плотности, зеленый – отрицательным.

Впоследствии мы проводили моделирование ППЭ в системах, которые включали биядерные хлоридные комплексы только в основном триплетном состоянии [181]. Аддукты $(N(CH_3)_4)_2[Cu_2Cl_6]$ и $[Cu_2Cl_6]^{2-}$ с органическими радикалами могут находиться как в дублетном ($S=2$), так и в квартетном ($S=4$) состоянии.

Сканирование ППЭ по координате C-Cl системы $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-} - \text{CH}_3^\bullet$ в квартетном состоянии показало только увеличение энергии с уменьшением межатомного расстояния. Таким образом, химические реакции в системах биядерные хлорокупраты – органические радикалы в квартетном состоянии не осуществляются. В связи с этим мы проводили моделирование ППЭ для систем с полным спином $S=2$, соответствующим суммарному дублетному состоянию.

5.2 Моделирование ППЭ в системах $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6] - \text{CH}_3^\bullet$ и $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-} - \text{CH}_3^\bullet$

Детальный анализ ППЭ в системе $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6] - \text{CH}_3^\bullet$, включающий поиск переходных состояний и расчет внутренних координат реакций, показал наличие трех переходных состояний (**TS1b`**, **TS2b`**, **TS3b`**) и нескольких минимумов, отвечающих слабым предреакционным комплексам между $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ и CH_3^\bullet (**C1b`**, **C2b`**), межмолекулярным комплексам между CH_3Cl и гетеровалентными хлорокупратами $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ (**P1b`**, **P2b`**) и органокупрату (**P3b`**). Строение ППЭ в системе $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6] - \text{CH}_3^\bullet$ представлено на Рис. 5.6. Геометрические структуры некоторых стационарных точек представлены на Рис. 5.7. Было найдено два различных типа взаимодействия радикалов с биядерными хлоридными комплексами Cu(II) в системе $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6] - \text{CH}_3^\bullet$: отрыв атома хлора и образование органокупратов (Рис. 5.1) [181]. Эти процессы можно записать в виде следующих химических уравнений:



Процесс (5.1) объединяет две реакции отрыва концевых (5.1a) и мостиковых (5.1б) атомов хлора.

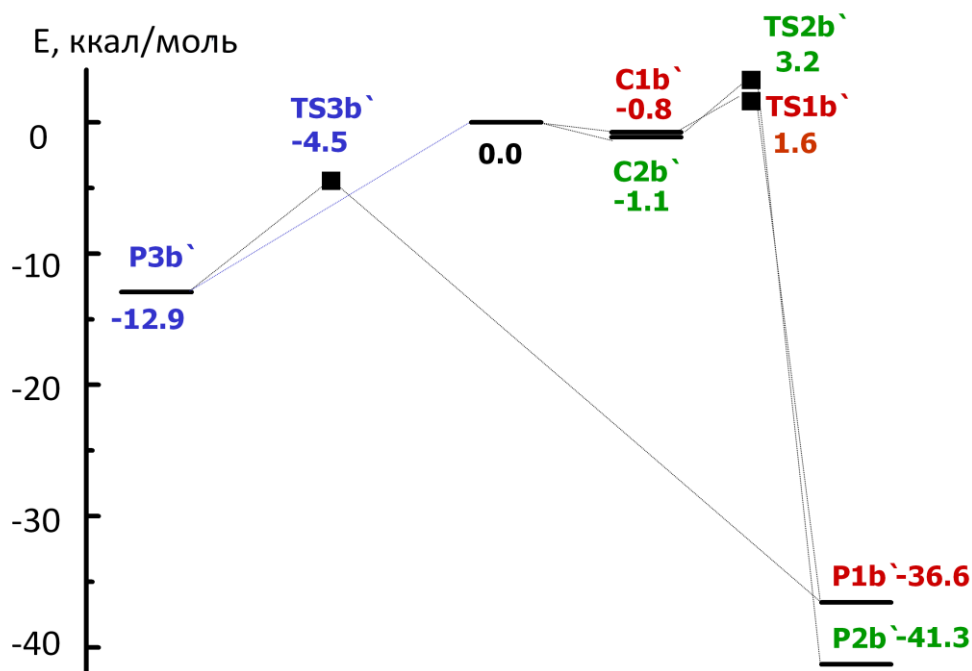


Рисунок 5.6. Строение ППЭ в системе $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6] - \text{CH}_3^\cdot$. Нулевая энергия соответствует суммарной энергии изолированных частиц $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ и CH_3^\cdot .

Переходные состояния **TS1b`** и **TS2b`** отвечают процессам отрыва концевых и мостиковых атомов хлора соответственно. При сближении реагирующих частиц образуются предреакционные комплексы между $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ и CH_3^\cdot , в которых метильный радикал ориентирован по концевому (**C1b`**) или мостиковому (**C2b`**) атомам хлора, расстояния C-Cl в этих предреакционных комплексах равны 4.01 и 4.15 Å соответственно. После преодоления переходных состояний **TS1b`** и **TS2b`**, в которых расстояния C-Cl равны 2.80 и 2.63 Å, во всех случаях наблюдался разворот молекулы метилхлорида относительно хлоридного комплекса меди. Отрыв мостикового атома хлора также сопровождался увеличением угла Cu1-Cl2-Cu2 до 180°. Рассчитанные значения энергий активации равны 2.4 и 4.3 ккал/моль для **TS1b`** и **TS2b`**.

Сканирование поверхности потенциальной энергии в системе $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6] - \text{CH}_3^\cdot$ при сближении метильного радикала с атомом меди позволило обнаружить самопроизвольный путь образования органокупрата $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{CH}_3\text{Cl}_6]$ (**P3b`**) со структурой, представленной на Рис. 5.7, прямым присоединением алкильного радикала к атому Cu. Напомним, что такой путь не реализуется в случае моноядерного тетрахлорокупрата. Комплекс **P3b`** через

переходное состояние **TS3b'** с барьером порядка 8.4 ккал/моль переходит в продукт отрыва концевой атома хлора (**P1b'**). Этот процесс включает синхронный разрыв связей Cu-C и Cu-Cl с образованием метилхлорида.

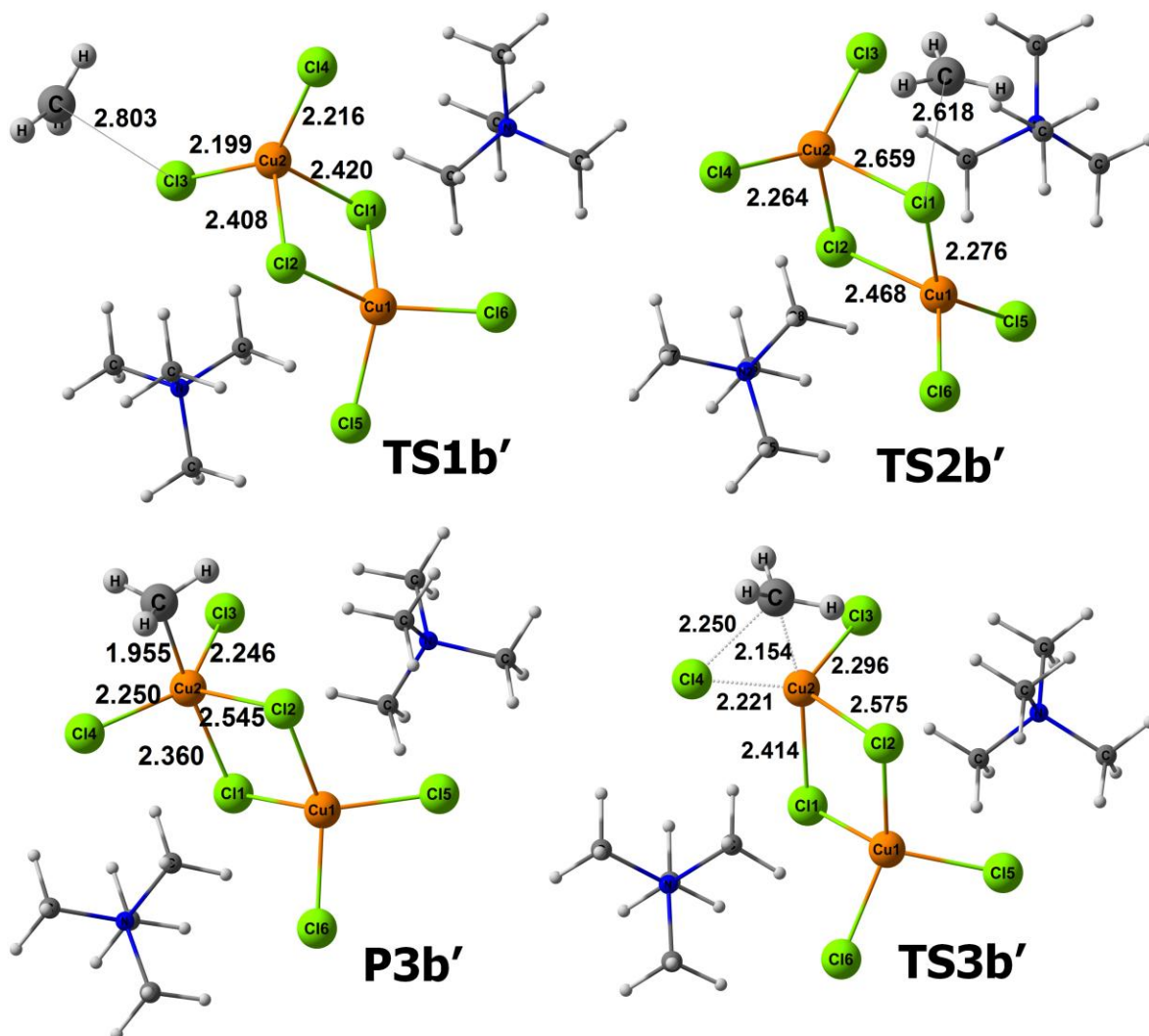


Рисунок 5.7. Геометрии стационарных точек на ППЭ в системе $(N(CH_3)_4)_2[Cu_2Cl_6] - CH_3\cdot$.

Структура ППЭ, прежде всего количество и тип стационарных точек, в случае более простой модельной системы $[Cu_2Cl_6]^{2-} - CH_3\cdot$ качественно совпадает с аналогичной ППЭ в системе с противоионами, однако энергетические характеристики реакций отличаются (Рис. 5.8, Рис. 5.9). В системе $[Cu_2Cl_6]^{2-} - CH_3\cdot$ также было найдено два переходных состояния, отвечающих отрыву концевой (**TS1b**) и мостикового (**TS2b**) атомов хлора. Энергии активации процессов отрыва атомов

хлора составили 5.0 и 9.1 ккал/моль соответственно, что приблизительно в два раза больше, чем энергии активации аналогичных процессов в нейтральной системе с противоионами. Расстояния C-Cl в переходных состояниях **TS1b** и **TS2b** меньше аналогичных расстояний в **TS1b'** и **TS2b'** и составляют 2.48 и 2.37 Å соответственно.

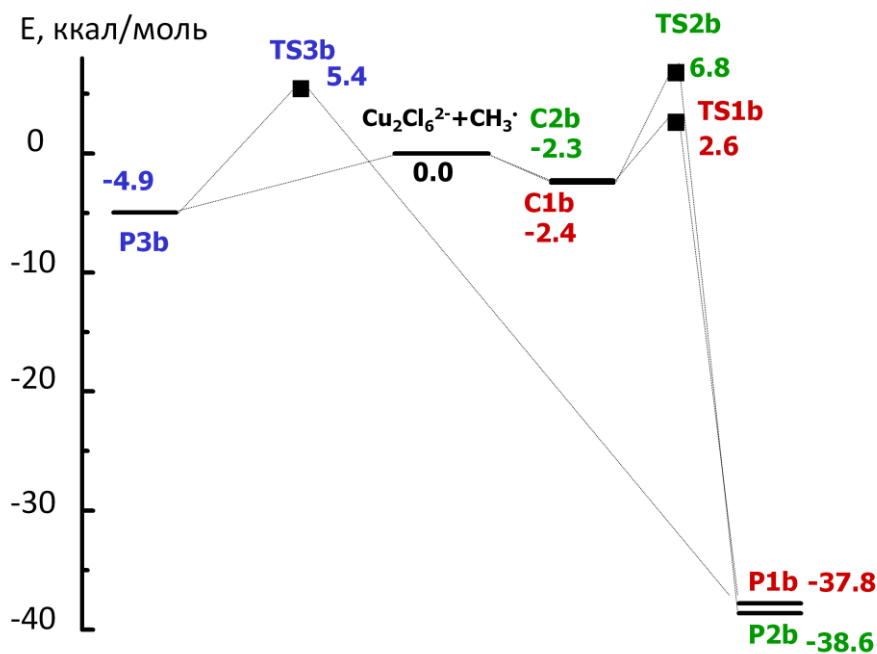


Рисунок 5.8. Строение ППЭ в системе $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-} - \text{CH}_3\cdot$.

Для заряженной системы $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-} - \text{CH}_3\cdot$ мы провели детальный анализ изменения распределения спиновой плотности на пути отрыва концевых (C13) и мостикового (C11) атомов хлора (Рис. 5.10, 5.11) [181]. В случае отрыва концевых атомов хлора спиновая плотность на фрагменте CH_3 , атомах Cu2, C13, C14 резко падает и равна нулю в удаленном комплексе **P1c**. В точке **P1c** спиновая плотность локализована только на атоме Cu1 и атомах хлора, связанных с ним (нумерация атомов приведена на Рис. 5.3, 5.9). При отрыве мостикового атома хлора спиновая плотность на атоме Cu1 проходит через минимум на пути реакции, в то время как спиновая плотность на Cu2 плавно уменьшается, а в продукте **P1c** имеется симметричное спиновое распределение. При движении вдоль координаты реакции от предреакционных комплексов **C1c** и **C2c** к продуктам реакции **P1b** и **P2b** вместе с уменьшением полной спиновой плотности плавно уменьшается и значение S^2 от 1.761 к 0.752.

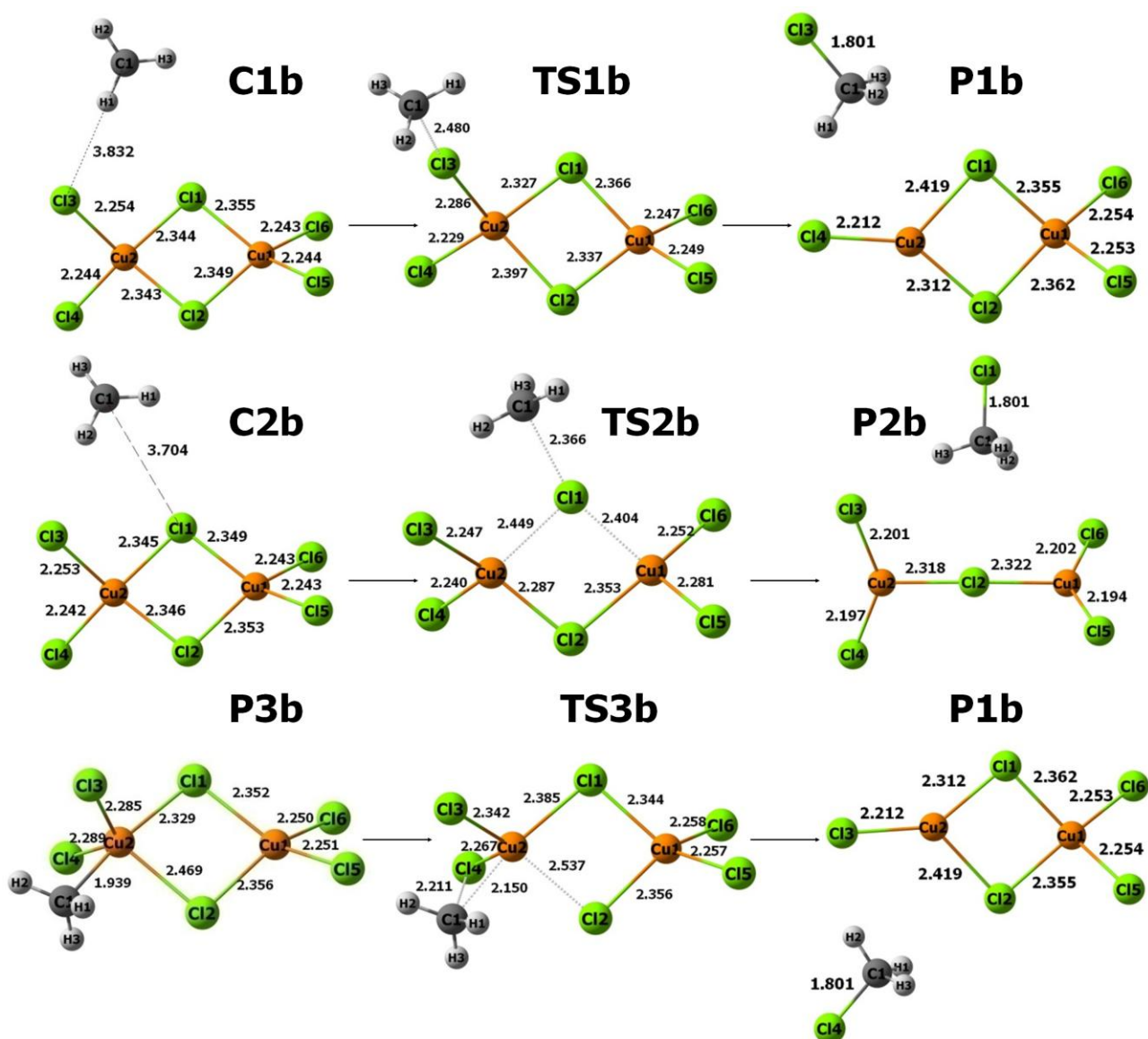


Рисунок 5.9. Геометрии стационарных точек на ППЭ в системе $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-} - \text{CH}_3\cdot$.

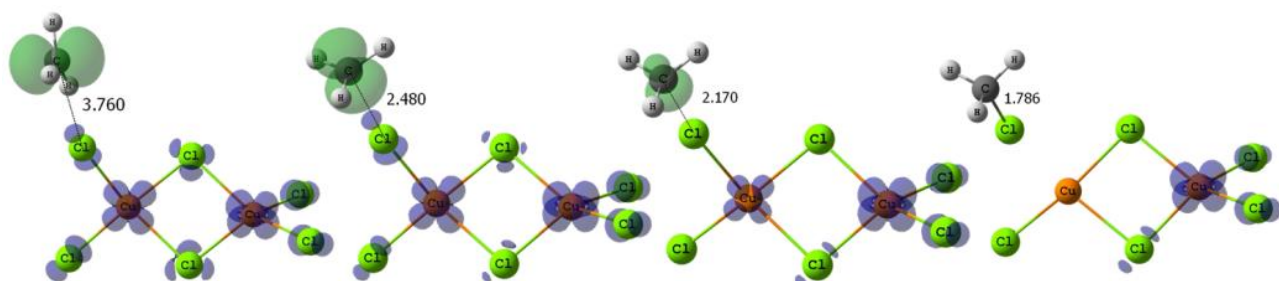


Рисунок 5.10. Изменение распределения спиновой плотности вдоль координаты реакции отрыва конечного атома хлора в системе $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-} - \text{CH}_3\cdot$. Структура с $R_{\text{C-Cl}} = 2.480 \text{ \AA}$ отвечает **TS1b**. Нумерация атомов фрагмента $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$ соответствует нумерации атомов на Рис. 5.1.

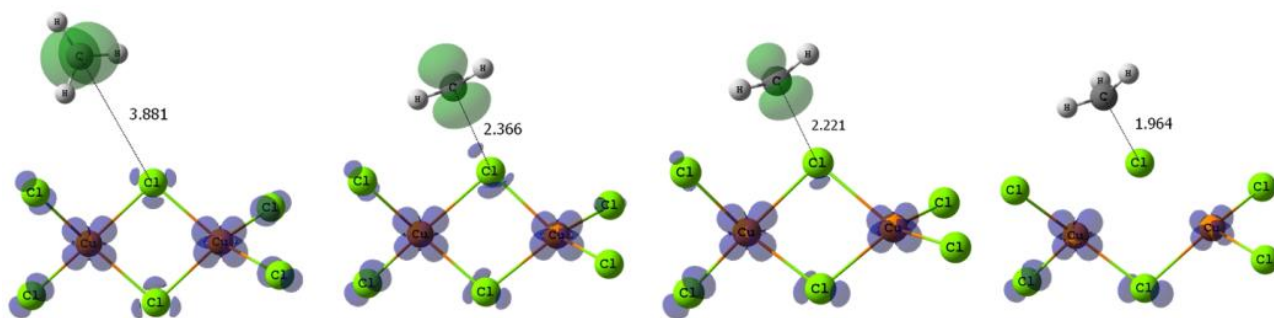


Рисунок 5.11. Изменение распределения спиновой плотности вдоль координаты реакции отрыва мостикового атома хлора в системе $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-} - \text{CH}_3\cdot$. Структура с $R_{(\text{C}-\text{Cl})}=2.366 \text{ \AA}$ отвечает **TS2b**. Нумерация атомов фрагмента $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$ соответствует нумерации атомов на Рис. 5.1.

