

Электрохимическое изучение

комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{MnRh}(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{acac})$

Г.В. Бурмакина^{а,б*}, В.В. Верпекин^а, Д.В. Зимонин^а,
О.С. Чудин^а, Т.С. Неделина^б, А.И. Рубайло^{а,б}

^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»,
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24

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

Электрохимическими методами изучены редокс-свойства биядерного комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{MnRh}(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{acac})$ на платиновом, стеклоуглеродном и ртутном капельном электродах в ацетонитриле. Установлено, что как окисление, так и восстановление этого комплекса приводит к образованию $\text{CrMn}(\text{CO})_3$ и комплексов родия Rh^0 при восстановлении или Rh^{III} при окислении.

Ключевые слова: электрохимия, редокс-свойства, биядерный комплекс, марганец, родий, карбонил, винилиден, ацетилацетонат.

Введение

Комплексные соединения родия в настоящее время широко используются в качестве промышленных катализаторов. Они являются эффективными гомогенными катализаторами процессов карбонилирования, гидрирования, гидроформилирования органических субстратов [1-11]. В основе всех этих каталитических процессов лежит образование вакансий за счет элиминирования одного из карбонильных лигандов в плоскоквадратных комплексах родия (I) или их окисление до октаэдрических комплексов родия (III), однако чаще всего в каталитическом цикле наблюдаются оба эти процесса [1-11]. Для понимания механизмов таких реакций необходимо изучение природы промежуточных соединений, через которые протекают каталитические превращения, в том числе и окислительно-восстановительные.

Большое внимание в последнее время уделяется карбонильным комплексам родия (I) с хелатными β -дикетонатными и оксихинолятными лигандами, являющихся перспективными катализаторами анти-марковниковского присоединения различных молекул к терминальным алкинам [12-16]. Одним из ключевых процессов в этих реакциях является образование моно- и биядерных винилиденовых комплексов родия [16, 17]. Однако, такие интермедиаты удалось зафиксировать в очень редких случаях [17], а основная часть доказательств образования таких соединений основана на стереохимии продуктов реакций [15, 18] и квантово-химических расчетах [16].

Моноядерные винилиденовые комплексы родия и марганца способны образовывать гетероядерные соединения, вступая в реакции с различными комплексами переходных металлов [19-21], что позволяет зафиксировать различные координационно- и электронноненасыщенные интермедиатные формы комплексов переходных металлов, потенциально обладающие каталитическими свойствами. Гетерометаллические винилиденовые комплексы являются прекурсорами и модельными соединениями в катализе [22].

Электронное состояние металлического центра комплекса и его лигандного окружения определяют реакционную способность комплексов переходных металлов в различных процессах. Одними из методов, позволяющих изучать электронное состояние комплексов и его изменение в ходе реакции, являются электрохимические методы.

Электрохимическое поведение моноядерных карбонильных комплексов родия (I) с β -дикетонатными лигандами в ацетонитриле и дихлорметане хорошо изучено J. Congradie, A.J.L. Rombeiro с сотр. и др. [23-34]. Показано, что в зависимости от условий эксперимента наблюдается или необратимое двухэлектронное окисление комплексов родия (I) до родия (III) [23-32] или одноэлектронное окисление (необратимое или квазиобратимое) с образованием нестабильных комплексов родия (II), окисляющихся далее при более отрицательных значениях потенциалов до родия (III) [33, 34]. Окисление моноядерных комплексов родия (I) до родия (II) может приводить к их димеризации с образованием Rh-Rh связи, в соответствии с тенденцией родия (II) к образованию металл-металл связи [35]. Электрохимия гомо- и гетерометаллических комплексов родия, содержащих винилиденовые лиганды, практически не изучена.

Настоящая работа посвящена электрохимическому изучению редокс-свойств гетерометаллического биядерного комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{MnRh}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{acac})$ (**1**) в ацетонитриле на ртутном капельном (р.к.э), платиновом (Pt) и стеклоуглеродном (СУ) электродах методами полярографии, циклической вольтамперометрии (ЦВА) и электролиза при контролируемом потенциале.

Комплекс **1** образуется в результате реакции ацетилацетонатного комплекса родия (I) $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ (**2**) с винилиденовым комплексом марганца $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$ (**3**) (Схема 1) [36].

