Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2 (2010 3) 139-144
~ ~ ~

УДК 547.489

Изучение методом ЭПР редокс-активированных хиноном комплексов ряда карбонильных кластерных соединений железа и осмия

Н.Г. Максимов[а], Г.В. Бурмакина[а,б]*, А.И. Рубайло[а,б]

[а] Институт химии и химической технологии СО РАН, Россия 660049, Красноярск, ул. К. Маркса, 42

[б] Сибирский федеральный университет, Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79 [1]

Received 4.06.2010, received in revised form 11.06.2010, accepted 18.06.2010

Методом ЭПР изучены окислительно-восстановительные взаимодействия карбонильных кластерных соединений железа $[M_3Fe_3C(CO)_{15}]^-$ (M = Co, Rh) и осмия $(\mu\text{-}H)Os_3(\mu\text{-}OH)(CO)_{10}$, $(\mu\text{-}H)Os_3(\mu\text{-}OPh)(CO)_{10}$ со смесью 2,4,6-трифенилпиранильного радикала и 3,5-ди-трет-бутил-о-бензохинона. Показано, что пиранил-радикал способен активировать одноэлектронные процессы, в результате которых образуются активные парамагнитные комплексы бензосемихинонового радикала с кластером, претерпевающие дальнейшие превращения с образованием новых соединений. Предложены схемы редокс-реакций.

Ключевые слова: ЭПР спектроскопия, редокс-превращения, карбонил, кластер, железо, осмий, пиранильный радикал, бензосемихинон.

Введение

Относительная стабильность химических веществ, в том числе и комплексных соединений, позволяет их выделять и изучать физико-химические свойства в различных средах. Для увеличения скорости химических превращений и изменения структуры комплексов необходимо перевести их в метастабильное состояние, которое можно осуществить путем протекания химических реакций, фотохимических или электрохимических воздействий. Одноэлектронные редокс-процессы, определяемые окислительно-восстановительными потенциалами, являются наиболее простым способом активации комплексных соединений, приводящих к радикальным частицам. Эти процессы имеют большое значение в химических реакциях с участием кластерных соединений переходных металлов [1-5] в гомогенном и гетерогенном катализе, при получении новых наноматериалов. Восстановление или окисление кластеров протекает, как правило, легко и обратимо, с образованием ион-радикалов. Для изучения окислительно-

* Corresponding author E-mail address: bgv@akadem.ru
1 © Siberian Federal University. All rights reserved

восстановительных реакций комплексов широко применяются электрохимические методы, позволяющие установить схемы их редокс-превращений и генерировать активные формы. Метод ЭПР является прямым способом детектирования парамагнитных частиц, который позволяет однозначно установить образование ион-радикальных частиц, оценить их кинетическую устойчивость и количественно охарактеризовать распределение электронной спиновой плотности по атомам парамагнитных молекул, исходя из сверхтонкой структуры (СТС) спектра ЭПР, т.е. установить природу и электронное строение этих частиц.

Ранее электрохимическими методами были исследованы окислительно-восстановительные свойства ряда карбонильных кластерных соединений железа [6] и осмия [7]. Установлено, что для этих кластеров наблюдаются редокс-процессы, в том числе обратимые одноэлектронные переходы. Обратимое присоединение электрона к этим кластерам на первой стадии восстановления приводит к образованию анион-радикалов. Методом ЭПР были изучены как электрохимически генерированные анион-радикалы кластеров железа $[Fe_5C(CO)_{14}]^{2-}$, $[Fe_6C(CO)_{16}]^{2-}$, $[M_3Fe_3C(CO)_{15}]^-$ (M = Co, Rh) [8], так и комплексные соединения, полученные химическим окислением 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноном кластеров $[Fe_5C(CO)_{14}]^{2-}$, $[Fe_6C(CO)_{16}]^{2-}$, $[Rh_5Fe(CO)_{16}]^-$ [6]. Была подтверждена схема одноэлектронных переходов между бензохиноном и кластерами $[Fe_5C(CO)_{14}]^{2-}$, $[Fe_6C(CO)_{16}]^{2-}$, $[Rh_5Fe(CO)_{16}]^-$, возможность протекания которых была предсказана, основываясь на сравнении значений их редокс-потенциалов. В случае невозможности протекания окислительно-восстановительных реакций между кластерами $[M_3Fe_3C(CO)_{15}]^-$ (M = Co, Rh) и бензохиноном образование радикальных продуктов не наблюдалось.