На ППЭ системы $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-} - \text{CH}_3\cdot$ также был найден путь самопроизвольного образования биядерного хлороорганокупрата $[\text{Cu}_2\text{CH}_3\text{Cl}_6]^{2-}$ в дублетном состоянии. Сканирование ППЭ вдоль координаты Cu-C от 1.9 до 3.1 Å приводит только к увеличению энергии (Рис. 5.12). Небольшой энергетический барьер при расстоянии Cu-C около 3.2 Å соответствует вращению CH_3 -группы в слабом комплексе $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-} \cdots \text{CH}_3$, при этом химическая связь Cu-C уже практически разорвана. Энергия связи Cu-C в комплексе $[\text{Cu}_2\text{CH}_3\text{Cl}_6]^{2-}$ составила 4.9 ккал/моль, что в 2.5 раза меньше, чем энергия связи Cu-C в комплексе $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{CH}_3\text{Cl}_6]$ (12.9 ккал/моль). Энергия активации синхронного отрыва CH_3Cl от **P3c** составила 10.3 ккал/моль.

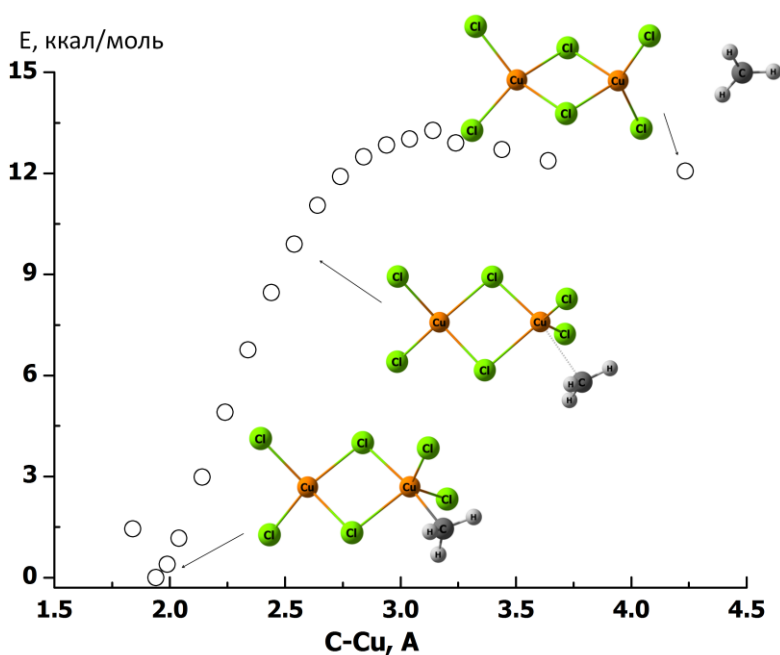


Рисунок 5.12. Сканирование ППЭ комплекса $[\text{Cu}_2\text{CH}_3\text{Cl}_6]^{2-}$ вдоль связи Cu-C.

5.3 Структура и реакционная способность гетеровалентных комплексов $(N(CH_3)_4)_2Cu_2Cl_5$ и $Cu_2Cl_5^{2-}$

Продуктами отщепления атомов хлора от биядерных хлорокупратов являются биядерные гетеровалентные комплексы, содержащие фрагмент $Cu_2Cl_5^{2-}$. Продукту отрыва концевго атома хлора от комплекса $(N(CH_3)_4)_2Cu_2Cl_6$ соответствует комплекс **P4b`**, представленный на Рис. 5.13. В отличие от плоской структуры фрагмента Cu1-Cl1-Cu2-Cl2 в комплексе $(N(CH_3)_4)_2[Cu_2Cl_6]$, включающего атомы меди и мостиковые атомы хлора, аналогичный фрагмент в комплексе **P4b`** неплоский, при этом отклонение от плоской геометрии составляет около 27° . Продукту отрыва мостикового атома хлора соответствует комплекс **P5b`** (Рис. 5.13). Анализ устойчивости этих комплексов показал, что комплекс **P4b`** через барьер около 2.8 ккал/моль (**TS4b`**) превращается в **P5b`**, который в свою очередь практически самопроизвольно (барьер меньше 1 ккал/моль, **TS5b`**) распадается на хлоридный комплекс Cu(I) $N(CH_3)_4CuCl_2$ и хлоридный комплекс Cu(II) $N(CH_3)_4CuCl_3$ (Рис. 5.14). Однако кулоновское отталкивание отрицательно заряженных фрагментов $CuCl_2^-$ и $CuCl_3^-$ компенсируется аксиальным расположением противоионов, поэтому комплексы $N(CH_3)_4CuCl_2$ и $N(CH_3)_4CuCl_3$ образуют слабый комплекс **P6b`**, который и будет являться конечным продуктом процессов отщепления атомов хлора от $(N(CH_3)_4)_2[Cu_2Cl_6]$.

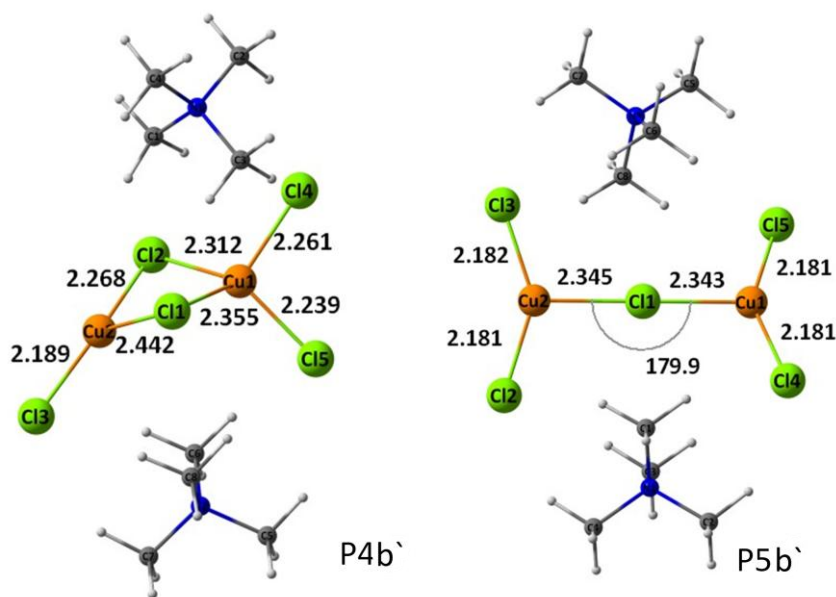


Рисунок 5.13. Оптимизированные структуры гетеровалентных хлоридных комплексов меди(II) - продуктов отщепления хлора от $(N(CH_3)_4)_2[Cu_2Cl_6]$.

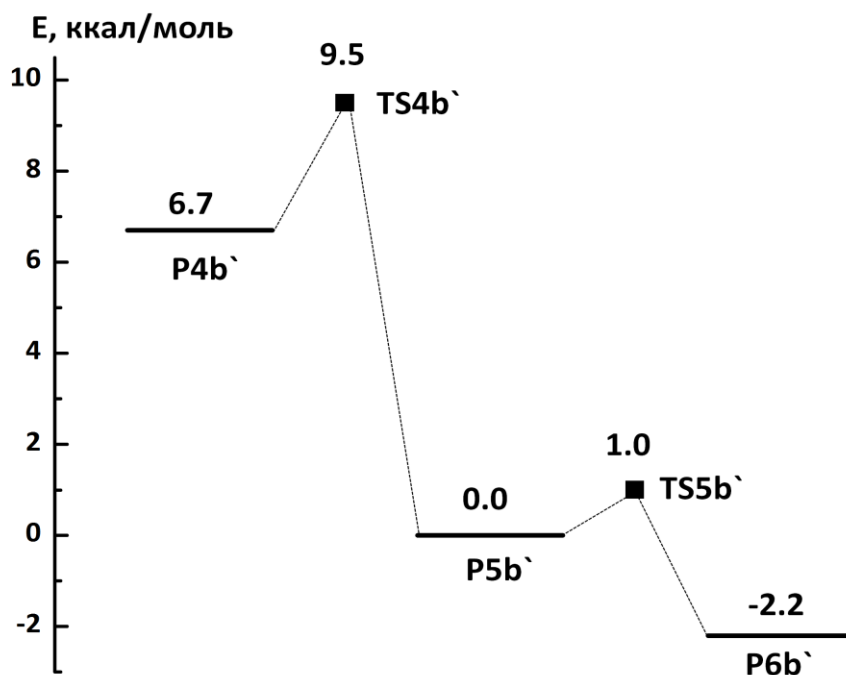


Рисунок 5.14. Строение ППЭ в системе гетеровалентных комплексов $(N(CH_3)_2)_4[Cu_2Cl_5]$.

Гетеровалентные анионные хлорокомплексы меди $Cu_2Cl_5^{2-}$ имеют структуры, представленные на Рис. 5.16. Комплекс **P4b** соответствует продукту отщепления концевго атома Cl от $[Cu_2Cl_6]^{2-}$, комплекс **P5b** – продукту отщепления мостикового атома Cl от $[Cu_2Cl_6]^{2-}$. Геометрическая конфигурация комплекса **P4b** отличается от структуры аналогичного комплекса с противоионами **P4b`**: в случае заряженной структуры фрагмент, содержащий атомы меди и мостиковые атомы хлора, плоский. Геометрия комплекса **P5b** качественно близка к структуре аниона $Cu_2Cl_5^{2-}$ в комплексе с противоионами. Анализ ППЭ системы $Cu_2Cl_5^{2-}$ показал, что оба гетеровалентных комплекса **P4b** и **P5b** могут практически безбарьерно распадаться на комплексы $CuCl_2^-$ и $CuCl_3^-$ без образования слабого межмолекулярного комплекса с энергетическим эффектом более 50 ккал/моль (Рис. 5.15).

В Табл. 5.3. представлены значения зарядов на атомах Cu в гетеровалентных комплексах, содержащих анион $Cu_2Cl_5^{2-}$, рассчитанные по методу NBO. В случае комплексов **P4b`** и **P4b**, продуктов отрыва концевго атома хлора от $(N(CH_3)_2)_4[Cu_2Cl_6]$ и $Cu_2Cl_6^{2-}$, значения зарядов на атомах Cu1 существенно выше, чем на Cu2, и близки к значениям зарядов на атомах Cu в исходных комплексах. Таким

образом, при отрыве концевго атома хлора происходит восстановление только одного атома Cu, и образуются комплексы, в которых два атома меди имеют различную степень окисления (I, II). В случае комплексов **P5b`** и **P5b** (продуктов отрыва мостикового атома хлора) наблюдается симметричное распределение натуральных зарядов. Другими словами, при отрыве мостикового хлора образуется комплекс со смешанной валентностью. На Рис. 5.16 также представлено распределение спиновой плотности в комплексах **P4b** и **P5b**, которое аналогично распределению зарядов в комплексах **P4b`** и **P5b`** соответственно.

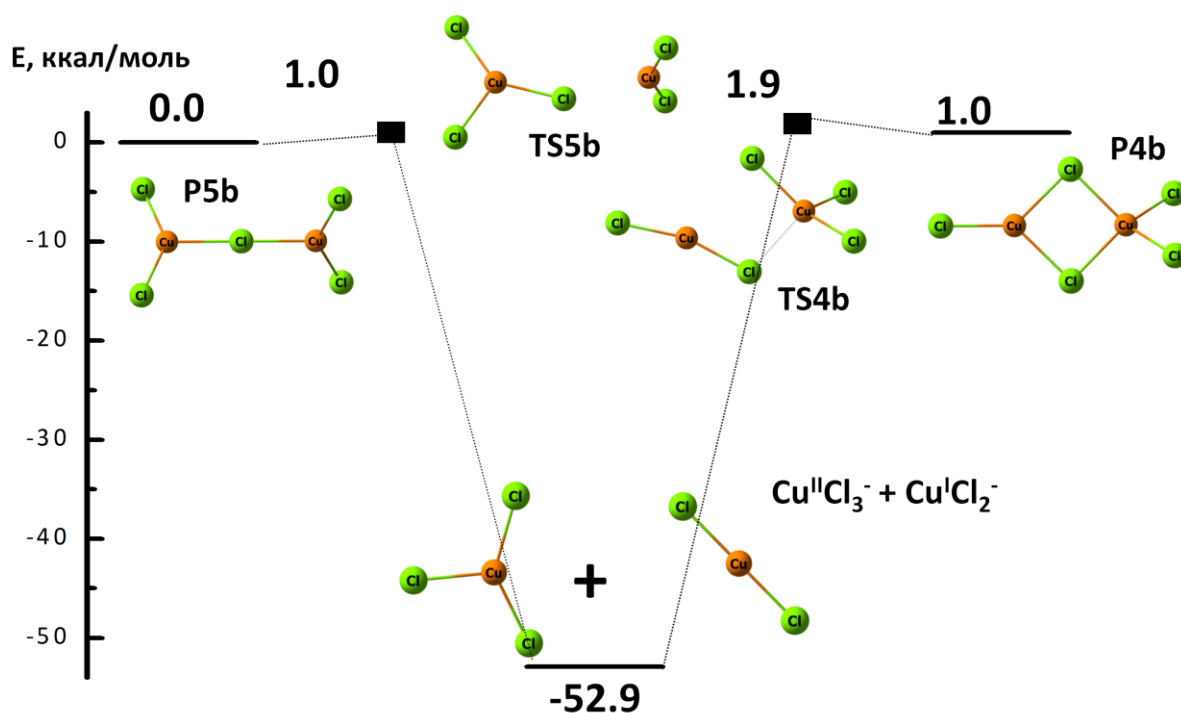


Рисунок 5.16. Структура ППЭ в системе гетеровалентных комплексов $\text{Cu}_2\text{Cl}_5^{2-}$.

Таким образом, конечными продуктами отрыва как мостикового, так и концевго атома хлора от биядерных хлорокупратов алкильными радикалами является смесь хлоридных комплексов Cu(I) и Cu(II) и алкилгалогенид. Образующиеся гетеровалентные хлорокупраты с общей формулой анионного фрагмента $\text{Cu}_2\text{Cl}_5^{2-}$ являются нестабильными и практически самопроизвольно распадаются на смесь хлорокомплексов Cu(I) и Cu(II).

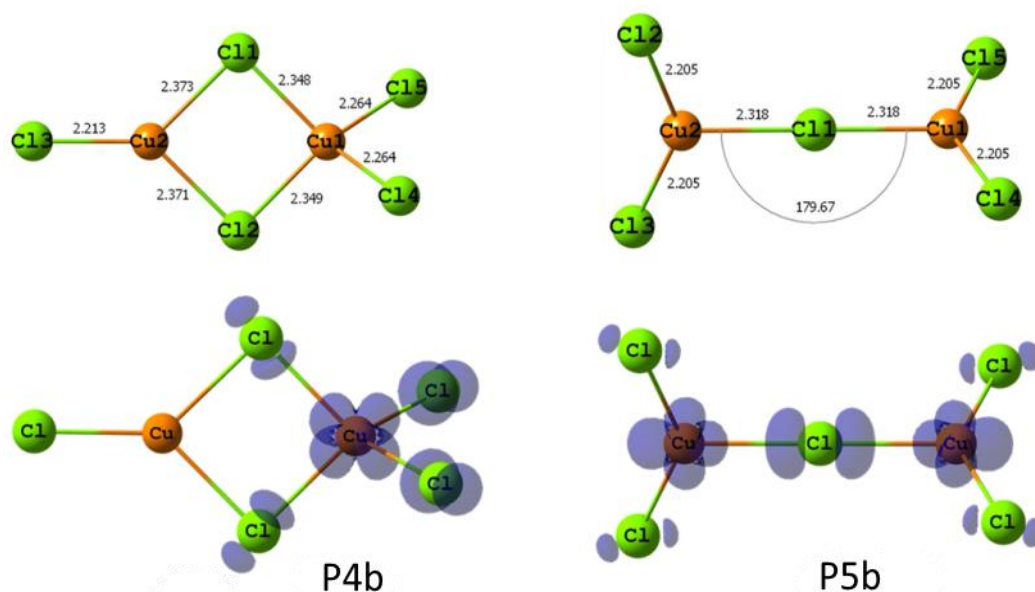


Рисунок 5.15. Оптимизированные структуры гетеровалентных хлоридных комплексов меди(II) - продуктов отщепления хлора от $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$, а также распределение спиновой плотности в этих комплексах.

Таблица 5.3. Относительные значения натуральных зарядов на атомах Cu в гетеровалентных комплексах, содержащих анион $\text{Cu}_2\text{Cl}_5^{2-}$, и в комплексах, содержащих $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$

	$\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$	P4b	P5b	$(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{CuCl}_6]$	P4b`	P5b`
Cu1	1.15	1.14	0.91	1.14	1.09	0.92
Cu2	1.15	0.67	0.91	1.21	0.67	0.92

5.4 Электронное строение хлороорганокупратов $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{CH}_3\text{Cl}_6]$ и $[\text{Cu}_2\text{CH}_3\text{Cl}_6]^{2-}$

Анализ натуральных связевых орбиталей хлороорганокупратов $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{CH}_3\text{Cl}_6]$ и $[\text{Cu}_2\text{CH}_3\text{Cl}_6]^{2-}$ показал существование ковалентной σ -связи Cu-C в этих комплексах в α ($s=+1/2$) и β ($s=-1/2$) электронных подсистемах (на Рис. 5.17 представлены связевые Cu-C орбитали в комплексе $[\text{Cu}_2\text{CH}_3\text{Cl}_6]^{2-}$, в случае $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{CH}_3\text{Cl}_6]$ связь Cu-C имеет аналогичное электронное распределение). Состав натуральных связевых Cu-C орбиталей представлен в Табл. 5.3. Основной вклад в гибридную орбиталь атома углерода, участвующую в образовании связи Cu-C, вносит $2p_z$ орбиталь, при этом строение гибридной орбитали атома C

практически не зависит от наличия противоиона. В случае гибридной орбитали атома меди $h(\text{Cu})$, которая участвует в образовании Cu-C связи, основной вклад вносит $3d_{z^2}$ орбиталь. Строение орбиталей Cu-C связи в α и β электронных подсистемах практически совпадает. Состав связевых Cu-C орбиталей комплексов **P3b'** и **P3b** схож со строением аналогичных связевых орбиталей в комплексах, являющихся аддуктами моноядерных хлорокупратов и алкильных радикалов $\text{CuCH}_3\text{Cl}_3^-$ и $\text{CuCH}_3\text{Cl}_4^{2-}$ (см. главу 4).

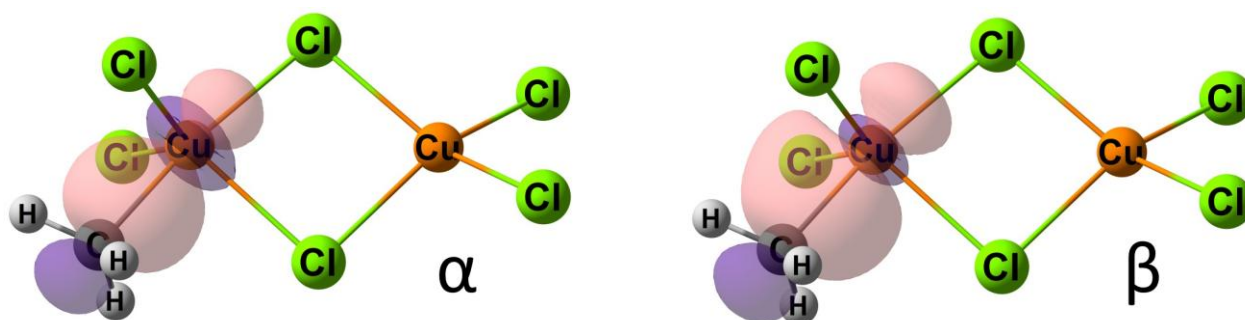


Рисунок 5.17. Cu-C натуральная связевая орбиталь в α - и β -подсистемах в комплексе $[\text{Cu}_2\text{CH}_3\text{Cl}_6]^{2-}$.

Таблица 5.3. Строение натуральных связевых орбиталей, соответствующих Cu-C-связям в комплексах **P3b'** и **P3b**.

