УДК 541.138: 547.1'3: 546.711: 546.56: 546.131

Redox Properties of Binuclear Rhenium-Platinum Vinylidene Complexes with Phosphorus Containing Ligands

Galina V. Burmakina^{*a,c}, Victor V. Verpekin^a,
Dmitry V. Zimonin^a, Oleg S. Chudin^a,
Ruslan O. Ergaev^c and Anatoly I. Rubaylo^{a,b,c}

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

^b*Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS
50 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

^c*Siberian Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia*

Received 12.09.2015, received in revised form 26.02.2016, accepted 14.03.2016

The redox properties of new binuclear μ -vinylidene complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}^{\text{I}} = \text{C}^2\text{HPh})\text{LL}'$ [$\text{L} = \text{CO}$, $\text{L}' = \text{PPh}_3$ (1); $\text{L} = \text{CO}$, $\text{L}' = \text{P}(\text{OPr}^i)_3$ (2); $\text{L} = \text{L}' = \text{PPh}_3$ (3); $\text{L} = \text{L}' = \text{P}(\text{OPr}^i)_3$ (4)] were studied by electrochemical methods at a platinum, a glassed carbon and a dropping mercury electrodes in acetonitrile solutions. It was established that one-electron oxidation of 3 and 4 results in a cleavage of the Re-Pt and Pt-C^I bonds affording vinylidene complex $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt} = \text{C} = \text{CHPh}$ and $[\text{PtLL}']$ fragments. In contrast to complexes 3 and 4, one-electron oxidation of 1 and 2 is reversible, indicating the greater electrochemical stability of lasts relative to 3 and 4.

Keywords: electrochemistry, redox properties, binuclear complexes, vinylidene, rhenium, platinum, phosphorus containing ligands.

DOI: 10.17516/1998-2836-2016-9-1-13-19.

Редокс-свойства биядерных рений-платиновых винилиденовых комплексов с фосфорсодержащими лигандами

Г.В. Бурмакина^{а,в}, В.В. Верпекин^а, Д.В. Зимонин^а,
О.С. Чудин^а, Р.О. Ергаев^в, А.И. Рубайло^{а,б,в}

^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24

^бКрасноярский научный центр СО РАН
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50

^вСибирский федеральный университет
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

Электрохимическими методами на платиновом, стеклоуглеродном и ртутном капельном электродах в ацетонитриле изучены редокс-свойства новых биядерных μ -винилиденовых комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}^i = \text{C}^i\text{HPh})\text{LL}'$, где $L = \text{CO}$, $L' = \text{PPh}_3$ (1); $L = \text{CO}$, $L' = \text{P}(\text{OPr}^i)_3$ (2); $L = L' = \text{PPh}_3$ (3); $L = L' = \text{P}(\text{OPr}^i)_3$ (4). Установлено, что одноэлектронное необратимое окисление комплексов 3-4 приводит к разрыву связей Re-Pt , Pt-C^i , образованию моноядерного винилиденового комплекса рения $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re} = \text{C} = \text{CHPh}$ и PtLL' -фрагментов. В отличие от комплексов 3, 4 одноэлектронное окисление комплексов 1, 2 протекает обратимо, что свидетельствует об их большей устойчивости в редокс-реакциях по сравнению с 3, 4.

Ключевые слова: электрохимия, редокс-свойства, биядерные комплексы, винилиден, рений, платина, фосфорсодержащие лиганды.

Введение

Гетерометаллические комплексы и кластеры, содержащие переходные металлы и органические лиганды различной природы, перспективны в качестве исходных веществ для получения новых полиметаллических материалов, моделей каталитических систем в реакциях превращения органических молекул на металлических центрах [1-9]. Интерес к этим соединениям обусловлен и их способностью участвовать в редокс-реакциях, возможностью варьировать их окислительно-восстановительные и, соответственно, другие свойства комплексов и материалов на их основе в широких пределах путем изменения природы одного или нескольких атомов металлов, образующих металлоостов, и их лигандного окружения. Поэтому электрохимическое изучение зависимости редокс-свойств таких соединений от их состава и строения является актуальным.