Целью данной работы является изучение методом ЭПР парамагнитных соединений, полученных химическим окислением кластеров $[M_3Fe_3C(CO)_{15}]^-$ (M = Co, Rh) и $(\mu\text{-H})Os_3(\mu\text{-OH})(CO)_{10}$, $(\mu\text{-H})Os_3(\mu\text{-OPh})(CO)_{10}$ смесью 2,4,6-трифенилпиранильного радикала и 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона.

Экспериментальная часть

В качестве реактивов использовали кластеры железа $[M_3Fe_3C(CO)_{15}]^-$ (M = Co, Rh) и осмия $(\mu\text{-H})Os_3(\mu\text{-OH})(CO)_{10}$, $(\mu\text{-H})Os_3(\mu\text{-OPh})(CO)_{10}$, 2,4,6-трифенилпиранильный радикал и 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон. Исходные растворы готовили в замкнутом объеме после предварительной откачки ампул и удаления следов воздуха из исходных растворителей (толуол, ацетонитрил). Ампулы после приготовления необходимого состава компонентов в растворе запаивали для исключения влияния кислорода воздуха. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре РЭ–1307 при комнатной температуре. Электрохимические измерения проводили в ацетонитриле (фоновый электролит – 0,1 M Et_4NBF_4) в атмосфере аргона при комнатной температуре. Вольтамперограммы регистрировали на полярографическом анализаторе РА-3 по трехэлектродной схеме. Рабочим электродом служил стационарный платиновый электрод. Электрод сравнения – Ag/0,1 M $AgNO_3$ в MeCN, вспомогательный – Pt.

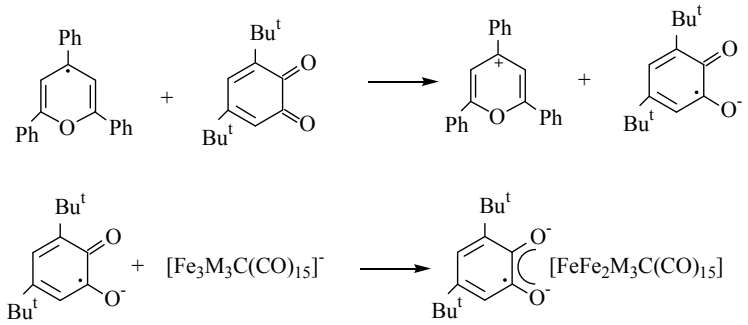
Обсуждение полученных результатов

Ранее была установлена схема редокс-взаимодействий бензохиноновых радикалов с железосодержащими кластерами $[Fe_5C(CO)_{14}]^{2-}$, $[Fe_6C(CO)_{16}]^{2-}$, $[Rh_5Fe(CO)_{16}]^-$ и подтверждена схема активного участия ра-

дикалов в образовании новых комплексных парамагнитных соединений [9]. В случае кластеров $[M_3Fe_3C(CO)_{15}]^-$ (M = Co, Rh) реакция взаимного переноса электрона с кластера на хинон невозможна, так как отсутствует область перекрывания значений потенциалов окисления этих кластеров с потенциалом восстановления бензохинона. Поэтому при смешении кластеров $[M_3Fe_3C(CO)_{15}]^-$ (M = Co, Rh) с хиноном каких-либо изменений в спектрах ЭПР не наблюдалось, что согласуется с результатами электрохимических исследований.

тонитрильных растворов этой смеси наблюдается образование нового сигнала в виде дублета от комплекса бензосемихинонового лиганда с кластером (g = 1,999, A_H = 3,5 Э). Координация этого лиганда осуществляется непосредственно атомом железа, о чем свидетельствует незначительное отклонение g-фактора от g_e = 2,0027 и отсутствие дополнительной СТС от ядер атомов кобальта и родия [10].