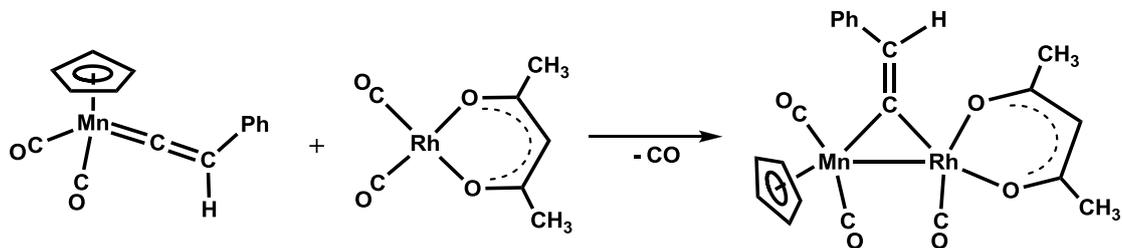


Схема 1

Структура комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{MnRh}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{acac})$ (**1**) установлена методом рентгеноструктурного анализа [36].

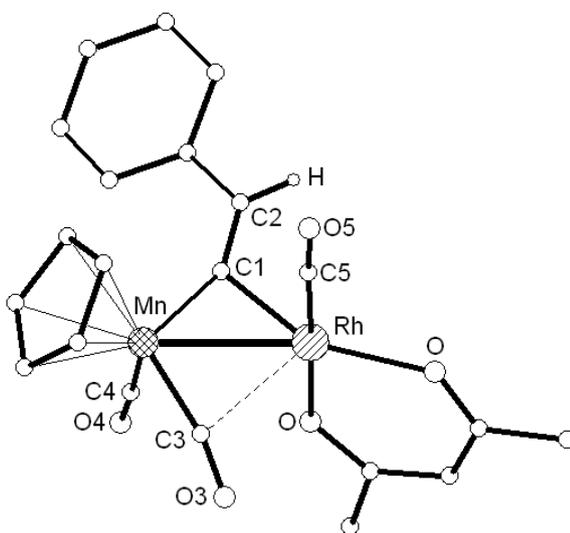


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{MnRh}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{acac})$ (**1**) [36].

Для установления схемы редокс-превращений биядерного комплекса **1** дополнительно в таких же экспериментальных условиях изучены редокс-свойства исходных моноядерных комплексов родия $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ (**2**) и марганца $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$ (**3**), а также $\text{CrMn}(\text{CO})_3$ (**4**). Электрохимия и свойства комплексов **3** и **4** подробно изучены в работах [37, 38].

Экспериментальная часть

Комплексы **2** и **3** синтезированы по методикам [39, 40]. Биядерный μ -винилиденовый комплекс **1** синтезирован при взаимодействии комплексов **2** и **3** [36].

Электрохимические измерения проводили с использованием свежеприготовленных растворов соединений в ацетонитриле, очищенном по методике [41], 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 (Вольта, Санкт-Петербург, Россия) с компьютерным и программным обеспечением по трехэлектродной схеме. В качестве рабочих электродов применяли ртутный капельный электрод 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, через капилляр Лунгина. 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 изученных комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$ (**3**) [37] и $\text{CrMn}(\text{CO})_3$ (**4**) [38]. Электролиз при контролируемом потенциале (ЭКП) проводили на потенциостате IPC-Pro M по трехэлектродной схеме. Рабочим электродом служила платиновая пластина, площадью 4 см². Электрод сравнения – $\text{Ag}/0.1$ М AgNO_3 в MeCN , вспомогательный – Pt. Электролиз проводили при интенсивном барботировании аргоном.

ИК спектры комплексов регистрировали на ИК Фурье-спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия) в области валентных колебаний CO-групп (1600 - 2200 см⁻¹) в кюветках KBr с толщиной слоя 0.646 мм. Кюветы предварительно продували аргоном.

Результаты и обсуждение

Электрохимические характеристики комплексов **1-4** в ацетонитриле на Pt, Cu и р.к.э. электродах приведены в таблице.

На рис. 2 приведена циклическая вольтамперограмма биядерного комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{MnRh}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{acac})$ (**1**) на Pt электроде. Как видно из рисунка, комплекс **1** на Pt электроде окисляется в несколько стадий, а восстанавливается в одну. Все стадии необратимы.