В этой связи особый интерес представляют μ -винилиденовые гетеробиметаллические комплексы с остовом RePt , так как лигандное окружение атома платины можно легко варьировать, сохраняя при этом строение центрального фрагмента комплекса, а именно карбодиметаллоцикла $\text{RePt}(\mu\text{-C} = \text{CHPh})$, образованного мостиковым фенилвинилиденовым лигандом и двумя атомами металлов, имеющими связь металл-металл [10].

Ранее нами были синтезированы и изучены рений-платиновые комплексы типа $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{P-P})$, содержащие хелатные дифосфиновые лиганды P-P-dppm, dppe, dppr при атоме платины [10, 11].

Настоящая работа является продолжением исследований биядерных гетерометаллических μ -винилиденовых комплексов и посвящена электрохимическому изучению редокс-свойств новых комплексов типа $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{LL}'$, где $\text{L} = \text{CO}$, $\text{L}' = \text{PPh}_3$ (**1**); $\text{L} = \text{CO}$, $\text{L}' = \text{P(OPr}^i)_3$ (**2**); $\text{L} = \text{L}' = \text{PPh}_3$ (**3**); $\text{L} = \text{L}' = \text{P(OPr}^i)_3$ (**4**) в ацетонитриле на ртутном капельном (р.к.э), платиновом (Pt) и стеклоуглеродном (СУ) электродах методами полярографии, циклической вольтамперометрии и электролиза при контролируемом потенциале. Особенность изучаемых в данной работе комплексов **1-4** – наличие в координационной сфере платины терминальных лигандов L, L', различающихся по своей природе:

Для установления схемы редокс-превращений комплексов **1-4** в этих же экспериментальных условиях снят моноядерный η^1 -винилиденовый комплекс рения $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$ (**5**), являющийся исходным соединением при их получении. Электрохимия и свойства комплекса **5** подробно изучены в работах [11, 12].

Экспериментальная часть

Комплексы **1-4** синтезированы по методикам [13, 14].

Электрохимические измерения проводили с использованием свежеприготовленных растворов соединений в ацетонитриле в атмосфере аргона при комнатной температуре. В качестве фонового электролита использовали 0.1 М Et_4NBF_4 . Полярограммы и циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали на потенциостате IPC-Pro M с компьютерным и программным обеспечением по трехэлектродной схеме. В качестве рабочих электродов применяли ртутный капельный электрод (р.к.э.) с принудительным отрывом капель ($m = 3.6$ мг/с, $\tau = 0.23$ с) и стационарные: платиновый электрод диаметром 1 мм или стеклоуглеродный электрод диаметром 5 мм, в тефлоновых корпусах (10 мм). Электродом сравнения служил полуэлемент $\text{Ag}/0.1$ М AgNO_3 в MeCN, соединенный с ячейкой электролитическим мостом, заполненным фоновым электролитом. В качестве вспомогательного электрода применяли платиновую спираль, помещенную в стеклянную трубку с пористым фильтром. Число электронов, участвующих в каждой стадии восстановления, определяли сравнением высот волн исследуемых соединений с высотой одноэлектронной волны хорошо изученного комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$ (**5**) [12]. Электролиз при контролируемом потенциале (ЭКП) проводили на потенциостате IPC-Pro M по трехэлектродной схеме. Рабочим электродом служила платиновая пластина площадью 4 см². Электрод

сравнения – Ag/0.1 М AgNO₃ в MeCN, вспомогательный – Pt. Электролиз осуществляли при интенсивном перемешивании и барботировании аргоном. Химическое окисление комплексов **1-4** проводили с использованием борфторида ферроцена [Fc][BF₄] (Fc = [(C₅H₅)₂Fe]⁺) [15].

Регистрацию ИК-спектров проводили на ИК-Фурье-спектрометре Vector 22 (фирмы Bruker) в области валентных колебаний СО-групп (1600 – 2200 см⁻¹) в кюветах с толщиной слоя 0.646 мм. Кюветы предварительно продували аргоном.