На основании полученных результатов предложена следующая схема превращения карбидокарбонильных кластеров железа:



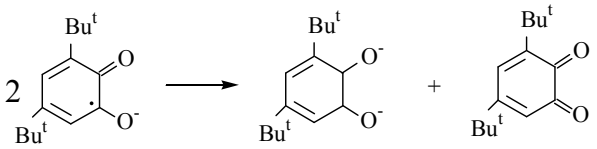
Добавление пиранил-радикала к смеси кластера $[Co_3Fe_3C(CO)_{15}]^-$ или $[Rh_3Fe_3C(CO)_{15}]^-$ с бензохиноном приводит к появлению новых сигналов в спектрах ЭПР этих кластеров, которые свидетельствуют о протекании одноэлектронных процессов с образованием ион-радикалов. Исследование взаимодействия между пиранильным радикалом и кластерами железа в отсутствие хинона показало, что в этих условиях не наблюдается образование новых парамагнитных центров. Это объясняется отсутствием электронных переносов между реагентами, являющимися донорами электронов. Поэтому редокс-реакция с образованием новых радикальных продуктов протекает только при наличии сложной смеси кластер – пиранил-радикал – бензохинон, в которой присутствуют как доноры, так и акцепторы электронов. В спектрах ЭПР аце-

В отличие от приведенных выше результатов для кластеров железа, редокс-превращения кластеров осмия $(\mu\text{-H})Os_3(\mu\text{-OH})(CO)_{10}$ и $(\mu\text{-H})Os_3(\mu\text{-OPh})(CO)_{10}$ в присутствии 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона протекают по другой схеме.

Химическое окисление бензохиноном кластера осмия $(\mu\text{-H})Os_3(\mu\text{-OPh})(CO)_{10}$ приводит к образованию парамагнитного соединения, в спектре ЭПР которого присутствует новый сигнал с параметрами g = 1,983, A_H = 3,5 Э. Этот сигнал можно отнести к бензосемихиноновому лиганду, связанному с атомом осмия, о чем свидетельствует значительное отклонение g-фактора от g_e и появление сателлитов, обусловленных дополнительной СТС от ядер осмия (A_{Os} = 6 Э).

В случае кластера $(\mu\text{-H})Os_3(\mu\text{-OH})(CO)_{10}$ в спектрах ЭПР не наблюдается образование

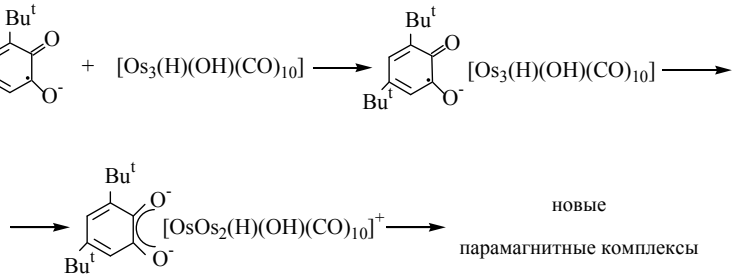
радикальных форм, что, возможно, связано с наличием подвижного атома H в OH-группе, приводящего к образованию нестабильного семихинонового радикала в H-форме, способного легко диспропорционировать по следующей схеме [11]:



Добавление пиранил-радикала к смеси кластера $(\mu\text{-H})Os_3(\mu\text{-OH})(CO)_{10}$ или $(\mu\text{-H})Os_3(\mu\text{-OPh})(CO)_{10}$ с бензохиноном приводит к росту характерных сигналов в спектрах ЭПР от комплексов бензосемихинон-кластер, что свидетельствует об интенсификации одноэлектронных переносов в этой сложной смеси.

Все наблюдаемые парамагнитные комплексные соединения бензосемихинона с кластером в растворах являются метастабильными и либо исчезают, либо переходят в новые формы. Так, для кластеров осмия обнаружен ряд промежуточных относительно стабильных парамагнитных соединений, последовательно переходящих из одних форм в другие; при этом в спектрах ЭПР исчезает СТС от семихинона и дополнительно происходит уменьшение значений g-факторов наблюдаемых сигналов. Полученные результаты свидетельствуют о возрастании спиновой плотности, локализованной на атомах осмия в новых промежуточных комплексных соединениях, появление которых, возможно, определяется процессами внутрикластерной перестройки и диспропорционирования. Активация комплексов в результате переноса электрона, приводящая к появлению новых форм, в том числе в парамагнитном состоянии, была рассмотрена в обзорной работе [12]. В этой работе было подчеркнуто особое влияние процессов диспропорционирования на превращения метастабильных комплексных соединений.