Комплекс	α (заселенность)	β (заселенность)
$(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{CH}_3\text{Cl}_6]$ (P3b')	$0.56h(\text{C}) + 0.83h(\text{Cu})$ (0.998) $h(\text{C}) = sp^{7.7} = 0.34(2s) - 0.94(2p_z)$ $h(\text{Cu}) = sp^{0.15}d^{47.2} = 0.14(4s) -$ $-0.16(3d_{xy}) - 0.17(3d_{x^2-y^2}) +$ $+0.96(3d_{z^2})$	$0.57h(\text{C}) + 0.83h(\text{Cu})$ (0.998) $h(\text{C}) = sp^{7.7} = 0.34(2s) - 0.94(2p_z)$ $h(\text{Cu}) = sp^{0.14}d^{45.9} = 0.15(4s) -$ $-0.15(3d_{xy}) - 0.17(3d_{x^2-y^2}) + 0.96(3d_{z^2})$
$[\text{Cu}_2\text{CH}_3\text{Cl}_6]^{2-}$ (P3b)	$0.58h(\text{C}) + 0.81h(\text{Cu})$ (0.998) $h(\text{C}) = sp^{7.2} = 0.35(2s) - 0.93(2p_z)$ $h(\text{Cu}) = sp^{0.15}d^{49.3} = 0.14(4s) +$ $+0.14(3d_{x^2-y^2}) + 0.98(3d_{z^2})$	$0.59h(\text{C}) + 0.81h(\text{Cu})$ (0.998) $h(\text{C}) = sp^{7.1} = 0.35(2s) - 0.93(2p_z)$ $h(\text{Cu}) = sp^{0.15}d^{48} = 0.14(4s) +$ $0.13(3d_{x^2-y^2}) + 0.98(3d_{z^2})$

Необычным оказалось распределение зарядов в этих комплексах, а также его изменение на пути присоединения метильного радикала и последующего отщепления метилхлорида (реакция 5.2) [181]. В Табл. 5.4. приведены значения натуральных зарядов на некоторых атомах и атомных фрагментах в стационарных точках реакции 5.2. При присоединении алкильного радикала к атому меди в биядерных

хлорокомплексах наблюдается снижение натурального заряда на атоме меди и локализация небольшого положительного заряда на органическом фрагменте в биядерных хлороорганокупратах. Напротив, расчет показывает, что при образовании органокупратов в реакции алкильных радикалов с моноядерными хлоридными комплексами Cu(I) и Cu(II) наблюдали увеличение заряда на атоме меди, то есть окисление меди радикалом. На пути отщепления метилхлорида в переходных состояниях **TS3b`** и **TS3b** заряд на метильном фрагменте растет. При учете влияния среды – даже слабополярного хлорбензола, эта тенденция к локализации положительного заряда на органическом фрагменте проявляется еще больше.

Таблица 5.4. Значения натуральных зарядов на атомах меди и алкильном фрагменте в различных стационарных точках на ППЭ систем $(N(CH_3)_4)_2[CuCl_6] - CH_3^\bullet$ и $[CuCl_6]^{2-} - CH_3^\bullet$.

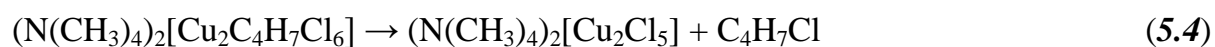
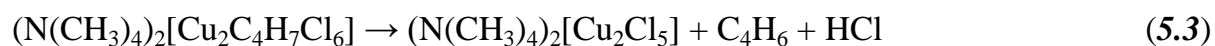
Комплекс		Cu1	Cu2	CH ₃
Без учета растворителя				
$(N(CH_3)_4)_2[CuCl_6] + CH_3^\bullet$		1.14	1.21	0.00
$(N(CH_3)_4)_2[Cu_2CH_3Cl_6]$	P3b`	1.12	1.01	0.05
$(N(CH_3)_4)_2[Cu_2CH_3Cl_6]$	TS3b`	1.13	0.87	0.16
$[CuCl_6]^{2-} + CH_3^\bullet$		1.15	1.15	0.00
$[Cu_2CH_3Cl_6]^{2-}$	P3b	1.17	1.07	-0.04
$[Cu_2CH_3Cl_6]^{2-}$	TS3b	1.15	0.87	0.05
С учетом растворителя (PCM, хлорбензол)				
$(N(CH_3)_4)_2[CuCl_6] + CH_3^\bullet$		1.16	1.21	0.00
$(N(CH_3)_4)_2[Cu_2CH_3Cl_6]$	P3b`	1.16	1.04	0.07
$(N(CH_3)_4)_2[Cu_2CH_3Cl_6]$	TS3b`	1.17	0.90	0.18
$[CuCl_6]^{2-} + CH_3^\bullet$		1.12	1.12	0.00
$[Cu_2CH_3Cl_6]^{2-}$	P3b	1.13	1.01	0.04
$[Cu_2CH_3Cl_6]^{2-}$	TS3b	1.14	0.83	0.17

Таким образом, расчеты в рамках теории функционала плотности для систем, включающих биядерные хлоридные комплексы Cu(II), показали, что помимо пути одностадийного переноса атома хлора может быть реализован *ступенчатый*

механизм, который протекает с образованием биядерных органокупратов, содержащих катионоподобный органический фрагмент $R^{\delta+}$. Такие интермедиаты могут претерпевать процессы отщепления алкилгалогенида с восстановлением меди и окислением органического фрагмента, что не противоречит механизму, ранее предложенному Коши (см. раздел 1.2.2) для комплексов меди с кислородсодержащими лигандами. В случае простейшего метильного радикала конечные продукты реакции не зависят от механизма: в обоих случаях образуется смесь комплексов Cu(I) и Cu(II), а также метилхлорид. Другой путь превращения промежуточных органокупратов, согласно схеме Коши, может реализовываться в случае более сложных органических радикалов. Этот путь включает окислительное элиминирование, которое приводит к образованию соединений с кратной связью. Для поиска такого пути в системах биядерных хлоридных комплексов Cu(II) и радикалов мы провели анализ ППЭ в системе $(N(CH_3)_4)_2[Cu_2Cl_6] - C_4H_7^{\cdot}$, где $C_4H_7^{\cdot}$ – циклобутильный радикал.

5.5 Моделирование ППЭ в системе $(N(CH_3)_4)_2[Cu_2Cl_6] - C_4H_7^{\cdot}$

В системе $(N(CH_3)_4)_2[Cu_2Cl_6] - C_4H_7^{\cdot}$ также был найден путь самопроизвольного образования органокупрата прямым присоединением радикала к атому меди со структурой, представленной на Рис. 5.18. Длина связи Cu-C в комплексе $(N(CH_3)_4)_2[Cu_2C_4H_7Cl_6]$ (**P1c'**) составила 2.003, что близко к значениям связи Cu-C в других биядерных органокупратах, чьи геометрии были рассчитаны ранее (см. раздел 5.2). Анализ ППЭ вблизи стационарной точки этого комплекса показал наличие двух переходных состояний, отвечающих следующим реакциям [182]:



Реакция (5.3) в обозначениях, введенными Коши в работах по реакциям комплексов меди с радикалами, соответствует процессу окислительного элиминирования

относительно органического фрагмента органокупрата, а реакция (5.4) – процессу окислительного замещения. Структуры переходных состояний, отвечающих этим реакциям, представлены на Рис. 5.19, строение ППЭ – на Рис. 5.18. Переходное состояние **TS1c'** отвечает процессу 5.3, энергия активации этого процесса составила 12.5 ккал/моль. При движении по пути реакции 5.3 происходит разрыв связи Cu-C (межъядерное расстояние Cu-C в **TS1c'** составляет 2.887 Å), сопровождающийся сближением подвижного атома водорода циклобутильного фрагмента и атома хлора. Расстояния H – Cl и C – H в **TS1c'** (рассматривается тот атом водорода, который отщепляется от циклобутильного фрагмента) составили 1.812 и 1.210 Å соответственно. Стационарной точкой, отвечающей продуктам реакции (5.3), является слабый межмолекулярный комплекс **P2c'** между гетеровалентным комплексом $(N(CH_3)_4)_2[Cu_2Cl_5]$ (**P4b'**), циклобутеном C_4H_6 и хлороводородом HCl.

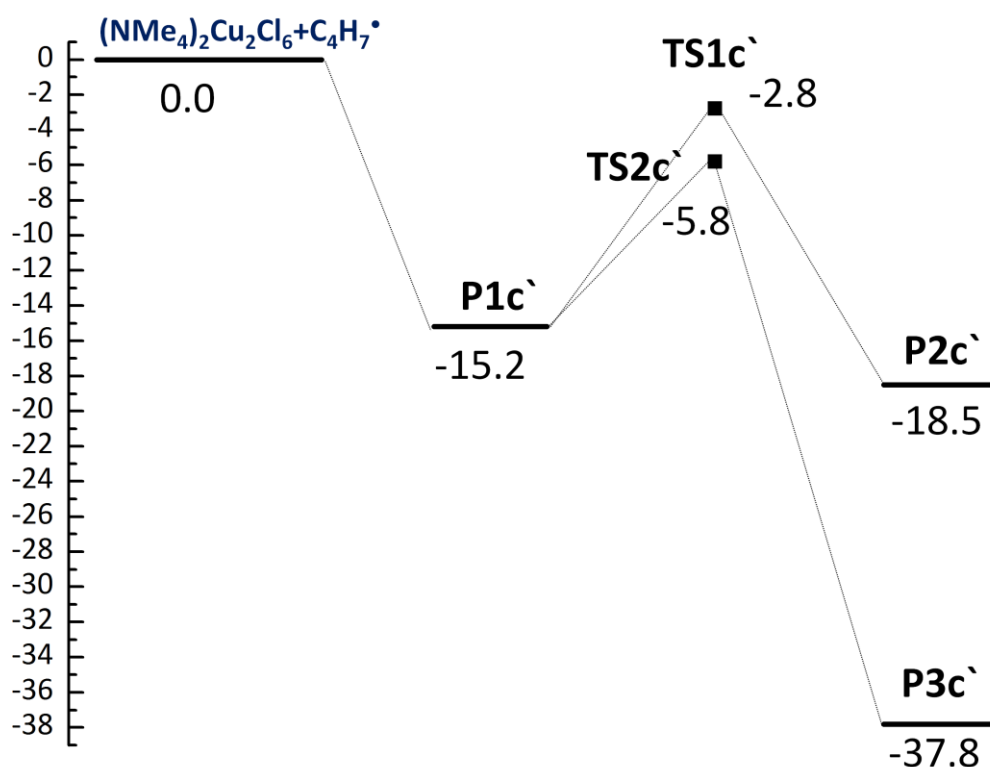


Рисунок 5.18. Строение ППЭ в системе $(N(CH_3)_4)_2[Cu_2Cl_6] - CH_3$.

Реакция 5.4 аналогична процессам, найденным в системах других органокупратов $(N(CH_3)_4)_2[Cu_2CH_3Cl_6]$, $CuCH_3Cl_4^{2-}$ (см. разделы 4, 5.2). Энергия активации этого процесса, протекающего через переходное состояние **TS2c'**,

составила 9.5 ккал/моль. Таким образом, при реализации ступенчатого механизма в системах биядерных хлорокупратах в реакциях с радикалами, содержащими подвижные атомы водорода, конечными продуктами превращения могут быть и алкилгалогениды, и алкены. При этом энергии активации этих процессов отличаются не более чем на 3 ккал/моль.

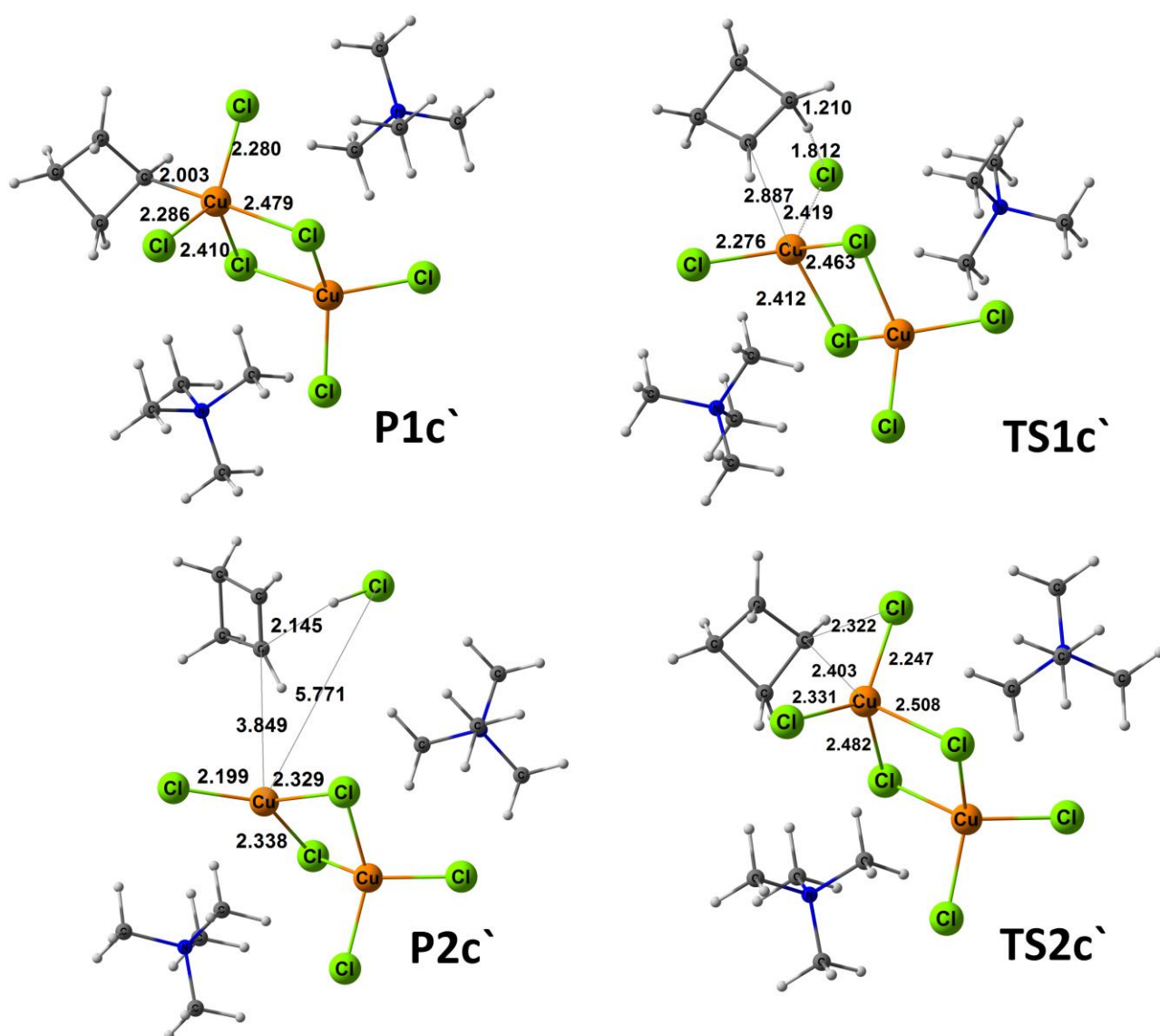


Рисунок 5.19. Геометрическая структура стационарных точек на ППЭ в системе $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6] - \text{CH}_3^\bullet$.

Поиск пути окислительного элиминирования в анионной системе $\text{Cu}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_6^{2-}$, который также может самопроизвольно образовываться в системе $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-} - \text{C}_4\text{H}_7^\bullet$, приводит к отщеплению одного из анионов хлора с образованием комплекса $\text{Cu}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_5^-$. По-видимому, в случае нейтральных систем противоион не позволяет

аниону хлора «покинуть» ближайшую координационную сферу иона меди, что приводит к возможности моделирования пути окислительного элиминирования. Таким образом, для моделирования различных путей превращения биядерных хлороорганокупратов необходимо рассматривать более близкие к реальным объектам системы, то есть учитывать влияние противоионов на геометрическую структуру и строение ППЭ в системах, включающих фрагмент $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$.

Распределение зарядов в стационарных точках ППЭ реакций 5.3 и 5.4 представлено в Табл. 5.5. Как и в случае систем, включающих комплексы с фрагментом $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$ и метильный радикал, на алкильном фрагменте в органокупрате **P1c`** локализуется положительный заряд, при этом на пути отрыва алкилгалогенида величина этого заряда растет. На пути реакции 5.3, то есть процесса отщепления HCl с образованием циклобутена, тенденция к локализации положительного заряда проявляется сильнее: в переходном состоянии **TS1c`** значение заряда на циклобутильном фрагменте достигает 0.54 (0.60 с учетом влияния слабополярного растворителя), что выше значения заряда на органическом фрагменте в переходном состоянии **TS2c`**, отвечающем синхронному отрыву алкилгалогенида.

Таблица 5.5. Значения натуральных зарядов на атомах меди и алкильном фрагменте в различных стационарных точках на ППЭ системы $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]-\text{C}_4\text{H}_7^\bullet$

Комплекс		Cu1	Cu2	C ₄ H ₇
Без учета растворителя				
$(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6] + \text{C}_4\text{H}_7^\bullet$		1.14	1.21	0.00
$(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_6]$	P1c`	1.12	0.99	0.18
$(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_6]$	TS1c`	1.13	0.74	0.54
$(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_6]$	TS2c`	1.13	0.80	0.34
С учетом растворителя (PCM, хлорбензол)				
$(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6] + \text{C}_4\text{H}_7^\bullet$		1.16	1.21	0.00
$(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_6]$	P1c`	1.13	0.98	0.22
$(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_6]$	TS1c`	1.14	0.72	0.60
$(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Cu}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_6]$	TS2c`	1.14	0.78	0.38

Таким образом, в случае моноядерных хлоридных комплексов Cu(II) возможен лишь один путь взаимодействия с алкильными радикалами – одностадийный путь переноса лиганда, приводящий к образованию алкилгалогенидов и восстановлению меди. Этот процесс протекает с низкими энергиями активации и, следовательно, должен иметь высокие константы скорости, что не противоречит экспериментальным данным. В системах биядерных хлоридных комплексов Cu(II) возможны два конкурирующих пути реакции при взаимодействии с радикалами: перенос лиганда и образование органокупратов. Энергии активации первого процесса сопоставимы с энергиями активации процессов переноса атома хлора в системах моноядерные хлорокомплексы Cu(II) – алкильные радикалы, однако второй процесс, включающий реакцию присоединения радикала по атому меди, протекает самопроизвольно. При этом процессы превращения органокупратов протекают через большие энергетические барьеры, чем необходимо для возвращения системы в исходное состояние изолированных продуктов $Cu_2Cl_6^{2-} - R^{\bullet}$. То есть, низкая реакционная способность биядерных хлорокомплексов Cu(II) в системах с радикалами может быть связана с тем, что в реакционной системе существует равновесие между изолированными частицами и биядерными хлороорганокупратами, которые, в свою очередь, могут давать различные продукты реакции, но с низкими скоростями.

Полученные нами в ходе расчетов комплексы – биядерные хлороорганокупраты по электронному строению и реакционной способности схожи с интермедиатами реакции между комплексами Cu(II) с кислородсодержащими лигандами и алкильными радикалами, предложенными в работах Коши. Согласно его предположениям, образование таких интермедиатов протекает с окислением радикала и локализацией положительного заряда на органическом фрагменте в органокупрате. При этом авторы [117] предполагали несколько возможных путей превращения органокупратов, приводящих к образованию различных органических продуктов: алкенов или алкилпроизводных, образованных синхронным отщеплением алкильного фрагмента и лиганда от органокупрата. В действительности, согласно нашим расчетам, в системах биядерных хлоридных комплексов Cu(II) и алкильных радикалов могут протекать аналогичные процессы. При присоединении алкильного радикала к одному из атомов меди фрагмента $Cu_2Cl_6^{2-}$ заряд на этом атоме уменьшается, то есть происходит восстановление Cu(II), а на органическом

фрагменте локализуется положительный заряд, который увеличивается при дальнейшем движении по ППЭ реакций, приводящих к образованию алкена или алкилгалогенида. Для подтверждения согласованности полученной нами схемы с результатами Коши мы проводили моделирование ППЭ в тех же системах, что и рассматривались в его работах, включающих ацетатные комплексы Cu(II) и алкильные радикалы.

6. Реакции ацетатных комплексов Cu(II) с радикалами: квантово-химическое моделирование

6.1. Моделирование ППЭ в системе $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{CH}_3^\bullet$

Взаимодействие между комплексами меди с кислородсодержащими лигандами и алкильными радикалами, как правило, протекает по ступенчатому механизму с образованием различных органических продуктов, например, алкенов и алкилзамещенных соединений. В системе $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{CH}_3^\bullet$ необходимо рассматривать по крайней мере два направления атаки метильного радикала: перенос лиганда при ориентации радикала по одному из атомов кислорода карбоксильной группы и образование органокупратов прямым присоединением радикала по атому меди. Атаку радикала по атому меди в наших расчетах осуществляли перпендикулярно плоскости комплекса, а атаку по карбоксильной группе – в плоскости комплекса. Моделирование ППЭ (UPBE0/def2-tzvp, метод нарушенной симметрии) показало существование химических реакций по обоим направлениям атаки CH_3^\bullet . Мы также проводили поиск путей реакции при атаке радикала по атому кислорода карбоксильной группы перпендикулярно плоскости комплекса. Однако в этом случае радикал ориентируется по атому меди с образованием соответствующих продуктов.

Рассчитанная геометрическая конфигурация комплекса $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ представлена на Рис. 6.1. Комплекс имеет плоскую структуру с симметрией C_{2h} . Расстояния Cu-O составили 1.972-1.973 Å, что близко к экспериментальным значениям расстояний C-O в растворах карбоксилатов Cu(II) (см. раздел 1.1.3). Учет влияния полярного растворителя в рамках континуальной модели ($\epsilon=81$) практически не влияет на рассчитанную геометрическую структуру комплекса, значения длин связей Cu-O в $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ при этом несколько меньше и составили 1.969-1.972 Å.