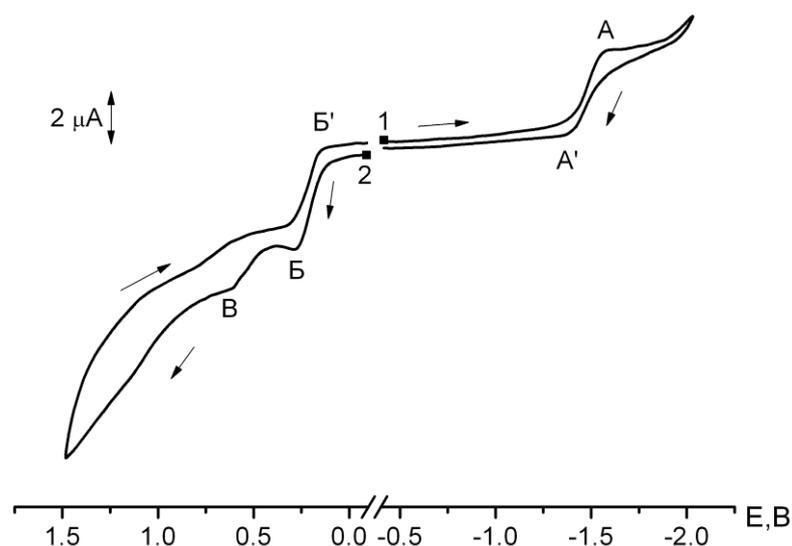


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{MnRh}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{acac})$ (**1**), начало сканирования потенциалов: 1 – в катодную область, 2 – в анодную область (Pt, MeCN, 0.1 M Et_4NBF_4 , Ag/0.1 M AgNO_3 в MeCN, C = 2 mM, V = 25 мВ/с)

На ЦВА комплекса **1**, зарегистрированной на СУ электроде, в отличие от ЦВА на Pt электроде, наблюдаются две стадии восстановления и три окисления (рис. 3а), причем первая и вторая редокс-стадии квазиобратимы (отношение предельных токов анодного и катодного пиков первой стадии восстановления $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} = 0.60$, $\Delta E = |E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}| = 200$ мВ (рис. 3а, пики A'_1, A_1), второй $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} \sim 1$, $\Delta E = |E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}| = 240$ мВ (рис. 3а, пики A'_2, A_2), катодного и анодного и пиков первой стадии окисления $I_{\text{pc}}/I_{\text{pa}} = 0.49$, $\Delta E = |E_{\text{pc}} - E_{\text{pa}}| = 254$ мВ (рис. 3а, пики A'_3, A_3); второй $I_{\text{pc}}/I_{\text{pa}} = 0.92$, $\Delta E = |E_{\text{pc}} - E_{\text{pa}}| = 250$ мВ (рис. 3а, пики A'_4, A_4).

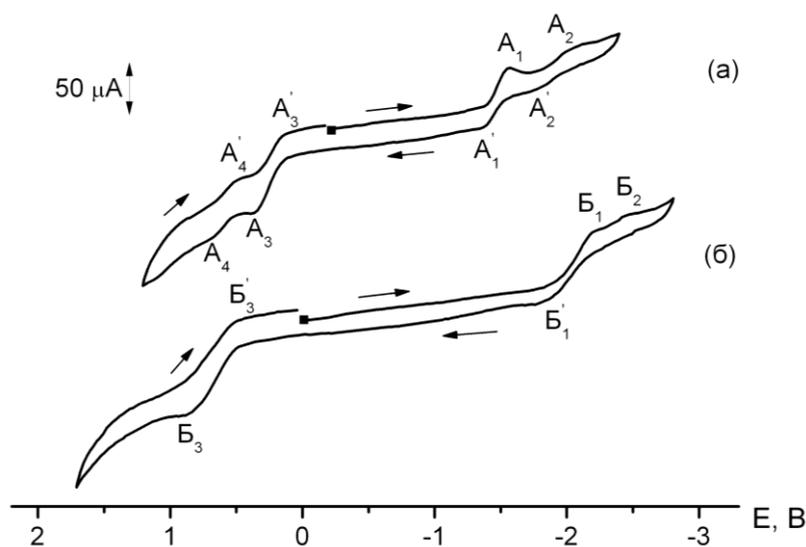
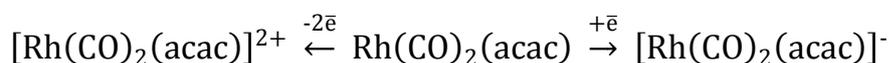


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы комплексов: а – $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{MnRh}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{acac})$ (**1**), б – $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ (**2**) (СУ, MeCN, 0.1 M Et_4NBF_4 , Ag/0.1 M AgNO_3 в MeCN, C = 2 mM, V = 25 мВ/с)

Первые стадии восстановления и окисления комплекса **1** на Pt и СУ электродах одноэлектронные (рис. 2 и 3а). Высоты волн вторых редокс-волн меньше, чем высота одноэлектронной волны. Такое поведение обусловлено распадом продуктов, образующихся на первых стадиях одноэлектронного восстановления и окисления комплекса **1**. По аналогии с ранее изученными биядерными гетерометаллическими винилиденовыми комплексами переходных металлов [42, 43] сделано предположение, что редокс-превращения комплекса **1** приводят к моноядерным комплексам марганца и родия. Для подтверждения этого предположения изучены редокс-свойства вероятных продуктов распада: моноядерные комплексы родия $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ (**2**) и марганца $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$ (**3**), $\text{CrMn}(\text{CO})_3$ (**4**).