Предложена следующая схема превращений кластеров осмия с участием семихиноновых радикалов, полученных в результате взаимодействия пиранил-радикала с бензосемихиноном (образование семихиноновых радикалов рассмотрено выше):



На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Пиранил-радикал способен активировать одноэлектронные процессы, в результате которых образуются парамагнитные комплексы бензосемихинонового радикала с карбонильными кластерными соединениями железа [M3Fe3C(CO)15]- (M = Co, Rh) и

осмия (μ-H)Os3(μ-OH)(CO)10, (μ-H)Os3(μ-OPh)(CO)10.

2. Парамагнитные соединения, образующиеся в результате взаимодействия карбонильных кластерных соединений железа и осмия с *о*-бензосемихиноном, достаточно активны и претерпевают дальнейшие превращения, в частности, в реакциях диспропорционирования, с образованием новых комплексов.

Авторы выражают благодарность В.А. Максакову и М.Ц. Цыбенову за предоставление кластерных соединений.

Список литературы

1. Lemoine P. Electrochemistry of transition metal clusters // Coord. Chem. Rev. 1982. V. 47. P. 55-88.

2. Lemoine P. Progress in cluster electrochemistry // Coord. Chem. Rev. 1988. V. 83. P. 169-197.

3. Drake S. R. Electrochemical studies on iron, ruthenium and osmium carbonyl clusters // Polyhedron. 1990. V. 9. № 4. P. 455-474.

4. Zanello P. Inorganic electrochemistry. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2003. Chapter 8.

5. Geiger W.E. Organometallic electrochemistry: origins, development, and future // Organometallics. 2007. V. 26. P. 5738-5765.

6. Губин С.П., Бурмакина Г.В., Цыбенов М.Ц., Лопатин В.Е., Трухачева В.А. Окислительно-восстановительные свойства гетерометаллических железосодержащих карбидокарбонильных кластеров // Металлоорг. химия. 1989. Т. 2. № 6. С.1361-1368.

7. Бурмакина Г.В., Губин С.П., Максаков В.А., Трухачева В.А. Электрохимическое изучение трехъядерных кластеров осмия, содержащих реберно-координированные лиганды // Коорд. химия. 1990. Т. 16. Вып.10. С. 1393-1399.

8. Губин С.П., Бурмакина Г.В., Галузина Т.В. Восстановительная деградация гетерометаллических карбидокарбонильных кластеров // Коорд. химия. 1995. Т. 21. № 9. С. 731-735.

9. Максимов Н.Г., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И. Изучение методом ЭПР о-семихиноновых комплексов кластерных соединений переходных металлов // Вестник КГУ. 2004. № 2. С. 49-52.

10. Абакумов Г.А. Черкасов В.К. Свободнорадикальные о-семихиноновые комплексы переходных металлов. Структурная динамика в растворах // Металлоорг. химия. 1990. Т.3. № 4. С. 838-852.

11. Muller E., Gunter F., Scheffer K., Ziemek P. und Rieker A. Stable *ortho*-semichinonsalze // Z. Naturforsch. 1965. Bd.688. P. 135-149.

12. Astruc D. Nineteen-electron complexes and their role in organometallic mechanisms // Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 1189-1216.

ESR study of redox activated quinine complexes of iron and osmium carbonyl cluster compounds

Nikolai G. Maksimov[a], Galina V. Burmakina[a] and Anatoliy I. Rubaylo[b]

[a]*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, 42 K. Marx st., Krasnoyarsk, 660049 Russia*

[b]*Siberian Federal University, 79 Svobodny, Krasnoyarsk,660041 Russia*

Redox interactions of the carbonyl cluster compounds of iron $[M_3Fe_3C(CO)_{15}]^-$ (M = Co, Rh) and osmium $(\mu\text{-}H)Os_3(\mu\text{-}OH)(CO)_{10}$, $(\mu\text{-}H)Os_3(\mu\text{-}OPh)(CO)_{10}$ with a mixture of 2,4,6-tripenylpiranyl radical and 3,5-di-tret-butyl-o-benzoquinone has been studied by ESR spectroscopy methods. It was shown that the piranyl radical is able to activate the one-electron processes resulting in active paramagnetic complexes semiquinone radical with the cluster, which transformate giving new compounds. Scheme for these redox reactions has been proposed.

Keywords: ESR spectroscopy, redox interactions, carbonyl, cluster compounds, iron, osmium, piranyl radical, benzosemiquinone.