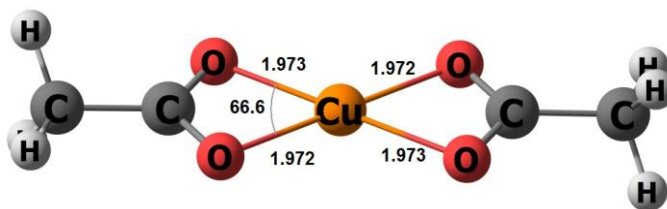


Рисунок 6.1. Оптимизированная структура комплекса $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

ППЭ системы $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{CH}_3^\bullet$ представлена на Рис. 6.2, геометрические структуры стационарных точек - на Рис. 6.3. Были найдены два пути на данной ППЭ, соответствующие двум химическим реакциям [182,183]:



Реакция **6.1** представляет собой процесс, аналогичный процессу переноса лиганда для хлоридных комплексов $\text{Cu}(\text{II})$; ему соответствуют стационарные точки **C2d**, **TS2d**, **P2d**. При приближении радикала к одному из атомов кислорода карбоксильной группы комплекса $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ образуется предреакционный комплекс **C2d**, в котором расстояние C-O составляет 3.63 Å. Комплекс **C2d** через барьер 13.6 ккал/моль (**TS2d**) превращается в комплекс $\text{Cu}(\text{I})$, в координационную сферу которого входят карбоксильная группа и молекула метилацетата, образованного присоединением CH_3 к карбоксильной группе (Рис. 6.3). При этом в первую координационную сферу атома меди входят только два атома кислорода от разных лигандов ($r(\text{Cu}-\text{O})$ составляют 1.863 и 1.909 Å), расстояние до двух других атомов кислорода существенно больше (2.641 и 2.936 Å).

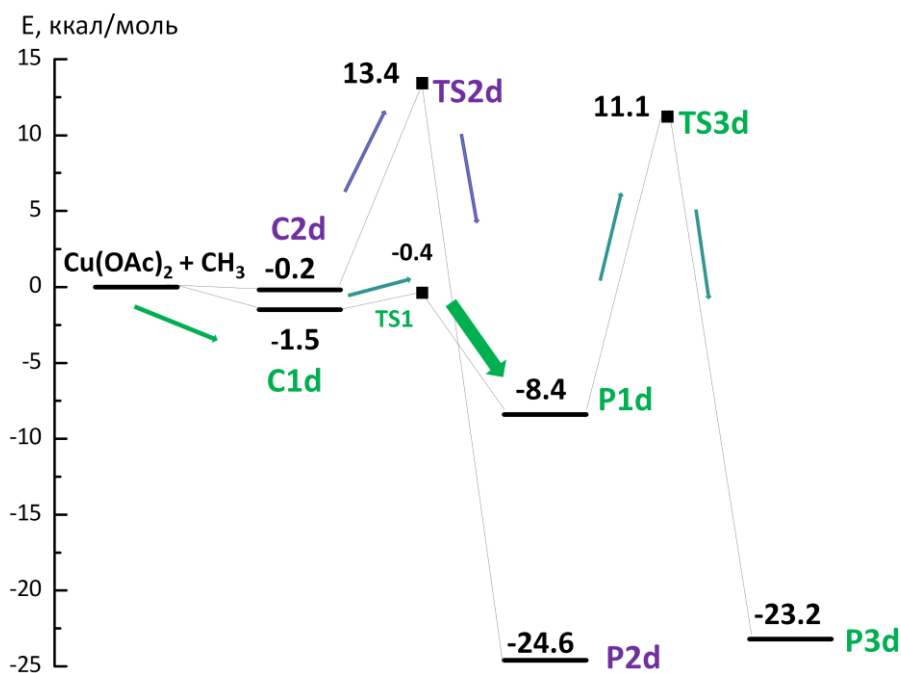


Рисунок 6.2. Строение ППЭ в системе $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{CH}_3^\bullet$.

Реакция 6.2 включает образование предреакционного комплекса **C1d** с метильным радикалом, ориентированным по атому меди; расстояние C-Cu в **C1d** составляет 2.601 Å. Из **C1d** через барьер 1.1 ккал/моль (**TS1d**) система может переходить в органокупрат $\text{CuCH}_3(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (**P1d**), при образовании которого метильный радикал вытесняет один из атомов кислорода из плоскости комплекса $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Длина связи Cu-C в структуре **P1d** составила 1.905 Å, что близко к значениям Cu-C в различных органических комплексах меди, в том числе и в хлороорганокупратах. Комплекс **P1d** через энергетический барьер 19.5 ккал/моль (**TS4d**) образует комплекс **P3d**, схожий по структуре с комплексом **P2d**, в котором одним из лигандов является метилацетат. Однако в отличие от **P2d** в комплексе **P3d** метилацетат координирован по атому меди другим атомом кислорода.

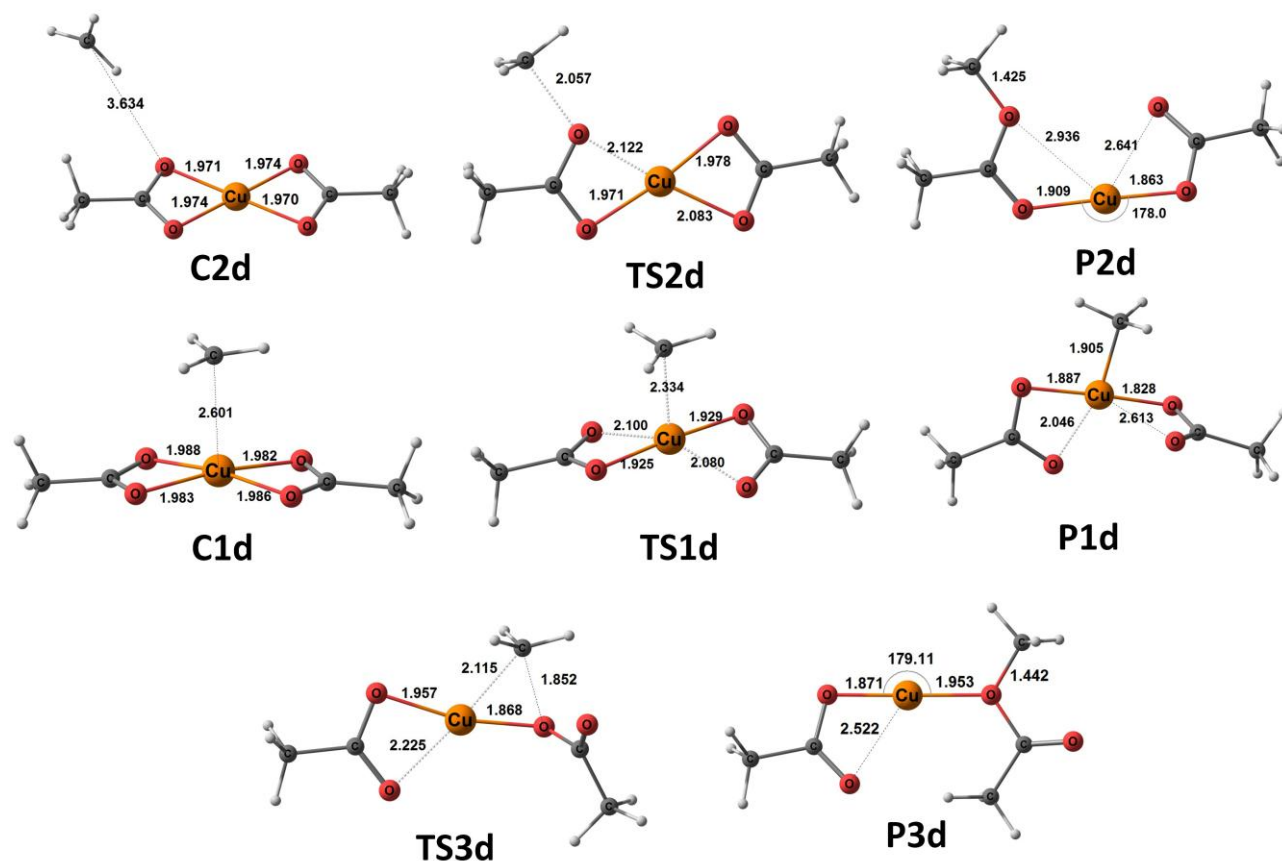


Рисунок 6.3. Геометрическая структура стационарных точек на ППЭ системы $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{CH}_3^\cdot$.

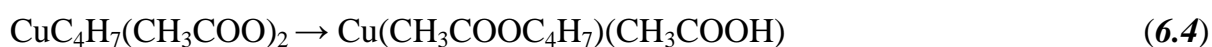
Кроме того, был проведен расчет энергетики ППЭ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{CH}_3^\cdot$ с учетом среды с использованием континуальной модели РСМ с водой в качестве

растворителя. Полученные значения энергий активации процессов **6.1** и **6.2** отличаются от значений энергий активации в газовой фазе не более чем на 1-2 ккал/моль, и не приводят к качественному изменению строения ППЭ.

Таким образом, структура ППЭ системы $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{CH}_3^\bullet$ качественно схожа с ППЭ систем, включающих биядерные хлоридные комплексы $\text{Cu}(\text{II})$ и алкильные радикалы. Здесь также можно наблюдать две конкурирующие реакции – перенос лиганда и образование органокупратов, которые впоследствии дают продукты той же природы, что и путь переноса лиганда. Рассмотрим, возможны ли пути окислительного элиминирования в системах ацетатов меди с радикалами, способными к образованию кратных С-С связей, на примере системы $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{C}_4\text{H}_7^\bullet$.

6.2. Моделирование ППЭ в системе $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{C}_4\text{H}_7^\bullet$

По аналогии с системой $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{CuCl}_6] - \text{C}_4\text{H}_7^\bullet$ был проведен поиск путей окислительного элиминирования и окислительного замещения комплекса $\text{CuC}_4\text{H}_7(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Рассчитанная геометрическая структура этого комплекса (**P1e**), представленная на Рис. 6.4, аналогична структуре комплекса $\text{CuCH}_3(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (см. раздел 6.1, Рис. 6.3). Анализ ППЭ около точки **P1e** показал наличие двух переходных состояний **TS1e** и **TS2e** (Рис. 6.4, 6.5), которые соответствуют реакциям **(6.3)** и **(6.4)**:



Эти реакции аналогичны процессам **5.3** и **5.4**, которые были найдены в случае биядерных хлоридных комплексов $\text{Cu}(\text{II})$. Продуктом процесса **6.3** является слабый комплекс **P2e** между циклобутеном и комплексом $\text{Cu}(\text{I})$, лигандами которого являются молекула уксусной кислоты и ацетат-анион, координированные по меди одним из атомов кислорода карбоксильных групп (Рис. 6.4). Энергия активации этого процесса составила 19 ккал/моль. Энергия активации процесса **6.4**, при котором органический фрагмент в органокупрате мигрирует к лиганду, равна 17.5 ккал/моль. Продукт реакции **6.4** аналогичен продукту процесса **6.2** в системе $\text{CuCH}_3(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Учет растворителя ($\epsilon=81$) в рамках метода РСМ дает значения энергий активации реакций **6.3** и **6.4** равные 16.8 и 16.1 ккал/моль соответственно, что приблизительно на 1.5-2 ккал/моль ниже, чем при расчете реакционной системы комплекса $\text{CuC}_4\text{H}_7(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в газовой фазе.

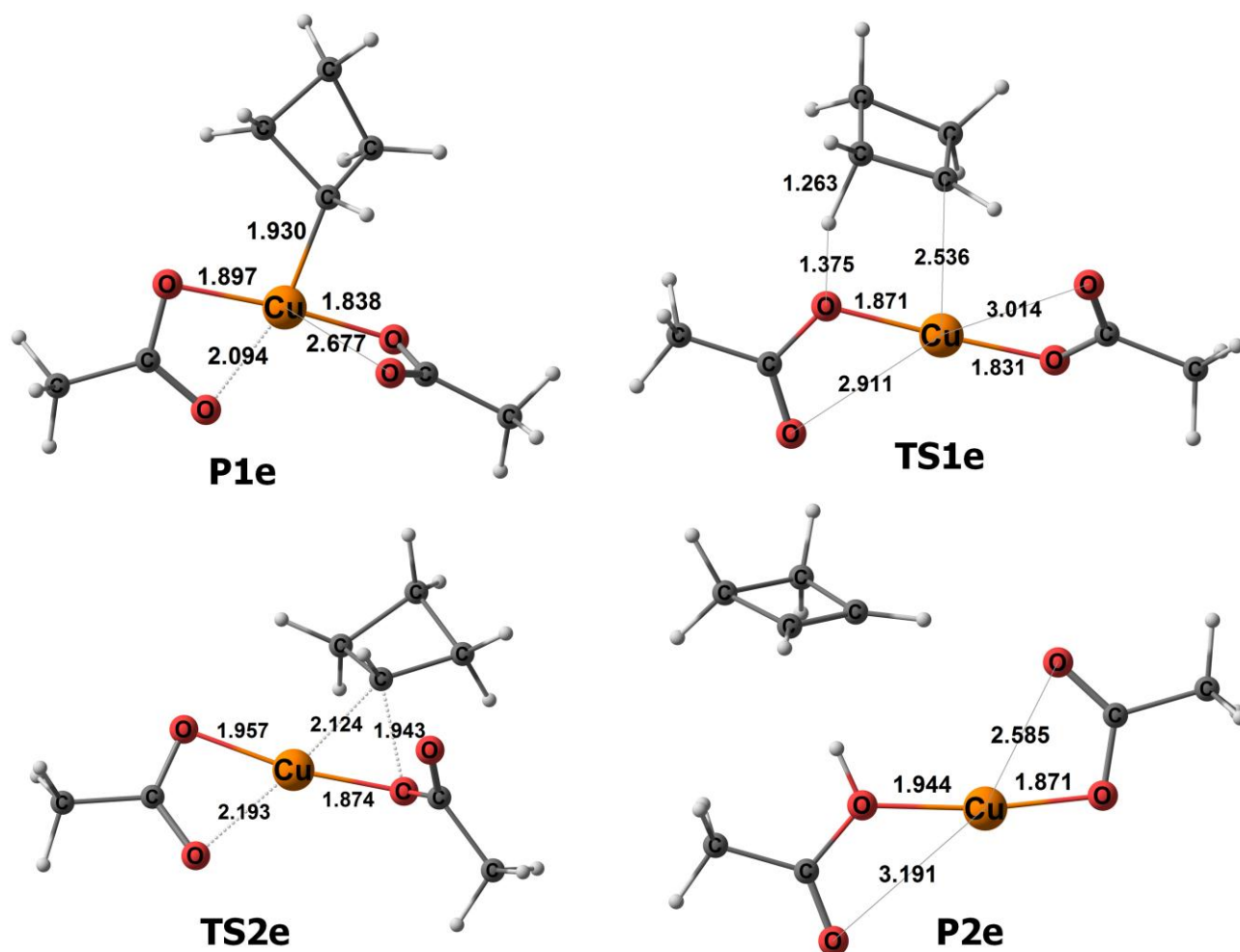


Рисунок 6.4. Геометрическая структура стационарных точек на ППЭ системы $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{C}_4\text{H}_7^\cdot$.

Таким образом, энергетические барьеры реакций окислительного элиминирования (6.3) и окислительного замещения (6.4) отличаются не более чем на 1.5 ккал/моль, а при расчете с учетом влияния растворителя не более чем на 0.7 ккал/моль. Это указывает на то, что продуктами реакций между комплексами меди с кислородсодержащими лигандами и алкильными радикалами будет смесь различных органических веществ, в том числе алкенов и сложных эфиров, которые будут образовываться приблизительно в равном количестве. Действительно, в

работах Коши [117] на примере систем ацетатов меди и различных алкильных радикалов наблюдали именно такой состав продуктов реакций. Для подтверждения механизма, предложенного в этих работах, следует провести анализ электронного строения стационарных точек на ППЭ систем, включающих ацетаты меди и радикалы.

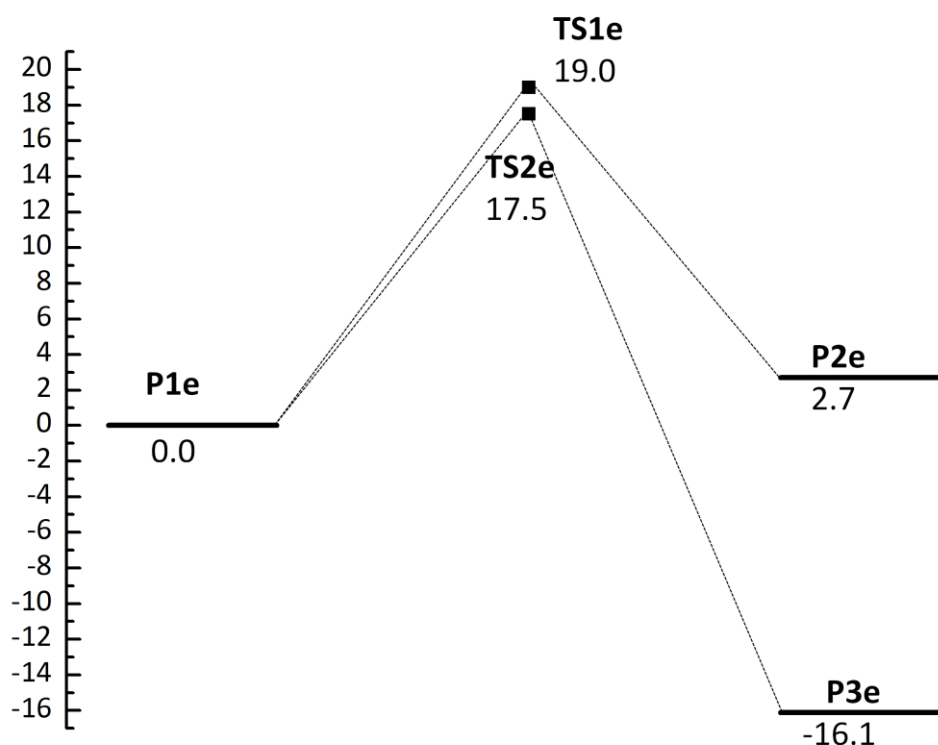


Рисунок 6.5. Строение ППЭ системы $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{C}_4\text{H}_7^\cdot$.

6.3. Электронное строение стационарных точек на ППЭ систем $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{CH}_3^\cdot$ и $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{C}_4\text{H}_7^\cdot$

Анализ натуральных связевых орбиталей показал существование ковалентной Cu-C σ -связи в комплексах **P1d** и **P1e**, образованных ацетатом меди и алкильными радикалами. Состав натуральных орбиталей, образующих связи Cu-C в этих комплексах представлен в Табл. 6.1, распределение электронной плотности этих орбиталей на Рис. 6.6. Сравнивая данные Табл. 6.1 и 5.3, можно заметить, что в образовании Cu-C связи аддуктов комплексов Cu(II) и алкильных радикалов

участвуют одни и те же атомные орбитали меди в независимости от природы лиганда, во всех случаях основной вклад от атома меди вносит $3d_{z^2}$ -орбиталь.

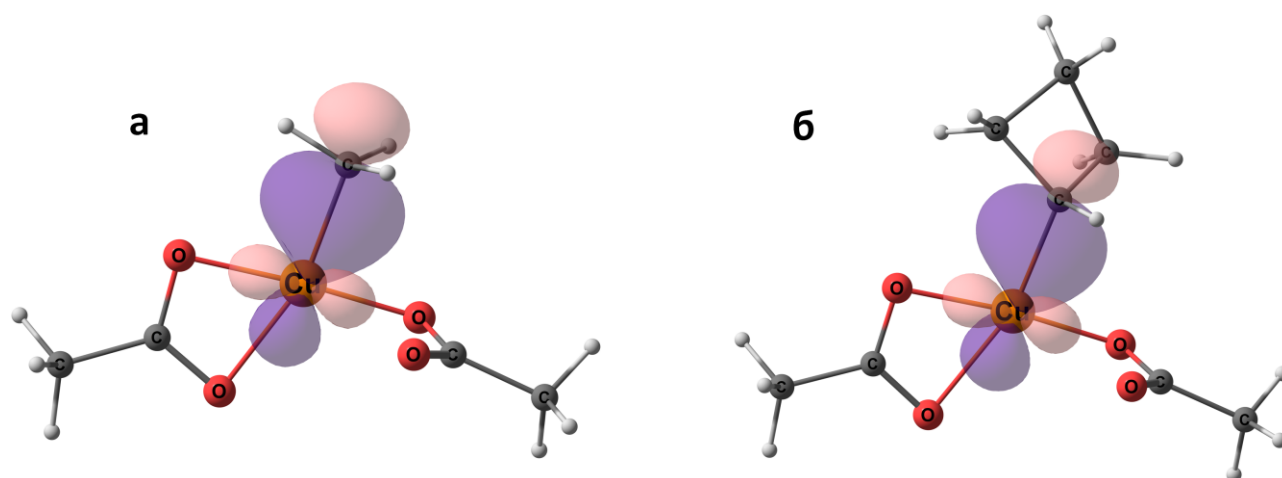


Рисунок 6.6. Cu-C натуральная связевая орбиталь в комплексах $\text{CuCH}_3(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (а) и $\text{CuC}_4\text{H}_7(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (б).