Результаты и обсуждение

Электрохимические характеристики комплексов **1-5** приведены в таблице.

Как видно из таблицы, комплексы **1-4** окисляются и восстанавливаются в несколько стадий. Значения E_{1/2} первой одноэлектронной стадии восстановления комплексов **1-4** на р.к.э. сдвигаются в катодную область в следующем порядке: **1** < **2** < **3** < **4**, в соответствии с изменением электронодонорных свойств лигандов L, L'. Так, замещение трифенилфосфиновых лигандов в комплексах **1** и **3** на P(OPrⁱ)₃ приводит к смещению значений E_{1/2} восстановления комплексов **2** и **4** в катодную область (табл.) в соответствии с изменением электронодонорных свойств лигандов PPh₃ и P(OPrⁱ)₃.

Замещение σ-донорных фосфорсодержащих лигандов в **3**, **4** на π-акцепторный СО-лиганд приводит к смещению значений потенциалов окисления комплексов **1** и **2** на Pt- и СУ-электродах в анодную область (табл.). При этом для комплекса **2**, содержащего более слабый σ-донорный лиганд P(OPrⁱ)₃, это смещение выражено сильнее.

Следует отметить, что электрохимическое окисление комплексов **1** и **2**, содержащих СО-лиганд, значительно отличается от комплексов **3**, **4**. На ЦВА комплексов **3**, **4** в отличие от **1** и **2** (табл.) присутствует волна окисления при 0.33 В (рис. 1а, пик А₂).

Таблица. Электрохимические характеристики биядерных рений-платиновых μ-винилиденовых комплексов с фосфорсодержащими лигандами (MeCN, 0.1 М Et₄NBF₄, 2 мМ, Ag/ 0.1 М AgNO₃ в MeCN)

Соединение	E _{1/2} , В (n)			
	Pt	СУ		Р.к.э.
	Окисл.	Окисл.	Восст.	Восст.
Cp(CO) ₂ RePt(μ-C = CHPh)(CO)(PPh ₃) (1)	0.17(1) ^a 1.07(1)	0.18(1) ^a 1.02(1)	-2.32(1) ^a	-2.33(1) -3.00(1) -3.10 (1)
Cp(CO) ₂ RePt(μ-C = CHPh)(CO)[P(OPr ⁱ) ₃] (2)	0.22(1)	0.26(1) ^a	-2.50(1) ^a	-2.47(1) -2.71(1) -3.00(1)
Cp(CO) ₂ RePt(μ-C = CHPh)(PPh ₃) ₂ (3)	-0.07(1) 0.26(1) 0.33(1)	0.00(1) 0.29(1) 0.36(1)	–	-2.60(1) -2.80(1) -3.00(1)
Cp(CO) ₂ RePt(μ-C = CHPh)[P(OPr ⁱ) ₃] ₂ (4)	-0.12(1) 0.33(1)	-0.07(1) 0.35(1)	–	-2.87(1) -3.08(1)
Cp(CO) ₂ Re = C = CHPh (5)	0.33 (1)	0.36(1)	-2.18(1)	-2.21 (1) -2.82 (1)

Примечание. n – число электронов, участвующих в потенциалопределяющей стадии электродной реакции; а – обратимая стадия.

Совпадение значений потенциалов второй или третьей волны окисления биядерных комплексов **4**, **3** соответственно на Pt-электроде (табл., рис. 1а, пик А₂) с E_{1/2} одноэлектронного окисления моноядерного винилиденового комплекса Cp(CO)₂Re = C = CHPh (**5**) (E_{1/2} = 0.33 В) (рис. 1б, пик Б₁) свидетельствует об образовании комплекса **5** после одноэлектронного окисления комплексов **3**, **4**. Для подтверждения этого предположения проведен ЭКП предельного тока первой волны окисления биядерных комплексов **3**, **4**, а также их химическое окисление с использованием [Fc][BF₄], с последующей идентификацией продуктов окисления комплексов методами электрохимии и ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах растворов, отобранных из электрохимической ячейки как после ЭКП, так и после химического окисления, в области валентных колебаний СО-групп наблюдаются две полосы с частотами (1994 и 1920 см⁻¹), соответствующими колебаниям карбонильных групп комплекса **5**.