Таблица 6.1. Состав натуральных связевых орбиталей, соответствующих Cu-C-связям в комплексах **P1d** и **P1e**

Комплекс		орбиталь (заселенность)
$\text{CuCH}_3(\text{CH}_3\text{COO})_2$	P1d	$0.62h(\text{C}) + 0.79h(\text{Cu})$ (1.992) $h(\text{C}) = sp^{8.0} = 0.33(2s) + 0.94(2pz)$ $h(\text{Cu}) = sd^{15.5} = 0.25(4s) - 0.47(3d_{x^2-y^2}) + 0.85(3d_{z^2})$
$\text{CuC}_4\text{H}_7(\text{CH}_3\text{COO})_2$	P1e	$0.59h(\text{C}) + 0.81h(\text{Cu})$ (1.978) $h(\text{C}) = sp^{9.7} = 0.30(2s) - 0.94(2pz)$ $h(\text{Cu}) = sd^{18.5} = 0.23(4s) - 0.46(3d_{x^2-y^2}) + 0.86(3d_{z^2})$

Значения натуральных зарядов в некоторых стационарных точках ППЭ систем ацетатов меди и алкильных радикалов приведены в Табл. 6.2. В этих системах наблюдали ту же тенденцию, что и в системах биядерные хлорокомплексы $\text{Cu}(\text{II})$ – алкильные радикалы: локализацию положительного заряда на алкильном фрагменте при присоединении радикала к атому меди и увеличение заряда на этом фрагменте вдоль путей реакций **6.3** и **6.4**, соответствующих реакциям элиминирования и замещения [182,183].

Таблица 6.2. Значения натуральных зарядов на атомах меди и алкильном фрагменте в различных стационарных точках на ППЭ систем $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{CH}_3^\bullet$ и $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{C}_4\text{H}_7^\bullet$

Комплекс		Cu	R
Без учета растворителя			
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{R}^\bullet$		1.33	0.00
$\text{CuCH}_3(\text{CH}_3\text{COO})_2$	P1d	1.25	-0.02
$\text{CuCH}_3(\text{CH}_3\text{COO})_2$	TS2d	0.99	0.21
$\text{CuC}_4\text{H}_7(\text{CH}_3\text{COO})_2$	P1e	1.21	0.11
$\text{CuC}_4\text{H}_7(\text{CH}_3\text{COO})_2$	TS1e	0.89	0.54
$\text{CuC}_4\text{H}_7(\text{CH}_3\text{COO})_2$	TS2e	0.98	0.30
С учетом влияния растворителя (PCM)			
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{R}^\bullet$		1.37	0.00
$\text{CuCH}_3(\text{CH}_3\text{COO})_2$	P1d	1.25	0.01
$\text{CuCH}_3(\text{CH}_3\text{COO})_2$	TS2d	0.99	0.25
$\text{CuC}_4\text{H}_7(\text{CH}_3\text{COO})_2$	P1e	1.20	0.19
$\text{CuC}_4\text{H}_7(\text{CH}_3\text{COO})_2$	TS1e	0.87	0.59
$\text{CuC}_4\text{H}_7(\text{CH}_3\text{COO})_2$	TS2e	0.94	0.42

Таким образом, природа лигандов наряду с нуклеарностью комплексов меди является еще одним фактором, влияющим на структуру ППЭ реакций с радикалами. Проведенные нами расчеты подтверждают предложенный ранее механизм взаимодействия комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ с радикалами, который согласно расчетам может быть реализован для комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ с кислородсодержащими лигандами, а также биядерных хлорокупратов. В этих системах могут реализовываться два конкурирующих механизма: перенос лиганда и ступенчатый механизм. Первый процесс включает одностадийный перенос лиганда от комплекса меди к радикалу, сопровождающийся восстановлением $\text{Cu}(\text{II})$. Второй механизм включает стадию практически безбарьерного образования медьорганического интермедиата, сопровождающегося восстановлением меди и окислением органического фрагмента, на что указывают изменения распределения зарядов на пути реакции.

7. Взаимодействие моноядерных хлоридных комплексов Cu(I) с радикалами

В литературном обзоре было показано, что при взаимодействии комплексов Cu(I) с органическими радикалами большую роль играют процессы образования органических комплексов Cu(II). Удобным способом синтеза этих соединений является фотолиз замороженных растворов тетрахлоорокупратов четвертичного аммония, при котором генерируются исходные частицы: радикалы и комплексы Cu(I). В этой главе будут рассмотрены фотопроцессы в растворах тетрахлоорокупратов четвертичного аммония в рамках методов стационарного и импульсного фотолиза, дополненные моделированием методами теории функционала плотности.

7.1. Стационарный фотолиз тетрахлоорокупратов четвертичного аммония в низкотемпературной матрице

В процессе фотолиза замороженных растворов $[(C_6H_{13})_4N^+]_2[CuCl_4^{2-}]$ в 2-хлорбутане при 77 К светом с длиной волны, близкой к максимуму полосы переноса заряда $Cl^- \rightarrow Cu^{2+}$, в спектрах ЭПР наблюдали те же изменения, что и ранее в работе [3] (см. Рис. 1.9 в главе 1.3.1 обзора литературы). Форма спектра ЭПР продуктов фотопревращений качественно не изменяется в ходе фотолиза, и спектр также аналогичен полученным ранее [3,14]. Качественный состав продуктов фотолиза, рассчитанный по результатам моделирования спектров, не зависит от глубины фотолиза. Во всех случаях продуктами фотолиза являются два органокупрата(II) $\{CuRCl_3^-\}$ и $\{CuRCl_2\}$ и алкильные радикалы $CH_3-CH^{\bullet}-CH_2\sim$ и $\sim CH_2-CH^{\bullet}-CH_2\sim$ (см. раздел 1.3.1). Пример зависимостей концентраций $CuCl_4^{2-}$ и продуктов фотолиза ($\{CuRCl_3^-\}$, $\{CuRCl_2\}$ и органических радикалов R^{\bullet}) от времени облучения представлен на Рис.7.1 [184]. Из рисунка видно, что основным продуктом являются алкильные радикалы. После разогрева до 100 К в спектрах ЭПР исчезают сигналы алкильных радикалов и комплекса $\{CuRCl_3^-\}$, в то время как интенсивность сигнала ЭПР комплекса $\{CuRCl_2\}$ возрастает приблизительно в 2.5 раза. Подобные результаты также были обнаружены ранее в [3]. В диапазоне 100-110 К форма линий спектра ЭПР не меняется. При последующем нагревании до 120-130 К сигнал медь (II)-органического комплекса $\{CuRCl_2\}$ исчезает.

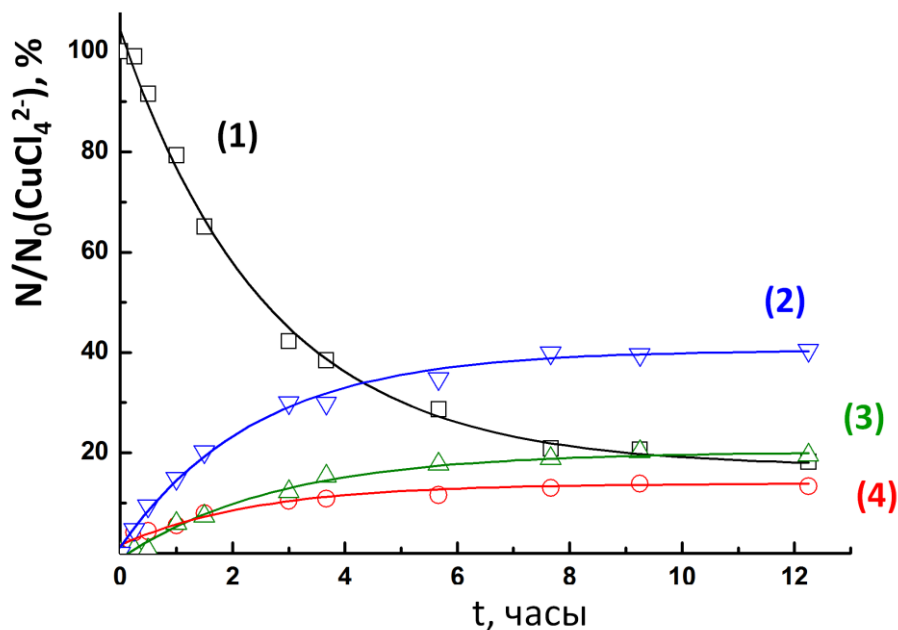


Рисунок 7.1. Зависимости содержания CuCl_4^{2-} и продуктов от времени фотолиза; $([\text{CuCl}_4^{2-}]_0)=4.2 \times 10^{-3}$ моль/л): 1 – CuCl_4^{2-} , 2 – R^* , 3 – $\{\text{CuRCl}_3^-\}$, 4 – $\{\text{CuRCl}_2\}$. Содержание нормировано на начальную концентрацию тетрахлокоупрат-аниона.

Полученные ранее [14] данные по разделению электронных спектров продуктов фотолиза $[(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{N}^+]_2[\text{CuCl}_4^{2-}]$ в низкотемпературной матрице указывают на то, что на длине волны поглощаемого света (405 нм) помимо исходного тетрахлокоупрат-иона поглощает один из продуктов фотолиза, а именно комплекс $\{\text{CuRCl}_2\}$. Для расчета дозы света, поглощенного непосредственно CuCl_4^{2-} , необходимо иметь данные по молярным коэффициентам поглощения CuCl_4^{2-} и $\{\text{CuRCl}_2\}$ в 2-хлорбутане при 77 К на длине волны фотолиза. Молярный коэффициент поглощения тетрахлокоупрат-аниона по данным работы [14] составляет $\epsilon_{405}=2580 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Молярный коэффициент поглощения комплекса $\{\text{CuRCl}_2\}$ был определен нами путем сопоставления данных по ЭПР и электронной спектроскопии продуктов фотолиза при $[\text{CuCl}_4^{2-}]_0=2 \times 10^{-3} \text{ М}$ (см. раздел 3.4 методики эксперимента). Он составляет $(3210 \pm 180) \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Зависимости расходования CuCl_4^{2-} от дозы поглощенного света линейны только на начальном участке, при этом начальный квантовый выход близок к 1.7×10^{-3} . Затем наблюдается постепенное уменьшение квантового выхода. Дозовые зависимости накопления продуктов также не линейны [184].

Обнаруженные в результате анализа дозовых зависимостей особенности фотопревращений $[(C_6H_{13})_4N^+]_2[CuCl_4^{2-}]$, по-видимому, связаны с кинетической неэквивалентностью, вызванной существованием в замороженной матрице растворителя распределения частиц тетрахлокоупратов тетрагексиламмония по их реакционной способности в фотохимической реакции. Концентрация наиболее фотоактивных частиц уменьшается в ходе фотолиза, что приводит к снижению эффективного квантового выхода и нелинейным дозовым зависимостям. К тому же диссипация поглощенной энергии может приводить к локальным изменениям матрицы, что также изменяет распределение по фотохимической реакционной способности. Подобные эффекты характерны для фотопревращений в низкотемпературных матрицах, в том числе и для фотолиза координационных соединений [185]. В случае тетрахлокоупратов четвертичного аммония распределение по реакционной способности может быть, в первую очередь, связано с существованием распределения по взаимному расположению алкильных заместителей катиона и тетрахлокоупрат-аниона. Нелинейность дозовых зависимостей накопления продуктов фотолиза, помимо кинетической неэквивалентности, может быть связана и с участием продуктов превращения в побочных реакциях, например, бимолекулярной гибели активных парамагнитных частиц.

Полученные результаты по кинетическим и дозовым зависимостям фотопревращений хлоридных комплексов Cu(II) в низкотемпературной матрице, прежде всего наблюдаемое практически параллельное накопление продуктов реакции, не позволяют однозначно определить механизм фотопроцессов, а также механизм образования органокупратов(II). В связи с этим мы применяли подход импульсного фемтосекундного фотолиза для выявления возможности образования органокупратов при комнатной температуре и установления динамики электронно-возбужденных состояний $CuCl_4^{2-}$.

7.2. Стационарный и импульсный фотолиз растворов тетрахлокоупратов четвертичного аммония при комнатной температуре

Предварительно был проведен стационарный фотолиз растворов $[(C_6H_{13})_4N]_2CuCl_4$ в хлорбензоле для определения квантового выхода фотопревращений при комнатной температуре. Хлорбензол был выбран в качестве слабополярного инертного растворителя. В ходе стационарного фотолиза растворов $[(C_6H_{13})_4N]_2CuCl_4$ в спектрах ЭПР наблюдали только уменьшение сигнала $CuCl_4^{2-}$; форма линий и магнитно-резонансные параметры не зависели от глубины фотолиза и исходной концентрации тетрахлокоупрат-аниона. Дозовые зависимости, соответствующие фотовосстановлению $CuCl_4^{2-}$, линейны до 90-95% расходования тетрахлокоупрат-аниона. Квантовый выход расхода $CuCl_4^{2-}$ не зависит от начальной концентрации $CuCl_4^{2-}$ и составляет $(1.4 \pm 0.2) \times 10^{-2}$. Такой низкий квантовый выход может указывать на то, что основным направлением превращения из возбужденного состояния является релаксация в основное состояние [186]. Для проверки этой гипотезы нами был использован метод импульсного фотолиза в фемтосекундном диапазоне.

Дифференциальные спектры поглощения продуктов импульсного фотолиза растворов $[(C_6H_{13})_4N]_2CuCl_4$ в 2-хлорбутане светом с длиной волны 422 нм (время импульса 40 фс) представлены на Рис. 7.2. На коротких временах (до 1 пс) в электронных спектрах наблюдается появление широкого поглощения в области 475-750 нм, которое связано с заселением большого числа колебательно-возбужденных уровней и поглощением возбужденных состояний. Также в спектрах на временах до 0.5 пс присутствует отрицательное поглощение в области 450-475 нм, которое может быть связано с сигналом выцветания, вызванного обеднением основного состояния, поглощающего в этой области спектра. Кроме того, оно также может относиться и к стимулированному испусканию электронно-возбужденного состояния $CuCl_4^{2-}$.

При временах более 1 пс линии спектра сужаются и можно выделить две полосы с максимумами при 500 и 610 нм, которые затем сдвигаются до 480 и 590 нм в синюю область спектра. Ко времени 340 пс эти полосы практически полностью исчезают. Стоит отметить, что такие полосы не были обнаружены в электронных

спектрах при стационарном фотолизе аналогичной системы и не могут быть отнесены к медьорганическим интермедиатам. По-видимому, полосы на 500 и 610 нм являются поглощением промежуточных возбужденных состояний, через которые протекает релаксация в основное состояние.

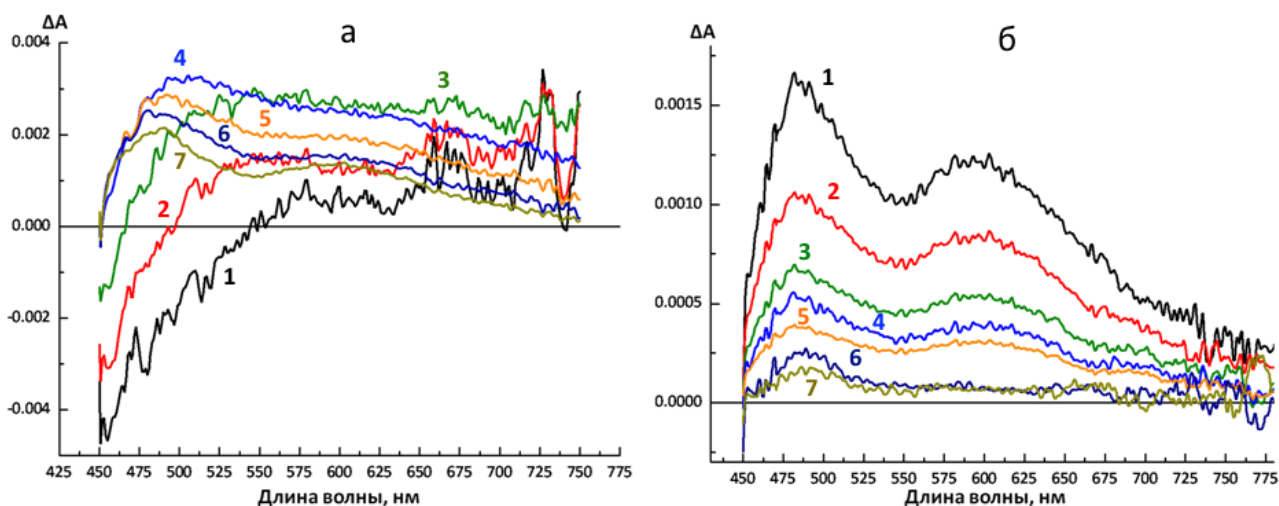


Рисунок 7.2. Дифференциальные спектры поглощения продуктов фотолиза $[(C_6H_{13})_4N]_2CuCl_4$ в 2-хлорбутане светом с длиной волны 422 нм. (а) – интервал 0.1 – 2 пс: 1 – 0.10 пс, 2 – 0.13 пс, 3 – 0.20 пс, 4 – 0.50 пс, 5 – 1 пс, 6 – 1.5 пс, 7 – 2.0 пс; . (б) – интервал 2.3 – 100 пс: 1 – 2.3 пс, 2 – 4.3 пс, 3 – 6.3 пс, 4 – 8.3 пс, 5 – 10 пс, 6 – 20 пс, 7 – 100 пс.

Полученные экспериментальные данные не позволяют однозначно установить природу промежуточных возбужденных состояний. Для этой цели нами были проведены квантово-химические расчеты в рамках времязависимой теории функционала плотности.

7.3. Моделирование электронно-возбужденных термов $CuCl_4^{2-}$

С целью отнесения полос поглощения, наблюдаемых в ходе фемтосекундного фотолиза растворов $[(C_6H_{13})_4N]_2CuCl_4$ в 2-хлорбутане и установления механизма релаксации из возбужденного состояния был проведен расчет первых десяти электронно-возбужденных термов модельной системы $[(CH_3)_4N]_2CuCl_4$. Рассчитанные геометрии хлоридных комплексов Cu(I) и Cu(II) (UB(38HF)P86/aug-TZVPP/SVP/COSMO), которые могут существовать как стационарные точки на

многомерной поверхности термов тетрахлокоупрата тетраметиламмония, представлены на Рис. 7.3. Рассчитанные геометрические параметры комплексов близки к экспериментальным, а также к расчетным, полученным ранее [128] (см. также главу 4) данным. Пространственная симметрия аниона CuCl_4^{2-} в рассчитанной равновесной геометрии комплекса $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{CuCl}_4$ в результате влияния противоиона ниже D_{2d} и близка к C_2 .

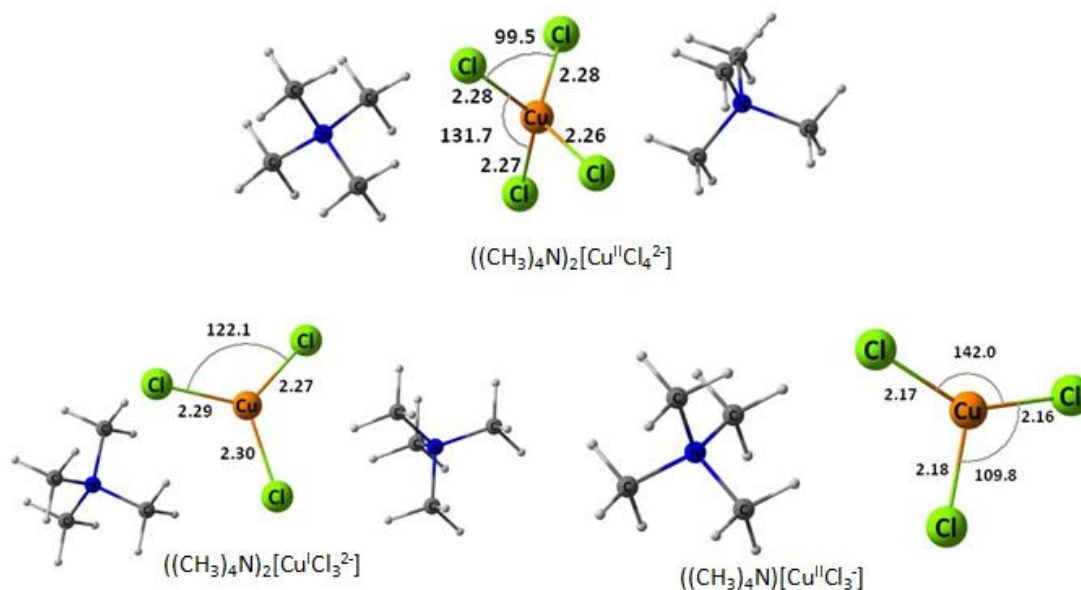


Рисунок 7.3. Рассчитанные равновесные геометрические конфигурации хлоридных комплексов меди(II) и меди(I).

На Рис. 7.4. представлены полученные в результате квантово-химических расчетов в рамках времязависимой теории функционала плотности электронно-возбужденные термы комплекса $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{CuCl}_4$ вдоль одной из связей $\text{Cu}-\text{Cl}$ [186]. Первые четыре состояния **1-4** отвечают d-d-состояниям, согласно расчетам эти термы связывающие. Термы, лежащие выше 20000 см^{-1} , относят к состояниям переноса заряда, эти термы диссоциативны. В соответствии с экспериментальными и теоретическими данными по электронной спектроскопии CuCl_4^{2-} , представленными в литературном обзоре, возбуждение на 405 и 422 нм будет приводить к переходу ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$ в случае D_{2d} -симметрии тетрахлокоупрат-аниона. В рассматриваемом нами случае низкосимметричного комплекса это состояние будет расщепляться на два

близколежащих состояния **6** и **7**. Анализ молекулярных орбиталей, участвующих в переходах **5-8**, показал, что эти состояния смешиваются в области 2.7-3.3 Å. Состояния **5**, **6** и **7** практически вырождаются после 3.3 Å, что обусловлено высокой симметрией (C_{3h}) образующегося фрагмента $\{CuCl_3\}$.

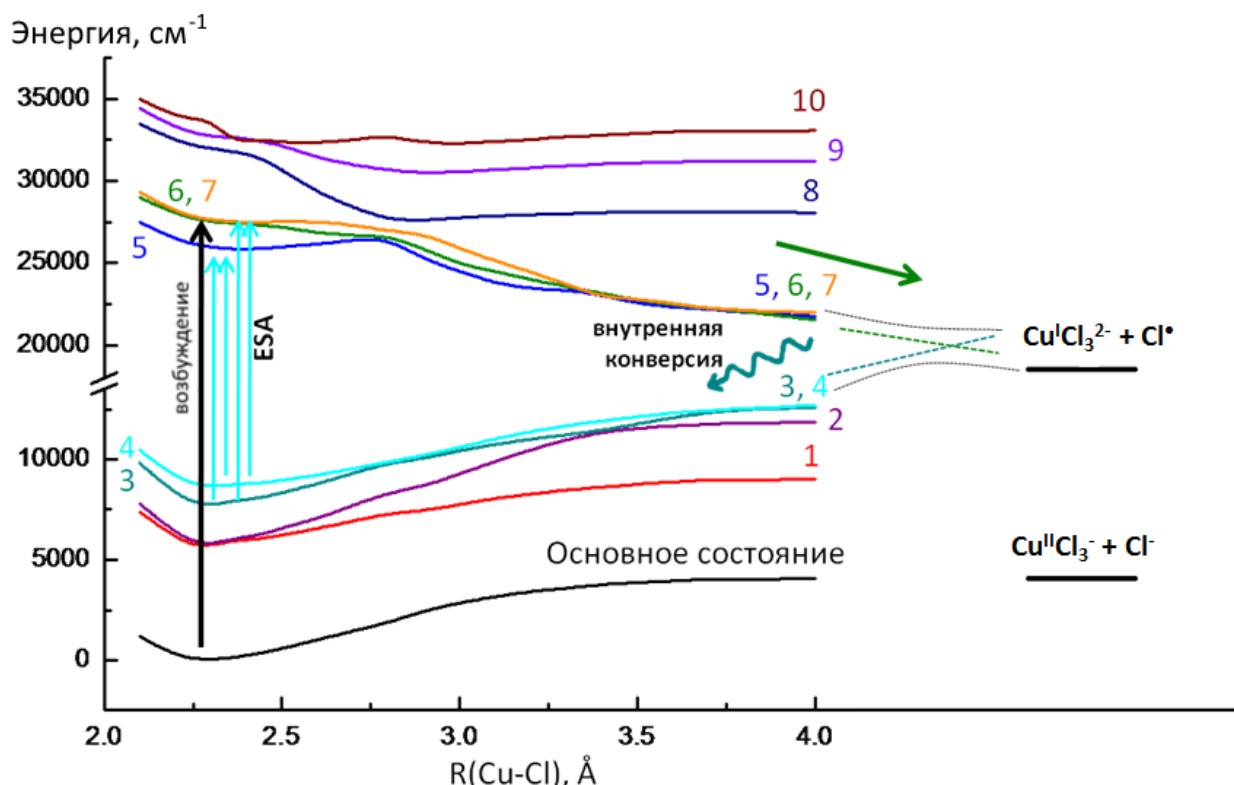


Рисунок 7.4. Сечения электронно-возбужденных термы $[(CH_3)_4N]_2CuCl_4$ вдоль связи Cu-Cl. Сплошные линии отвечают рассчитанным термам в рамках метода TDDFT, пунктирные линии - предполагаемым пересечения термов. На рисунке отмечены полные энергии систем $((CH_3)_4N)CuCl_3^- + (CH_3)_4NCl$ и $((CH_3)_4N)_2CuCl_3^{2-}$

Помимо моделирования электронно-возбужденных термов была проведена оптимизация геометрии **6**-го возбужденного состояния тетрахлокоупрата тетрапропиламмония $[(C_3H_7)_4N]_2CuCl_4$. Оказалось, что поиск равновесной геометрической конфигурации в данном случае приводит к растяжению одной из связей Cu-Cl и последующему отрыву атома хлора. Энергия **6**-го возбужденного состояния в геометрической конфигурации с расстоянием Cu-Cl, равным 4.77 Å, близка к суммарной энергии изолированных частиц $[(C_3H_7)_4N]_2Cu^I Cl_3$ и Cl^\bullet , при этом геометрия фрагмента $CuCl_3^{2-}$ схожа с геометрией хлоридного комплекса Cu(I) (Рис. 7.3, 7.5). Дальнейшее увеличение расстояния Cu-Cl в ходе оптимизации

закономерно приводит к отсутствию решения вследствие невозможности достижения самосогласования.

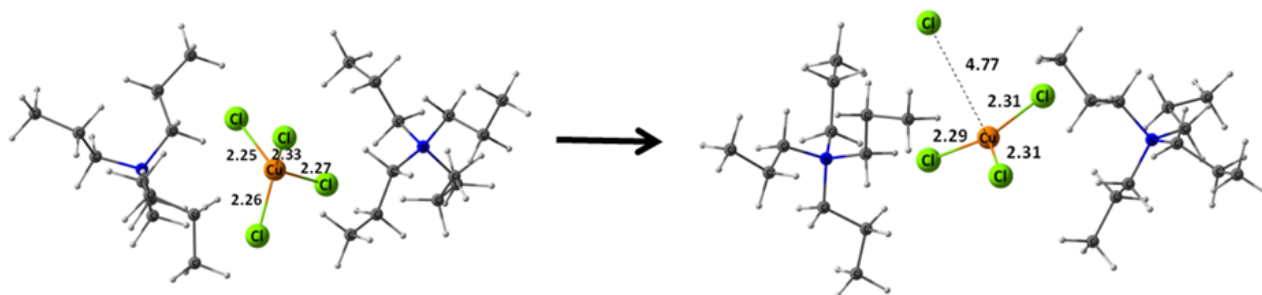


Рисунок 7.5. Оптимизация **6** возбужденного состояния $[(C_3H_7)_4N]_2CuCl_4$.

Таким образом, результаты квантово-химических расчетов подтверждают образование комплексов Cu(I) в результате фотолиза тетрахлорокупратов четвертичного аммония, а также возможность наблюдения полос поглощения возбужденных состояний в электронных спектрах.

7.4. Механизм фотопревращений тетрахлорокупратов четвертичного аммония

Описанные в разделах 7.1-7.3 результаты стационарного и импульсного фотолиза растворов тетрахлорокупратов четвертичного аммония, а также результаты квантово-химического моделирования электронно-возбужденных термов $CuCl_4^{2-}$ позволяют установить механизмы фотофизических и фотохимических процессов в этих системах, происходящих под действием света в полосу переноса заряда $Cl^- \rightarrow Cu^{2+}$.

Низкий квантовый выход химического фотопревращения тетрахлорокупратов четвертичного аммония указывает на то, что основное направление превращения из состояний **6** и **7** – это релаксация в основное состояние. Она может протекать как прямая безизлучательная релаксация в основное состояние, а также путем внутренней конверсии через промежуточные низколежащие d-d-состояния **1-4**. В последнем случае можно наблюдать спектры поглощения этих возбужденных состояний (Excited State Absorption, ESA). Действительно, такое поглощение ранее наблюдали в случае других комплексов Cu(II) [187]. Таким образом, после возбуждения в состояния **6**, **7**

происходит внутренняя конверсия на колебательно-возбужденные уровни высшего d-d-состояния (терм **4**) с последующей колебательной релаксацией на нулевой уровень этого состояния, что приводит к сужению полос поглощения в спектре в интервале 1-2 пс. Наблюдаемые полосы на 480 нм ($\sim 20800 \text{ см}^{-1}$) и 590 нм ($\sim 16900 \text{ см}^{-1}$) отвечают ESA полосам из d-d-состояний. Аналогичное поглощение наблюдали при непосредственном возбуждении d-d-уровней CuCl_4^{2-} [188]. Внутренняя конверсия в d-d-состояния может протекать через пересечение термов, которое имеется вдоль координаты Cu-Cl (Рис. 7.5). Попадание в это пересечение может приводить к химической реакции, механизм которого будет обсужден ниже, или к конверсии на колебательно-возбужденные уровни d-d-состояний. Результаты моделирования термов в рамках TD-DFT показали, что все d-d-состояния близки по энергии, поэтому в результате внутренней конверсии из состояний **6**, **7** может заселяться любое из состояний **1-4** в соответствии с правилами отбора. Например, квантово-химический расчет показывает, что энергия переходов **4**→**6**, **7** и **4**→**5** составляет ~ 21900 и $\sim 17200 \text{ см}^{-1}$, что близко к экспериментально наблюдаемым полосам ($\sim 20800 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 16900 \text{ см}^{-1}$). После релаксации в d-d-уровни CuCl_4^{2-} может происходить безизлучательный переход в основное состояние без каких-либо изменений структуры комплекса [186].

Химическим путем фотопревращения из состояний **6**, **7** является диссоциация CuCl_4^{2-} , сопровождающаяся переносом заряда от аниона хлора к катиону Cu(II) и приводящая к образованию хлоридного комплекса Cu(I) $\text{Cu}^1\text{Cl}_3^{2-}$ и атома хлора Cl^\bullet , что соответствует механизму внутрисферного переноса электрона. Суммарная энергия изолированных частиц $((\text{CH}_3)_4\text{N})_2\text{CuCl}_3$ и Cl^\bullet на 18500 см^{-1} выше энергии $((\text{CH}_3)_4\text{N})_2\text{CuCl}_4$ и близка к диссоциативному пределу состояний **5**, **6**, и **7**. Проведенный расчет геометрии **6** возбужденного состояния $((\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N})_2\text{CuCl}_4$ также предсказывает отрыв атома хлора в рамках механизма внутрисферного переноса электрона. Механизм, включающий внешнесферный перенос электрона с молекулы растворителя, возможен только в случае сильных донорных растворителей с низким редокс-потенциалом. Специально подобранная нами реакционная система, включающая растворитель и противоионы с низкими донорными свойствами, позволяет исключить возможность реализации механизма внешнесферного переноса электрона.

Образование органокупратов и радикалов, наблюдаемое в ходе стационарного фотолиза в замороженной матрице 2-хлорбутана, происходит в результате вторичных термических реакций, которые не были обнаружены в ходе импульсного фотолиза вследствие низкого квантового выхода химических процессов в целом. Однако на основании данных стационарного и импульсного фотолиза можно предложить следующую схему химических фотопревращений тетрахлорокупратов четвертичного аммония. Атом хлора, образующийся в ходе первичного фотохимического акта:



может отщеплять водород от алкильных заместителей катиона четвертичного аммония с образованием органических радикалов и хлороводорода. Образующиеся радикалы реагируют с комплексами Cu(I), также являющимися первичными продуктами фотопревращений CuCl_4^{2-} , давая хлороорганокупраты(II) в соответствии со схемой, предложенной ранее в [14].

Основные выводы и результаты

1. На основе квантово-химических расчетов показано, что нуклеарность комплексов меди(II) является фактором, определяющим механизм их реакций с алкильными радикалами. Так, моноядерные хлоридные комплексы Cu(II) взаимодействуют с радикалами только по механизму переноса лиганда. В случае биядерных хлорокупратов возможна реализация конкурирующего ступенчатого механизма, включающего стадию формирования органокупратов, и приводящего к образованию новых продуктов, в том числе непредельных соединений.
2. Путем квантово-химического моделирования подтверждена предложенная ранее схема реакций радикалов алкильного типа с моноядерными комплексами Cu(II). Изменение координационного окружения моноядерных комплексов меди(II) при переходе от хлоридных комплексов к ацетатным так же, как и нуклеарность, приводит к возможности их взаимодействия с радикалами по ступенчатому механизму.
3. Экспериментально и теоретически показано, что релаксация в основное состояние, которая протекает через промежуточные d-d-состояния, является основным процессом, происходящим в результате возбуждения $(R_4N)_2CuCl_4$ в полосу переноса заряда $Cl^- \rightarrow Cu^{2+}$. Продуктами первичного акта химического фотопревращения $(R_4N)_2CuCl_4$ являются $Cu^I Cl_3^{2-}$ и Cl^\cdot . Cu(II)-органические соединения являются продуктами вторичных термических реакций.

Список используемой литературы

1. Cohen H., Meyerstein D. Kinetics of formation and decomposition of the methyl-copper(II) complex in aqueous solutions. A pulse-radiolysis study // *Inorg. Chem.* - 1986. - V. 25. - P. 1505-1506.
2. Плюснин В.Ф., Бажин Н.М., Киселева О.Б. Фотохимия хлоридных комплексов Cu(II) в растворах этанола // *ЖФХ.* - 1980. Т. - 54. - № 3. - С. 672-675.
3. Голубева Е.Н., Лобанов А.В., Пергушов В.И., Чумакова Н.А., Кокорин А.И. // Органические соединения меди (II) – интермедиаты фотохимических превращений тетрахлокоупратов четвертичного аммония Докл. Акад. Наук. - 2008. - Т. 421. - № 5. - С. 630-633.
4. Wang J.-S., Matyjaszewski K. Controlled/"living" radical polymerization: atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. // *J. Am. Chem. Soc.* - 1995. - V. 117. - N. 20. - P. 5614-5615.
5. Matyjaszewski K., Patten T. E., Xia J. Controlled/"Living" Radical Polymerization. Kinetics of the Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene. // *J. Am. Chem. Soc.* - 1997. - V. 119. - N. 4. - P. 674-680.
6. Asscher M., Vofsi D. Redox transfer. Part V. Elementary steps. The oxidation of ferrous and cuprous chloride by carbon tetrachloride. // *J. Chem. Soc. B: Phys. Org.* - 1968. - P. 947-952.
7. Clark A. J. Atom transfer radical cyclisation reactions mediated by copper complexes. // *Chem. Soc. Rev.* - 2002. - V. 31. - N. 1. - P. 1-11.
8. Yang D., Yan Y.-L., Zheng B.-F., Gao Q., Zhu N.-Y. Copper(I)-Catalyzed Chlorine Atom Transfer Radical Cyclization Reactions of Unsaturated α -Chloro β -Keto Esters. // *Org. Lett.* - 2006. - V. 8. - N. 25. - P. 5757-5760.
9. Pirrung F. O. H., Hiemstra H., Kaptein B., Sobrino M. E. M., Petra D. G. I., Schoemaker H. E., Speckampa W. N. Diastereoselective Synthesis of Medium-Sized Lactones by Cu(bpy)Cl Catalyzed Cyclization of Trichloroacetates. // *Synlett* - 1993. - N. 10. - P. 739-740.
10. Golubeva E. N., Kokorin A. I., Zubareva N. A., Vorontsov P. S., Smirnov V. V. Copper (II) chloride–dmf catalytic system in solution and on silica. // *J. Mol. Cat. A* - 1999. - V. 146. - N. 1–2. - P. 343-350.

-
11. Golubeva E. N., Kharitonov D. N., Kochubey D. I., Ikorskii V. N., Kriventsov V. V., Kokorin A. I., Stoetsner J., Bahnemann D. W. Formation of Active Catalysts in the System: Chlorocuprates– CCl_4 – $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$. // *J. Phys. Chem. A* - 2009. - V. 113. - N. 38. - P. 10219-10223.
 12. Kharitonov D. N., Golubeva E. N. Mechanism of One-Electron Reactions of Copper(I) Chloride Complexes with Chlorohydrocarbons. // *Kinet. Catal.* 2005. V. 46. N. 1. P. 52-55.
 13. Позняк А. Л.. О фотолизе замороженных спиртовых растворов хлорной меди // *Химия высоких энергий*. - 1969. - Т. 3. - № 3. - P. 380-381.
 14. Громов О.И. Структура и реакционная способность хлороорганокупратов(II). Дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04. М., 2013. - 118 с.
 15. Kochi J. K. Mechanisms of Organic Oxidation and Reduction by Metal Complexes. // *Science* - 1967. - V. 155. - N. 3761. - P. 415-424.
 16. Kochi J. K., Subramanian R. V. Kinetics of Electron-Transfer Oxidation of Alkyl Radicals by Copper(II) Complexes. // *J. Am. Chem. Soc.* - 1965. - V. 87. - N. 21. - P. 4855-4866.
 17. Matyjaszewski K., Woodworth B. E. Interaction of Propagating Radicals with Copper(I) and Copper(II) Species. // *Macromolecules* - 1998. - V. 31. - N. 15. - P. 4718-4723.
 18. Kochi J. K., Jenkins C. L. I. Ligand transfer of halides (chloride, bromide, iodide) and pseudohalides (thiocyanate, azide, cyanide) from copper(II) to alkyl radicals. // *J. Org. Chem.* - 1971. - V. 36. - N. 21. - P. 3095-3102.
 19. Kochi J. K., Bemis A., Jenkins C. L. Mechanism of electron transfer oxidation of alkyl radicals by copper(II) complexes. // *J. Am. Chem. Soc.* - 1968. - V. 90. - N. 17. - P. 4616-4625.
 20. Navon N., Golub G., Cohen H., Meyerstein D. Kinetics and Reaction Mechanisms of Copper(I) Complexes with Aliphatic Free Radicals in Aqueous Solutions. A Pulse-Radiolysis Study. // *Organometallics* - 1995. - V. 14. - N. 12. - P. 5670-5676.
 21. Smith D.W. Chlorocuprates(II) // *Coord. Chem. Rev.* - 1976. - V. 21. - P. 93-158.
 22. Rodríguez M., Llobet A., Corbella M., Martell A. E., Reibenspies J. Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of a New Chloro-Bridged Dimer $[\text{Cu}_2(\text{dpt})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ with an Unusual Structure and Ferromagnetic Coupling. // *Inorg. Chem.* - 1999. - V. 38. - N. 10. - P. 2328-2334.

-
23. Ishiguro S.-i., Jeliaskova B. G., Ohtaki H. Complex Formation and Solvation of $[\text{CuCl}_n]^{(2-n)}$ in Acetonitrile and in N,N-Dimethylformamide. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* - 1985. - V. 58. - N. 6. - P. 1749-1754.
24. Khan M. A., Meullemeestre J., Schwing M. J., Vierling F. Detailed spectrophotometric study of the copper(II) halides in anhydrous methanol. // *Inorg. Chem.* - 1989. - V. 28. - N. 17. - P. 3306-3309.
25. Неорганическая химия. Химия элементов: Учебник для вузов: В 2 книгах. Кн. II / Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. М.: Химия, 2001. - 583 с.
26. Murphy B., Hathaway B. The stereochemistry of the copper(II) ion in the solid-state/some recent perspectives linking the Jahn-Teller effect, vibronic coupling, structure correlation analysis, structural pathways and comparative X-ray crystallography // *Coord. Chem. Rev.* - 2003. - V. 243. - P. 237-262.
27. McGinnety J.A. Cesium tetrachlorocuprate. Structure, crystal forces, and charge distribution // *J. Am. Chem. Soc.* - 1972. - V. 94. - N. 24. - P. 8406-8413.
28. Clay R.M., Murray-Rust J., Murray-Rust P. Redetermination of the structure of tetramethylammonium tetrachlorocuprate(II) // *Acta Crystallogr. B.* - 1975. - V. 31. - N. 1. - P. 289-290.
29. Bonamico N., Dessy G., Vaciago A. The crystal structure of bis(trimethylbenzylammonium)tetrachlorocuprate(II) // *Theor. Chim. Acta.* 1967. - V. 7. - N. 5. - P. 367-374.
30. Harlow R. L., Wells W. J., Watt G. W., Simonsen S. H. Crystal structures of the green and yellow thermochromic modifications of bis(N-Methylphenethylammonium) tetrachlorocuprate (II). Discrete square-planar and flattened tetrahedral tetrachlorocuprate(2-)anions. // *Inorg. Chem.* - 1974. - V. 13. - N. 9. - P. 2106-2111.
31. Harlow R. L., Wells W. J., Watt G. W., Simonsen S. H. Crystal and molecular structure of bis[(+)-N(alpha)dimethylphenethylammonium] tetrachlorocuprate(II). Relation between the electronic spectrum and the distortion of the tetrachlorocuprate chromophore from tetrahedral symmetry. // *Inorg. Chem.* - 1975. - V. 14. - N. 8. - P. 1768-1773.
32. Liu Y. P., Di Y. Y., Dan W. Y., He D. H. Crystal structure and thermochemical properties of bis(1-octylammonium) tetrachlorocuprate. // *J. Therm. Anal. Calorim.* - 2012. - V. 109. - N. 1. - P. 287-293.