Таким образом, на основании полученных результатов установлено, что одноэлектронное необратимое окисление биядерных комплексов **3**, **4** на Pt- и СУ-электродах приводит к отщеплению фрагмента [PtL₂] и образованию моноядерного винилиденового комплекса **5**. Предложена следующая схема окисления комплексов **3**, **4**:

Одноэлектронное окисление трикарбонильных комплексов **1**, **2** в отличие от **3**, **4** на Pt- и СУ-электродах протекает обратимо (рис. 2, пики А₁, А₁'), а восстановление на СУ квазиобратимо (рис. 2, пики А₃, А₃'), что свидетельствует о большей устойчивости комплексов **1**, **2** в редокс-реакциях по сравнению с комплексами **3**, **4**.

При этом на ЦВА комплексов **1**, **2** отсутствует волна окисления при E_{1/2} = 0.33 В (рис. 2), соответствующая окислению моноядерного комплекса **5**.

Рис. 1. Циклические вольтамперограммы комплексов: а – Cp(CO)₂RePt(μ-C = CHPh)[P(OPrⁱ)₂]₂ (**4**); б – Cp(CO)₂Re = C = CHPh (**5**) (Pt, MeCN, 0.1 М Et₄NBF₄, Ag/0.1 М AgNO₃ в MeCN, C = 2 мМ, V = 25³ мВ/с)

Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма комплекса $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})(\text{PPh}_3)$ (**1**) (CV, MeCN, 0.1 M Et_4NBF_4 , Ag/0.1 M AgNO_3 в MeCN, C = 2 mM, V = 25 мВ/с)

Следовательно, в отличие от необратимого электрохимического одноэлектронного окисления комплексов **3**, **4** комплексы **1**, **2** окисляются обратимо по следующей схеме:

Таким образом, электрохимическое изучение комплексов **1-4** показывает, что введение в координационную сферу атома платины π -акцепторных карбонильных лигандов приводит к значительному увеличению электрохимической стабильности комплексов **1** и **2** по сравнению с **3** и **4**. Можно предположить, что замещение PPh_3 - или $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$ -лиганда на электроноакцепторный CO-лиганд увеличивает прочности связей Re-Pt, Pt-Cⁱ в карбодиметаллоцикле $\text{RePt}(\mu\text{-C}^i=\text{C}^2\text{HPh})$.

Работа выполнена при финансовой поддержке КГАУ «Красноярский краевой фонд поддержки научной и научно-технической деятельности» (конкурс научных проектов авторских коллективов студентов и аспирантов под руководством молодых ученых, проект № 3/15).

Список литературы

1. Antonova A.B. Use of the $\text{Mn}=\text{C}=\text{C}$ system in organometallic and organic synthesis. *Coord. Chem. Rev.* 2007. Vol. 251. P. 1521–1560.
2. Bruce M.I. Organometallic chemistry of vinylidene and related unsaturated carbenes. *Chem. Rev.* 1991. Vol. 91. P. 197–257.
3. Femoni C., Iapalucci C., Kaswalder F., Longoni G., Zaccini S. The possible role of metal carbonyl clusters in nanoscience and nanotechnologies. *Coord. Rev.* 2005. Vol. 250. P. 1580–1604.
4. Xiao J., Hao L., Puddephatt R.J. Models for bimetallic catalysts: Anion additions to Pt_3Re cluster cations. *Organometal.* 1995. Vol. 14. P. 2194–2201.