-
33. Textor M., Dubler E., Oswald H. R. Crystal and molecular structure of tetraphenylphosphonium trichlorocuprate(II), a complex containing nonplanar dimetric trichlorocuprate(2-) units. // *Inorg. Chem.* - 1974. - V. 13. - N. 6. - P. 1361-1365.
34. Willett R. D., Chow C. The crystal structure of $(\text{Ph}_4\text{As})\text{CuCl}_3$ and the molecular structure and electronic spectrum of a non-planar $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$ ion. // *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci.* - 1974. - V. 30. - N. 1. - P. 207-214.
35. Willett R. D., Dwiggins C., Kruh R. F., Rundle R. E. Crystal Structures of KCuCl_3 and NH_4CuCl_3 . // *J. Chem. Phys.* - 1963. - V. 38. - N. 10. - P. 2429-2436.
36. Rodríguez-Forteza A., Alemany P., Alvarez S., Ruiz E. Exchange Coupling in Halo-Bridged Dinuclear Cu(II) Compounds: A Density Functional Study. // *Inorg. Chem.* - 2002. - V. 41. - N. 14. - P. 3769-3778.
37. Kovalchukova O. V. Features of Structure, Geometrical, and Spectral Characteristics of the $(\text{HL})_2[\text{CuX}_4]$ and $(\text{HL})_2[\text{Cu}_2\text{X}_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) Complexes, *Current Trends in X-Ray Crystallography*, Dr. Annamalai Chandrasekaran (Ed.).
38. Willett R. $(\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'\text{-tetramethylethylenediammonium})\text{Cu}_2\text{X}_6$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$): crystal structure and magnetic interactions. // *Transition Met. Chem.* - 1987. - V. 12. - N. 5. - P. 410-413.
39. Hu G., Holt E. M. Bis(tetrapropylammonium) hexachlorodicuprate(II). // *Acta Crystallogr. Sect. C* - 1994. - V. 50. - N. 8. - P. 1212-1214.
40. Honda M., Katayama C., Tanaka J., Tanaka M. Structure of the 2/1 complex dibenzotetrathiafulvalenium hexachlorocuprate(II), $2\text{C}_{14}\text{H}_8\text{S}_4^+\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$ // *Acta Crystallogr. Sect. C* - 1985. - V. 41. - N. 2. - P. 197-199.
41. Ларин Г.М., Минин В.В. Левин Б.В. Буслаев Ю.А. Комплексообразование в системе $\text{CuCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ //*Изв. АН СССР, сер. хим.* - 1989. - №6. - С. 1223-1228.
42. Brugger J., McPhail D. C., Black J., Spiccia L. Complexation of metal ions in brines: application of electronic spectroscopy in the study of the Cu(II)-LiCl-H₂O system between 25 and 90°C. // *Geochim. Cosmochim. Acta* - 2001. - V. 65. - N. 16. - P. 2691-2708.
43. Khan M. A., Schwing-Weill M. J. Stability and electronic spectra of the copper(II) chloro complexes in aqueous solutions. // *Inorg. Chem.* - 1976. - V. 15. - N. 9. - P. 2202-2205.

-
44. Ishiguro S.-i., Jeliaskova B. G., Ohtaki H. Calorimetric and Spectrophotometric Studies on Formation of Copper(II) Chloride Complexes in N,N-Dimethylformamide. // Bull. Chem. Soc. Jpn. - 1985. - V. 58. - N. 4. - P. 1143-1148.
45. Elleb M., Meullemeestre J., Schwing-Weill M. J., Vierling F. Stability, electronic spectra, and structure of the copper(II) chloride complexes in N,N-dimethylformamide. // Inorg. Chem. - 1980. - V. 19. - N. 9. - P. 2699-2704.
46. Ishiguro S.-i., Suzuki H., Jeliaskova B. G., Ohtaki H. Calorimetric and Spectrophotometric Studies of Copper(II) Chloro Complexes in Dimethyl Sulfoxide. // Bull. Chem. Soc. Jpn. - 1986. - V. 59. - N. 8. - P. 2407-2413.
47. Furlani C., Morpurgo G. Properties and electronic structure of tetrahalogenocuprate (II)-complexes. // Theoret. Chim. Acta - 1963. - V. 1. - N. 2. - P. 102-115.
48. Khan M. A., Meullemeestre J., Schwing M. J., Vierling F. Stability, spectra and structure of the copper(II) chloride complexes in acetic acid. // Polyhedron - 1983. - V. 2. - N. 6. - P. 459-463.
49. Sawada K., Ohtaki H., Tanaka M. Equilibria of copper(II) acetate with hydrochloric acid and copper(II) chloride with lithium chloride in acetic acid. // J. Inorg. Nucl. Chem. - 1972. - V. 34. - N. 11. - P. 3455-3466.
50. ali S., Benghanem F., Khan M. A., Meullemeestre J., Vierling F. Halogenocomplexes of copper(II) in anhydrous propan-2-ol. // Polyhedron 1991. - V. 10. - N. 22. - P. 2529-2533.
51. Amuli C., Meullemeestre J., Schwing M. J., Vierling F. UV-visible and infrared investigation of tetrahydrofuran-copper(II) chloride. // Inorg. Chem. - 1983. - V. 22. - N. 24. P. 3567-3570.
52. Ishiguro S.-i., Jeliaskova B. G., Ohtaki H. A Calorimetric Study on the Formation of $[\text{CuCl}_n]^{(2-n)}$ (n=1-4) Acetonitrile: N,N-Dimethylformamide Mixtures. // Bull. Chem. Soc. Jpn. - 1986. - V. 59. - N. 4. - P. 1073-1078.
53. Amuli C., Elleb M., Meullemeestre J., Schwing M. J., Vierling F. Spectrophotometric study of copper(II) chloride-trimethyl phosphate solutions. Thermodynamic and spectroscopic properties of copper(II) chloro complexes in nonaqueous solutions. // Inorg. Chem. - 1986. - V. 25. - N. 6. - P. 856-861.

-
54. Ishiguro S.-i., Suzuki H., G. Jeliaskova B., Ohtaki H. Solvent Effects on the Formation of Copper(II) Chloro Complexes in Acetonitrile-Dimethyl Sulfoxide Mixtures. // Bull. Chem. Soc. Jpn. - 1989. - V. 62. - N. 1. - P. 39-44.
55. Голубева Е.Н., Кокорин А.И., Кочубей Д.И., Пергушов В.И., Кривенцов В.В. Состав и строение хлоридных комплексов меди(II) – предшественников катализаторов метатезиса связи С-С // Кинетика и катализ - 2002. - Т. 43. - №3. - С. 440-444.
56. Li G., Camaioni D. M., Amonette J. E., Zhang Z. C., Johnson T. J., Fulton J. L. $[\text{CuCl}_n]^{2-n}$ Ion-Pair Species in 1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride Ionic Liquid–Water Mixtures: Ultraviolet–Visible, X-ray Absorption Fine Structure, and Density Functional Theory Characterization. // J. Phys. Chem. B - 2010. - V. 114. - N. 39. - P. 12614-12622.
57. Sasaki T., Tada M., Zhong C., Kume T., Iwasawa Y. Immobilized metal ion-containing ionic liquids: Preparation, structure and catalytic performances in Kharasch addition reaction and Suzuki cross-coupling reactions. // J. Mol. Cat. A - 2008. - V. 279. - N. 2. - P. 200-209.
58. Харитонов Д.Н., Голубева Е.Н. Димеризация хлоркупратов в слабополярных растворителях // Кинетика и катализ - 2003. - Т.44. - №4. - С.563-567.
59. Szilagyi R. K., Metz M., Solomon E. I. Spectroscopic Calibration of Modern Density Functional Methods Using $[\text{CuCl}_4]^{2-}$. // J. Phys. Chem. A - 2002. - V. 106. - N. 12. - P. 2994-3007.
60. Yi H.-B., Xia F.-F., Zhou Q., Zeng D. $[\text{CuCl}_3]^-$ and $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ Hydrates in Concentrated Aqueous Solution: A Density Functional Theory and ab Initio Study. // J. Phys. Chem. A - 2011. - V. 115. - N. 17. - P. 4416-4426.
61. Oueslati A., Bulou A., Calvayrac F., Adil K., Gargouri M., Hlel F. Infrared, polarized Raman and ab initio calculations of the vibrational spectra of $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]_2\text{Cu}_2\text{Cl}_6$ crystals. // Vib. Spectroscop. - 2013. V. 64. - P. 10-20.
62. Castell O., Miralles J., Caballol R. Structural dependence of the singlet-triplet gap in doubly bridged copper dimers: a variational CI calculation. // Chem. Phys. - 1994. - V. 179. - N. 3. - P. 377-384.

-
63. Valero R., Costa R., de P. R. Moreira I., Truhlar D. G., Illas F. Performance of the M06 family of exchange-correlation functionals for predicting magnetic coupling in organic and inorganic molecules. // *J. Chem. Phys.* - 2008. - V. 128. - N. 11. - P. 114103-114110.
64. Rodriguez M., Llobet A., Corbella M. A theoretical analysis of how geometrical distortions on $\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2\text{Cu}$ dimers influence their electronic and magnetic properties. // *Polyhedron* - 2000. - V. 19. - N. 24-25. - P. 2483-2491.
65. Rocquefelte X., Schwarz K., Blaha P. Theoretical Investigation of the Magnetic Exchange Interactions in Copper(II) Oxides under Chemical and Physical Pressures. // *Sci. Rep.* - 2012. - V. 2. - P. 759.
66. Noodleman L. Valence bond description of antiferromagnetic coupling in transition metal dimers. // *J. Chem. Phys.* - 1981. - V. 74. - N. 10. - P. 5737-5743.
67. Ruiz E., Cano J., Alvarez S., Alemany P. Broken symmetry approach to calculation of exchange coupling constants for homobinuclear and heterobinuclear transition metal complexes. // *J. Comp. Chem.* - 1999. - V. 20. - N. 13. - P. 1391-1400.
68. Saito T., Yasuda N., Nishihara S., Yamanaka S., Kitagawa Y., Kawakami T., Okumura M., Yamaguchi K. Broken-symmetry natural orbital (BSNO)-Mk-MRCC study on the exchange coupling in the binuclear copper(II) compounds. // *Chem. Phys. Lett.* - 2011. - V. 505. - N. 1-3. - P. 11-15.
69. Caballol R., Castell O., Illas F., de P. R. Moreira I., Malrieu J. P. Remarks on the Proper Use of the Broken Symmetry Approach to Magnetic Coupling. // *J. Phys. Chem. A.* - 1997. - V. 101. - N. 42. - P. 7860-7866.
70. Chow C., Caputo R., Willett R. D., Gerstein B. C. Magnetic susceptibility study of $\varphi_4\text{AsCuCl}_3$: An example of a $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$ dimer with a ground state triplet. // *J. Chem. Phys.* - 1974. - V. 61. - N. 1. - P. 271-273.
71. Ferguson J. Electronic Absorption Spectrum and Structure of CuCl_4^{2-} . // *J. Chem. Phys.* - 1964. - V. 40. - N. 11. - P. 3406-3410.
72. Willett R. D., Haugen J. A., Lebsack J., Morrey J. Thermochromism in copper(II) chlorides. Coordination geometry changes in tetrachlorocuprate(2-)anions. // *Inorg. Chem.* - 1974. - V. 13. - N. 10. - P. 2510-2513.
73. Голубева Е.Н., Пергушов В.В., Кокорин А.И., Кочубей Д.И., Кривенцов В.В., Зубарева Н.А. Влияние нуклеарности хлоридных комплексов меди (II) на их

активность в каталитической реакции метатезиса связи C-Cl // Кинетика и катализ - 2008. - Т. 49. - № 5 - С. 773-778.

74. Ehara M., Piecuch P., Lutz J. J., Gour J. R. Symmetry-adapted-cluster configuration-interaction and equation-of-motion coupled-cluster studies of electronically excited states of copper tetrachloride and copper tetrabromide dianions. // Chem. Phys. - 2012. - V. 399. - P. 94-110.

75. Robinson D., Besley N. A. Modelling the spectroscopy and dynamics of plastocyanin. // Physical Chemistry Chemical Physics. - 2010. - V. 12. - N. 33. - P. 9667-9676.

76. Sharnoff M., Reimann C. W. Intrinsic and Lattice-Induced Distortion of the Tetrachlorocuprate Ion. // J. Chem. Phys. - 1965. - V. 43. - N. 9. - P. 2993-2996.

77. Willett R. D., Liles O. L., Michelson C. Electronic absorption spectra of monomeric copper(II) chloride species and the electron spin resonance spectrum of the square-planar CuCl_4^{2-} ion. // Inorg. Chem. - 1967. - V. 6. - N. 10. - P. 1885-1889.

78. Furlani C., Cervone E., Calzona F., Baldanza B. Crystal spectrum of bis-trimethylbenzylammoniumtetrachlorocuprate (II). // Theoret. Chim. Acta. - 1967. - V. 7. - N. 5. - P. 375-382.

79. Desjardins S. R., Penfield K. W., Cohen S. L., Musselman R. L., Solomon E. I. Detailed absorption, reflectance, and UV photoelectron spectroscopic and theoretical studies of the charge-transfer transitions of tetrachlorocuprate(2-) ion: correlation of the square-planar and the tetrahedral limits. // J. Am. Chem. Soc. - 1983. - V. 105. - N. 14. - P. 4590-4603.

80. Sharnoff M., Reimann C. W. Charge-Transfer Spectrum of the Tetrachlorocuprate Ion. // J. Chem. Phys. - 1967. - V. 46. - N. 7. - P. 2634-2640.

81. Bird B. D., Day P. Analysis of the Charge-Transfer Spectra of Some First-Transition-Series Tetrahalide Complexes. // J. Chem. Phys. - 1968. - V. 49. - N. 1. - P. 392-403.

82. Deeth R. J. Discrete variational $X\alpha$ calculations of the spectra of chlorocuprate(II) complexes: a detailed comparison with experiment and the cellular ligand field model. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. - 1990. - V. - N. 1. - P. 355-363.

83. Sousa C., de Jong W. A., Broer R., Nieuwpoort W. C. Theoretical characterization of the low-lying excited states of the CuCl molecule. // J. Chem. Phys. - 1997. - V. 106. - N. 17. - P. 7162-7169.

-
84. Sauri V., Serrano-Andrés L., Shahi A. R. M., Gagliardi L., Vancoillie S., Pierloot K. Multiconfigurational Second-Order Perturbation Theory Restricted Active Space (RASPT2) Method for Electronic Excited States: A Benchmark Study. // *J. Chem. Theory Comput.* - 2010. - V. 7. - N. 1. - P. 153-168.
85. Sharnoff M. Electron Paramagnetic Resonance and the Primarily 3d Wavefunctions of the Tetrachlorocuprate Ion. // *J. Chem. Phys.* - 1965. - V. 42. - N. 10. - P. 3383-3395.
86. Winter A., Thiel K., Zabel A., Klamroth T., Poppl A., Kelling A., Schilde U., Taubert A., Strauch P. Tetrahalidocuprates(ii) - structure and EPR spectroscopy. Part 2: tetrachloridocuprates(ii). // *New J. Chem.* - 2014. - V. 38. - N. 3. - P. 1019-1030.
87. Bonamartini-Corradi A., Battaglia L. P., Rubenacker J., Willett R. D., Grigereit T. E., Zhou P., Drumheller J. E. Structural, EPR, and magnetic characterization of bis(piperazinium) hexachlorocuprate-methanol and bis(1-methylpiperazinium) hexachlorocuprate. // *Inorg. Chem.* - 1992. - V. 31. - N. 18. - P. 3859-3863.
88. Huang P., Ping H., Zhao M. G. Theoretical examination of optical and EPR spectra for Cu^{2+} ion in K_2PdCl_4 crystal. // *J. Phys. Chem. Solids.* - 2003. - V. 64. - N. 3. - P. 523-525.
89. Chow C., Chang K., Willett R. D. Electron spin resonance spectra and covalent bonding in the square-planar CuCl_4^{2-} and CuBr_4^{2-} ions. // *J. Chem. Phys.* - 1973. - V. 59. - N. 5. - P. 2629-2640.
90. Dick A., Rahemi H., Krausz E. R., Hanson G. R., Riley M. J. The highly resolved electronic spectrum of the square planar CuCl_4^{2-} ion. // *J. Chem. Phys.* - 2008. - V. 129. - N. 21. - P. 214505-214512.
91. Jeong C. K., Kim Y. I., Choi S. N. Synthesis and characterization of bis(N,N-dimethyl-2-aminomethylthiophenium)tetrahalocuprate(II). // *Bull. Korean Chem. Soc.* - 1996. - V. 17. - N. 9. - P. 845-849.
92. Thiel K., Klamroth T., Strauch P., Taubert A. On the interaction of ascorbic acid and the tetrachlorocuprate ion $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ in CuCl nanoplatelet formation from an ionic liquid precursor (ILP). // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2011. - V. 13. - N. 30. - P. 13537-13543.
93. Голубева Е.Н., Лобанов А.В., Кокорин А.И. Промежуточные частицы в катализе радикальных реакций хлоруглеводородов // *Хим. физика.* - 2009. - Т. 28. - № 4. - С. 9-14.

-
94. Мыхаличко Б.М., Темкин О.Н., Мыськив М.Г. Полиядерные комплексы галогенидов меди(I): координационная химия и каталитические превращения алкинов. // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. - №11. – С. 1042-1070.
95. Subramanian L., Hoffmann R. Bonding in halocuprates. // Inorg. Chem. - 1992. - V. 31. - N. 6. - P. 1021-1029.
96. Hasselgren C., Stenhagen G., Öhrström L., Jagner S. On tuning the copper(I) coordination number in halocuprate(I) anions: new insights into cation control. // Inorg. Chim. Acta. - 1999. - V. 292. - N. 2. - P. 266-271.
97. Persson I., Sandstroem M., Steel A. T., Zapatero M. J., Aakesson R. A large-angle x-ray scattering, XAFS, and vibrational spectroscopic study of copper(I) halide complexes in dimethyl sulfoxide, acetonitrile, pyridine, and aqueous solutions. // Inorg. Chem. - 1991. - V. 30. - N. 21. - P. 4075-4081.
98. Fulton J. L., Hoffmann M. M., Darab J. G. An X-ray absorption fine structure study of copper(I) chloride coordination structure in water up to 325°C. // Chem. Phys. Lett. - 2000. - V. 330. - N. 3–4. - P. 300-308.
99. Sham T. K., Hastings J. B., Perlman M. L. Application of the EXAFS method to Jahn—Teller ions: static and dynamic behavior of $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ and $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ in aqueous solution. // Chem. Phys. Lett. - 1981. - V. 83. - N. 2. - P. 391-396.
100. Kozlevcar B., Segedin P. Structural analysis of a series of copper(II) coordination compounds and correlation with their magnetic properties. // Croat. Chem. Acta. - 2008. - V. 81. - N. 2. - P. 369-379.
101. Rao V. M., Sathyanarayana D. N., Manohar H. X-Ray crystal structures of some adducts of dimeric copper(II) acetate. Nature of the copper-copper interaction. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. - 1983. - N. 10. - P. 2167-2173.
102. Неорганическая химия в 3-х томах. Том 3. Химия переходных элементов, книга 2. Под ред. Третьякова Ю.Д. // Дроздов А.А., Зломанов В.П., Мазо Г.Н., Спиридонов Ф.М. М.: Издательский центр «Академия», 2007. 400 с.
103. Nomura M., Yamaguchi T. SOLUTE STRUCTURE OF COPPER(II)ACETATE SOLUTIONS IN LIQUID AND GLASSY STATES. // J. Phys. - 1986. - V. 47. - P. 103-106.