5. Xiao J., Hao L., Puddephatt R.J. Manojlovic-Muir L., Muir K.W., Torabi A.A. models for bimetallic catalysts: selectivity in ligand addition as a Function of rhenium oxidation state in Pt_3Re clusters. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994. P. 2221-2222.
6. Xiao J., Puddephatt R.J. Pt-Re clusters and bimetallic catalysts. *Coord. Rev.* 1995. Vol. 143. P. 457-500.
7. Wu L., Shi M. Ring-opening reaction of vinylidenecyclopropanediester catalyzed by $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ or $\text{Yb}(\text{OTf})_3$. *Eur. J. Org. Chem.* 2011. Vol. 6. P. 1099-1105.
8. Lewis L.N. Chemical catalysis by colloids and clusters. *Chem. Rev.* 1993. Vol. 93. P. 2693 – 2730.
9. Teesdale J.J., Pistner A.J., Yap G.P.A., Ma Y-Z., Lutterman D.A., Rosenthal J. Reduction of CO_2 using a rhenium bipyridine complex containing ancillary BODIPY moieties. *Catalysis Today.* 2014. Vol. 225. P. 149-157.
10. Чудин О.С., Антонова А.Б., Павленко Н.И., Соколенко В.А., Рубайло А.И., Васильев А.Д., Семейкин О.В. Химия винилиденовых комплексов. Сообщение 17. Первый μ -винилиденовый комплекс со связью Re-Pt: Синтез, спектроскопическое исследование, структура $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$. *Журн. Сибирского федерального университета. Химия.* 2008. Т. 1(1). С. 60–70. [Chudin O.S., Antonova A.B., Pavlenko N.I., Sokolenko W.A., Rubaylo A.I., Vasiliev A.D., Semeikin O.V. Chemistry of Vinylidene Complexes. XVII. The First μ -vinylidene Complex with the Re-Pt Bond: Synthesis, Spectroscopic Study and Structure of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry.* 2008. T. 1(1). C. 60 – 70. (In Russ.)].
11. Бурмакина Г.В., Верпекин В.В., Чудин О.С., Зимонин Д.В., Павленко Н.И., Антонова А.Б., Рубайло А.И. Электрохимическое изучение новых биядерных гетерометаллических винилиденовых комплексов со связью Re-Pt. *Журн. Сибирского федерального университета. Химия.* 2013. Т. 6(1). С. 51-59. [Burmakina G.V., Verpekin V.V., Chudin O.S., Zimonin D. V., Pavlenko N.I., Antonova A.B., Rubaylo A.I. Electrochemical Study of New Binuclear Heterometallic Vinylidene Complexes with the Re-Pt Bond. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry.* 2013. T. 6(1). C. 51-59. (In Russ.)].
12. Valyaev D.A., Semeikin O. V., Peterleitner M.G., Borisov Y.A., Khrustalev V.N., Mazhuga A.M., Kremer E. V., Ustynyuk N.A. Oxidative dehydromerization of rhenium vinylidene complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$: two competitive routes of coupling of σ -phenylethynyl intermediate $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Re}-\text{C}\equiv\text{CPh}]^+$. X-ray structures of rhenium mononuclear $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ and binuclear $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Re}]_2(\mu_2\text{-C}=\text{C}(\text{Ph})\text{C}\equiv\text{CPh})$ vinylidene compounds. *J. Organomet. Chem.* 2004. Vol. 689. P. 3837-3846.
13. Antonova A.B., Verpekin V.V., Chudin O.S., Vasiliev A.D., Pavlenko N.I., Sokolenko W.A., Rubaylo A.I., Semeikin O.V. Chemistry of vinylidene complexes. XXI. Synthesis, spectroscopic and structural study of the RePt and MnPt μ -vinylidene complexes. *Inorg. Chim. Acta.* 2013. Vol. 394. P. 328-336.
14. Antonova A.B., Kovalenko S.V., Korniyets E.D., Petrovsky P.V., Gulbis G. R., Johansson A.A. Chemistry of vinylidene complexes. III. Binuclear manganese-platinum complexes with bridging phenylvinylidene ligand. *Inorg. Chim. Acta.* 1985. Vol. 96. P.1-7.
15. Connelly N.G., Geiger W.E. Chemical redox agents for organometallic chemistry. *Chem. Rev.* 1996. Vol. 96. P. 877-910.