-
104. Tsou T. T., Loots M., Halpern J. Kinetic determination of transition metal-alkyl bond dissociation energies: application to organocobalt compounds related to B₁₂ coenzymes. // *J. Am. Chem. Soc.* - 1982. - V. 104. - N. 2. - P. 623-624.
105. Goldstein S., Czapski G., van Eldik R., Shaham N., Cohen H., Meyerstein D. High-Pressure Pulse-Radiolysis Study of the Formation and Decomposition of Complexes with Iron–Carbon σ Bonds: Mechanistic Comparison for Different Metal Centers. // *Inorg. Chem.* - 2001. - V. 40. - N. 19. - P. 4966-4970.
106. Rollick K. L., Kochi J. K. Oxidation-reduction mechanisms. Inner-sphere and outer-sphere electron transfer in the reduction of iron(III), ruthenium(III), and osmium(III) complexes by alkyl radicals. // *J. Am. Chem. Soc.* - 1982. - V. 104. - N. 5. - P. 1319-1330.
107. Bacha J. D., Kochi J. K. Oxidation of alkyl radicals from decarboxylation of acids by lead(IV) and copper(II). // *J. Org. Chem.* - 1968. - V. 33. - N. 1. - P. 83-93.
108. Masarwa A., Meyerstein D. Radical Reactions with Metal Complexes in Aqueous Solutions. // *Inorganic and Bio-Inorganic Chemistry 9. Inorganic Reaction Mechanisms* Ed I. Bertini, in *Encyclopedia of Life Support Systems.(EOLSS)*, Developed Under the Auspices of the UNESCO, Eolss Publishers, Oxford, UK, [<http://www.eolss.net>], 2006.
109. Ferraudi G. Photochemical generation of metastable methylcopper complexes. Oxidation-reduction of methyl radicals by copper complexes. // *Inorg. Chem.* - 1978. - V. 17. - N. 9. - P. 2506-2508.
110. Burg A., Meyerstein D. The chemistry of monovalent copper in aqueous solutions. // *Advances in Inorganic Chemistry*. Eds.: E. Rudi van and I.-B. Ivana. Academic Press. V. 64. P. 219-261.
111. Киселева О.Б., Плюснин В.Ф., Бажин Н.М. Природа промежуточного продукта фотолиза хлорида меди(II) в этиловом спирте // *ХВЭ*. – 1978. – Т. 12. - С. 87-88.
112. Das S., Ferraudi G. Photochemistry of copper(II)-poly(acrylic acid) complexes: Photogeneration and photolysis of an alkyl-copper intermediate. // *Inorg. Chem.* - 1986. - V. 25. - N. 7. - P. 1066-1068.
113. Kochi J. K. Photolyses of Metal Compounds: Cupric Chloride in Organic Media. // *J. Am. Chem. Soc.* - 1962. - V. 84. - N. 11. - P. 2121-2127.
114. Silva P. A. C. d., David P. G. Photoredox Chemistry of Copper(II) Perchlorate in Methanolic Medium. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* - 1982. - V. 55. - N. 8. - P. 2673-2674.

-
115. Mereshchenko A. S., Pal S. K., Karabaeva K. E., El-Khoury P. Z., Tarnovsky A. N. Photochemistry of Monochloro Complexes of Copper(II) in Methanol Probed by Ultrafast Transient Absorption Spectroscopy. // *J. Phys. Chem. A.* - 2011. - V. 116. - N. 11. - P. 2791-2799.
116. Jenkins C. L., Kochi J. K. Homolytic and ionic mechanisms in the ligand-transfer oxidation of alkyl radicals by copper(II) halides and pseudohalides. // *J. Am. Chem. Soc.* - 1972. - V. 94. - N. 3. - P. 856-865.
117. Jenkins C. L., Kochi J. K. Solvolytic routes via alkylcopper intermediates in the electron-transfer oxidation of alkyl radicals. // *J. Am. Chem. Soc.* - 1972. - V. 94. - N. 3. - P. 843-855.
118. Freiberg M., Meyerstein D. Reactions of aliphatic free radicals with copper cations in aqueous solution. Part 2.-Reactions with cupric ions: a pulse radiolysis study. // *J. Chem. Soc. Faraday I.* - 1980. - V. 76. - N. 0. - P. 1825-1837.
119. Freiberg M., Meyerstein D. An intermediate with a copper-carbon bond formed by the reaction of copper ions with $\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ radicals in aqueous solutions. // *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* - 1977. - V. - N. 4. - P. 127-128.
120. Хмелинский И.В., Плюсин В.Ф., Грицан Н.П., Бажин Н.М. Лазерный импульсный фотолиз замороженных этанольных растворов хлоридных комплексов Cu(II). // *Хим. Физ.* - 1985. - Т. 4. - № 12. - С. 1666-1669.
121. Freiberg M., Mulac W. A., Schmidt K. H., Meyerstein D. Reactions of aliphatic free radicals with copper cations in aqueous solutions. Part 3.-Reactions with cuprous ions: a pulse radiolysis study. // *J. Chem. Soc. Faraday I.* - 1980. - V. 76. - P. 1838-1848.
122. Miyamoto R., Santo R., Matsushita T., Nishioka T., Ichimura A., Teki Y., Kinoshita I. A complete series of copper(II) halide complexes (X = F, Cl, Br, I) with a novel Cu(II)-C(sp₃) bond. // *Dalton Transactions.* - 2005. - V. - N. 19. - P. 3179-3186.
123. Furuta H., Ishizuka T., Osuka A., Uwatoko Y., Ishikawa Y. Metal Complexes of an N-Confused Calix[4]phyrin Derivative—The First X-ray Structure of an Organometallic Compound of Divalent Copper. // *Angew. Chem.* - 2001. - V. 113. - N. 12. - P. 2385-2387.
124. Chmielewski P. J., Latos-Grażyński L., Schmidt I. Copper(II) Complexes of Inverted Porphyrin and Its Methylated Derivatives. // *Inorg. Chem.* - 2000. - V. 39. - N. 24. - P. 5475-5482.

-
125. Maeda H., Osuka A., Ishikawa Y., Aritome I., Hisaeda Y., Furuta H. N-Confused Porphyrin-Bearing meso-Perfluorophenyl Groups: A Potential Agent That Forms Stable Square-Planar Complexes with Cu(II) and Ag(III). // *Org. Lett.* - 2003. - V. 5. - N. 8. - P. 1293-1296.
126. Плюснин В.Ф., Бажин Н.М., Усов О.М. Фотохимия растворов Cu(II) при высоких концентрациях в спирте и диметилформамиде. // *Журн. Физ. Хим.* - 1979. - Т.53. - №10. - С. 672-675.
127. Golubeva E. N., Gromov O. I., Zhidomirov G. M. Cu(II)-Alkyl Chlorocomplexes: Stable Compounds or Transients? DFT Prediction of their Structure and EPR Parameters. // *J. Phys. Chem. A.* - 2011. - V. 115. - N. 28. - P. 8147-8154.
128. Gromov O. I., Zubanova E. M., Golubeva E. N., Plyusnin V. F., Zhidomirov G. M., Melnikov M. Y. UV-Vis Identification and DFT-Assisted Prediction of Structures of Cu(II)-Alkyl Chlorocomplexes. // *J. Phys. Chem. A.* - 2012. - V. 116. - N. 47. - P. 11581-11585.
129. Lobanov A. V., Golubeva E. N., Mel'nikov M. Y. Photochemical synthesis and interconversions of organocopper(II) complexes in low-temperature matrices: an EPR study. // *Mendeleev Comm.* - 2010. - V. 20. - N. 6. - P. 343-345.
130. Gromov O. I., Golubeva E. N., Zhidomirov G. M., Mel'nikov M. Y. Compounds with the copper(II)-carbon bond: EPR spectroscopy and quantum chemistry. // *Doklady Physical Chemistry.* - 2013. - V. 451. - N. 1. - P. 154-156.
131. Richardson H. W. Handbook of Copper Compounds and Applications. // CRC Press. - 1997.- 448 p.
132. Попова Т.В., Аксенова Н.В. Координационные соединения меди в неустойчивых степенях окисления // *Координационная Химия.* – 2003. – Т. 29. - №11. – С. 803-827.
133. Kirksey S. T., Margerum D. W. Oxidative decarboxylation of glyoxylate ion by a deprotonated-amine copper(III)-peptide complex. // *Inorg. Chem.* - 1979. - V. 18. - N. 4. - P. 966-970.
134. Mahadevan V., Hou Z., Cole A. P., Root D. E., Lal T. K., Solomon E. I., Stack T. D. P. Irreversible Reduction of Dioxygen by Simple Peralkylated Diamine-Copper(I) Complexes: Characterization and Thermal Stability of a $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ Core. // *J. Am. Chem. Soc.* - 1997. - V. 119. - N. 49. - P. 11996-11997.

-
135. Eujen R., Hoge B., Brauer D. J. Synthesis and properties of donor-free bis(difluoromethyl) cadmium, $(CF_2H)_2Cd$ NMR spectroscopic detection and structure of tetrakis(difluoromethyl) cuprate(III) and related compounds. // *J. Organomet. Chem.* - 1996. - V. 519. - N. 1–2. - P. 7-20.
136. Naumann D., Roy T., Tebbe K.-F., Crump W. Synthesis and Structure of Surprisingly Stable Tetrakis(trifluoromethyl)cuprate(III) Salts. // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 1993. - V. 32. - N. 10. - P. 1482-1483.
137. Pawlicki M., Kańska I., Latos-Grażyński L. Copper(II) and Copper(III) Complexes of Pyrrole-Appended Oxacarborporphyrin. // *Inorg. Chem.* - 2007. - V. 46. - N. 16. - P. 6575-6584.
138. Furuta H., Maeda H., Osuka A. Doubly N-Confused Porphyrin: A New Complexing Agent Capable of Stabilizing Higher Oxidation States. // *J. Am. Chem. Soc.* - 2000. - V. 122. - N. 5. - P. 803-807.
139. Xifra R., Ribas X., Llobet A., Poater A., Duran M., Solà M., Stack T. D. P., Benet-Buchholz J., Donnadieu B., Mahía J., Parella T. Fine-Tuning the Electronic Properties of Highly Stable Organometallic Cu(III) Complexes Containing Monoanionic Macrocyclic Ligands. // *Chem. Eur. J.* - 2005. - V. 11. - N. 17. - P. 5146-5156.
140. Casitas A., King A. E., Parella T., Costas M., Stahl S. S., Ribas X. Direct observation of Cu^I/Cu^{III} redox steps relevant to Ullmann-type coupling reactions. // *Chem. Sci.* - 2010. - V. 1. - N. 3. - P. 326-330.
141. Willert-Porada M. A., Burton D. J., Baenziger N. C. Synthesis and X-ray structure of bis(trifluoromethyl)(N,N-diethyldithiocarbamate)-copper; a remarkably stable perfluoroalkylcopper(III) complex. // *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* - 1989. - V. - N. 21. - P. 1633-1634.
142. Yoshikai N., Nakamura E. Mechanisms of Nucleophilic Organocopper(I) Reactions. // *Chem. Rev.* - 2011. - V. 112. - N. 4. - P. 2339-2372.
143. van Koten G. Organocopper Compounds: From Elusive to Isolable Species, from Early Supramolecular Chemistry with $RCuI$ Building Blocks to Mononuclear $R_{2-n}Cu^{II}$ and $R_{3-m}Cu^{III}$ Compounds. A Personal View. // *Organometallics.* - 2012. - V. 31. - N. 22. - P. 7634-7646.

-
144. Hu H., Snyder J. P. Organocuprate Conjugate Addition: The Square-Planar "Cu^{III}" Intermediate. // *J. Am. Chem. Soc.* - 2007. - V. 129. - N. 23. - P. 7210-7211.
145. Gärtner T., Henze W., Gschwind R. M. NMR-Detection of Cu(III) Intermediates in Substitution Reactions of Alkyl Halides with Gilman Cuprates. // *J. Am. Chem. Soc.* - 2007. - V. 129. - N. 37. - P. 11362-11363.
146. Nakamura E., Yamanaka M., Mori S. Complexation of Lewis Acid with Trialkylcopper(III): On the Origin of BF₃-Acceleration of Cuprate Conjugate Addition. // *J. Am. Chem. Soc.* - 2000. - V. 122. - N. 8. - P. 1826-1827.
147. Bertz S. H., Cope S., Dorton D., Murphy M., Ogle C. A. Organocuprate Cross-Coupling: The Central Role of the Copper(III) Intermediate and the Importance of the Copper(I) Precursor. // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2007. - V. 46. - N. 37. - P. 7082-7085.
148. Bartholomew E. R., Bertz S. H., Cope S. K., Murphy M. D., Ogle C. A., Thomas A. A. Serendipity strikes again-efficient preparation of lithium tetramethylcuprate(iii) via rapid injection NMR. // *Chem. Commun.* - 2010. - V. 46. - N. 8. - P. 1253-1254.
149. Bartholomew E. R., Bertz S. H., Cope S., Dorton D. C., Murphy M., Ogle C. A. Neutral organocopper(III) complexes. // *Chem. Commun.* - 2008. - V. - N. 10. - P. 1176-1177.
150. Baskaran S., Venuvanalingam P., Sivasankar C. Understanding the stability, electronic and molecular structure of some copper(III) complexes containing alkyl and non alkyl ligands: Insights from DFT calculations. // *J. Organomet. Chem.* - 2011. - V. 696. - N. 13. - P. 2627-2634.
151. Snyder J. P. Elusiveness of Cu(III) Complexation; Preference for Trifluoromethyl Oxidation in the Formation of [Cu^I(CF₃)₄]⁻ Salts. // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 1995. - V. 34. - N. 1. - P. 80-81.
152. Putau A., Brand H., Koszinowski K. Tetraalkylcuprates(III): Formation, Association, and Intrinsic Reactivity. // *J. Am. Chem. Soc.* - 2011. - V. 134. - N. 1. - P. 613-622.
153. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. // *J. Chem. Phys.* - 1999. - V. 110. - N. 13. - P. 6158-6170.
154. Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S., Windus T. L., Dupuis M., Montgomery J.

-
- A. General atomic and molecular electronic structure system. // *J. Comp. Chem.* - 1993. - V. 14. - N. 11. - P. 1347-1363.
155. Gordon M. S., Schmidt M. W. Chapter 41 - Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later.// *Theory and Applications of Computational Chemistry*. Ed. C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim and G. E. Scuseria. Amsterdam, Elsevier. - 2005. - P. 1167-1189.
156. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2005. - V. 7. - N. 18. - P. 3297-3305.
157. Noodleman L., Davidson E. R. Ligand spin polarization and antiferromagnetic coupling in transition metal dimers. // *Chem. Phys.* - 1986. - V. 109. - N. 1. - P. 131-143.
158. Bode B. M., Gordon M. S. Macmolplt: a graphical user interface for GAMESS. // *J. Mol. Graph.* - 1998. - V. 16. - N. 3. - P. 133-138.
159. Ishida K., Morokuma K., Komornicki A. The intrinsic reaction coordinate. An abinitio calculation for $\text{HNC} \rightarrow \text{HCN}$ and $\text{H}^- + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}^-$ // *J. Chem. Phys.* - 1977. - V. 66. - N. 5. - P. 2153-2156.
160. Miertuš S., Scrocco E., Tomasi J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. // *Chem. Phys.* - 1981. - V. 55. - N. 1. - P. 117-129.
161. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery Jr. J. A., Vreven T., Kudin K. N., Burant J. C., Millam J. M., Iyengar S. S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J. E., Hratchian H. P., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A. D., Strain M. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara

-
- A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Gonzalez C., Pople J. A. Gaussian 03, Revision C.02 // Gaussian, Inc., Wallingford CT. - 2004.
162. Wachters A. J. H. Gaussian Basis Set for Molecular Wavefunctions Containing Third-Row Atoms. // *J. Chem. Phys.* - 1970. - V. 52. - N. 3. - P. 1033-1036.
163. Hay P. J. Gaussian basis sets for molecular calculations. The representation of 3d orbitals in transition-metal atoms. // *J. Chem. Phys.* - 1977. - V. 66. - N. 10. - P. 4377-4384.
164. Krishnan R., Binkley J. S., Seeger R., Pople J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. // *J. Chem. Phys.* - 1980. - V. 72. - N. 1. - P. 650-654.
165. McLean A. D., Chandler G. S. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11–18. // *J. Chem. Phys.* - 1980. - V. 72. - N. 10. - P. 5639-5648.
166. Frisch M. J., Pople J. A., Binkley J. S. Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets. // *J. Chem. Phys.* - 1984. - V. 80. - N. 7. - P. 3265-3269.
167. Carpenter J. E. Weinhold F. Analysis of the geometry of the hydroxymethyl radical by the “different hybrids for different spins” natural bond orbital procedure // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. - 1988. - V. 169. - P.41-62.
168. ChemCraft program, <http://www.chemcraftprog.com>.
169. Neese F. The ORCA program system. // *WIREs Comput. Mol. Sci.* - 2012. - V. 2. - N. 1. - P. 73-78.
170. Sinnecker S., Rajendran A., Klamt A., Diedenhofen M., Neese F. Calculation of Solvent Shifts on Electronic g-Tensors with the Conductor-Like Screening Model (COSMO) and Its Self-Consistent Generalization to Real Solvents (Direct COSMO-RS). // *J. Phys. Chem. A*. - 2006. - V. 110. - N. 6. - P. 2235-2245.
171. Petrenko T., Kossmann S., Neese F. Efficient time-dependent density functional theory approximations for hybrid density functionals: Analytical gradients and parallelization. // *J. Chem. Phys.* - 2011. - V. 134. - N. 5. - P. 054116-054129.
172. Neese F., Wennmohs F., Hansen A., Becker U. Efficient, approximate and parallel Hartree–Fock and hybrid DFT calculations. A ‘chain-of-spheres’ algorithm for the Hartree–Fock exchange. // *Chem. Phys.* - 2009. - V. 356. - N. 1–3. - P. 98-109.

-
173. Shelaev I. V., Gostev F. E., Mamedov M. D., Sarkisov O. M., Nadtochenko V. A., Shuvalov V. A., Semenov A. Y. Femtosecond primary charge separation in *Synechocystis* sp. PCC 6803 photosystem I. // *Biochim. Biophys. Acta.* - 2010. - V. 1797. - N. 8. - P. 1410-1420.
174. Kovalenko S. A., Dobryakov A. L., Ruthmann J., Ernsting N. P. Femtosecond spectroscopy of condensed phases with chirped supercontinuum probing. // *Phys. Rev. A.* - 1999. - V. 59. - N. 3. - P. 2369-2384.
175. Ushakov E. N., Nadtochenko V. A., Gromov S. P., Vedernikov A. I., Lobova N. A., Alfimov M. V., Gostev F. E., Petrukhin A. N., Sarkisov O. M. Ultrafast excited state dynamics of the bi- and termolecular stilbene-viologen charge-transfer complexes assembled via host-guest interactions. // *Chem. Phys.* - 2004. - V. 298. - N. 1-3. - P. 251-261.
176. Vorobiev A.Kh., Chumakova N.A. // *Nitroxides – Theory, Experiment and Applications.* Ed. Kokorin A.I. Rijeka: InTech, 2012. - P.57.
177. Мельников М.Я., Иванов В.Л. Экспериментальные методы химической кинетики. Фотохимия. Издательство Московского университета. 2004.125 с.
178. Зубанова Е.М., Голубева Е.Н., Жидомиров Г.М.. Механизмы взаимодействия хлоридных комплексов меди с органическими радикалами. XXV конференция «Современная химическая физика». 2013. Тезисы докладов. С. 192.
179. Golubeva E. N., Zubanova E. M., Zhidomirov G. M. The nature of Cu-C bond and copper oxidation state in chloroorganocuprates $[\text{CuCl}_n\text{CH}_3]^{2-n}$. // *Journal of Physical Organic Chemistry.* - 2013. - V. 26. - N. 9. - P. 724-729.
180. Hathaway B. J., Copper. In *Comprehensive coordination chemistry*; Wilkinson G., Gillard R. D., McCleverty J. A., Eds.; Pergamon. Oxford, 1987, 5, 533-774.
181. Zubanova E.M., Golubeva E.N., Zhidomirov G.M.. Two mechanisms of chlorocuprate reactions with alkyl radicals: dramatic role of nuclearity // *Organometallics – 2014.* - V. 33. - N. 1. - P. 121-128.
182. Zubanova E.M., Golubeva E.N., Zhidomirov G.M.. Mechanisms of Reactions of Copper Complexes with Alkyl Radicals // *Athmospere, Ionospere, Safety, Proceedings of IV International conference.* 2014. P. 136-138.

-
183. Zubanova E.M., Golubeva E.N., Zhidomirov G.M. DFT-modeling of copper(II) complexes reactions with organic radicals. 14th V.A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry. 2014.
184. Зубанова Е.М., Громов О.И., Голубева Е.Н., Мельников М.Я. Кинетика фотопревращений тетрахлокоупратов четвертичного аммония в низкотемпературной матрице // Химия Высоких Энергий - 2014.- Т. 48. - №6. - С. 487-490.
185. Vorobiev A.Kh., Gurman V.S. Solid phase photoinitiated ligand exchange reactions in chromium(III) complexes // J. Photochem. - 1982. - V. 20. - P. 123-137.
186. Golubeva E.N., Zubanova E.M., Shelaev I.V., Gostev F.E., Melnikov M.Ya., Nadtochenko V.A.. Femtosecond spectroscopy and TD-DFT calculations of CuCl_4^{2-} excited states // Dalton Trans. - 2014. - V. 43. - N. 47. - P. 17820-17827.
187. Edington M. D., Diffey W. M., Doria W. J., Riter R. E., Beck W. F. Radiationless decay from the ligand-to-metal charge-transfer state in the blue copper protein plastocyanin. // Chem. Phys. Lett. - 1997. - V. 275. - N. 1–2. - P. 119-126.
188. Mereshchenko A. S. Ultrafast photochemistry of polyatomic molecules containing labile halogen atoms in solution. Ph.D. Dissertation. Graduate College of Bowling Green State University: USA, 2013. 274 p.