На рис. 3б приведена циклическая вольтамперограмма комплекса **2** на СУ электроде. Как видно из рисунка, комплекс **2** окисляется в одну двухэлектронную стадию, восстанавливается в две стадии, высота волны первой стадии больше, чем высота одноэлектронной волны. Отношение предельных токов катодного и анодного и пиков стадии окисления $I_{\text{pc}}/I_{\text{pa}} = 0.44$, $\Delta E = |E_{\text{pc}} - E_{\text{pa}}| = 342$ мВ, (рис. 3б, пики Б₃, Б'₃), анодного и катодного пиков первой стадии восстановления $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} = 0.54$, $\Delta E = |E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}| = 280$ мВ (рис. 3б, пики Б'₁, Б₁) соответствуют квазиобратимому процессу переноса электрона [44].

Известно [25, 28, 32], что редокс-превращения моноядерных комплексов родия с β-дикетонатными лигандами протекают по следующей схеме:



Сравнение редокс-потенциалов комплексов **1** и **2** на СУ электроде (рис.3, табл.) показывает, что значения $E_{1/2}$ вторых волн окисления и восстановления биядерного комплекса **1** близки с редокс-потенциалами моноядерного комплекса $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ (**2**) (рис.3, табл.), что свидетельствует об образовании моноядерного комплекса родия как после одноэлектронного окисления, так и восстановления комплекса **1**.

Проведение ЭКП предельного тока первой волны окисления комплекса **1** на Pt электроде с последующей идентификацией продуктов электролиза методами ИК спектроскопии показало, что в ИК-спектрах раствора, отобранного из электрохимической ячейки после ЭКП, в области валентных колебаний СО-групп, наблюдаются полосы с частотами (2035с, 1953ос см⁻¹), соответствующими колебаниям карбонильных групп комплекса **4**. Полученные данные доказывают, что в результате одноэлектронного окисления биядерного комплекса **1** образуется комплекс $\text{CrMn}(\text{CO})_3$ (**4**).

Электрохимическое восстановление комплексов **1-4** изучено на р.к.э. На рис. 4 приведены полярограммы этих комплексов. Как видно из рисунка, значения $E_{1/2}$ второй и четвертой волн восстановления биядерного комплекса **1** (рис. 4в, пики B_2, B_4) близки к потенциалам восстановления моноядерного комплекса родия **2** (рис. 4б, пики B_1, B_2), а четвертой и пятой (рис. 4в, пики B_3, B_4) - моноядерного комплекса марганца **4** (рис. 4а, пики A_1, A_2).

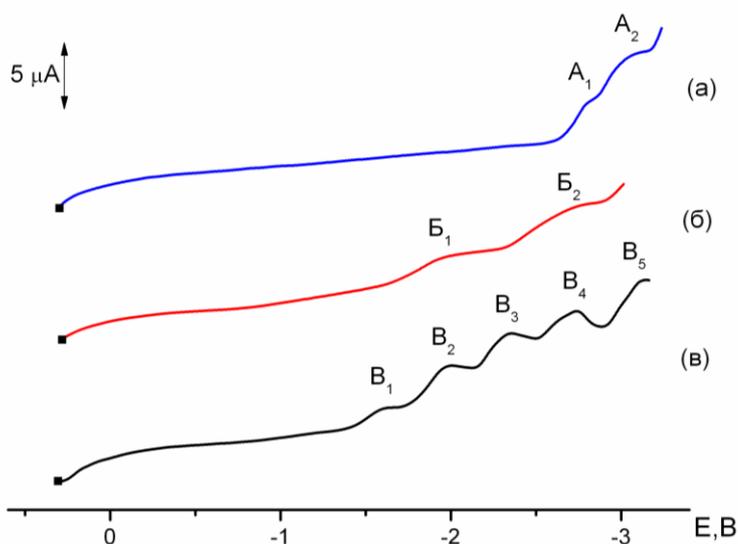
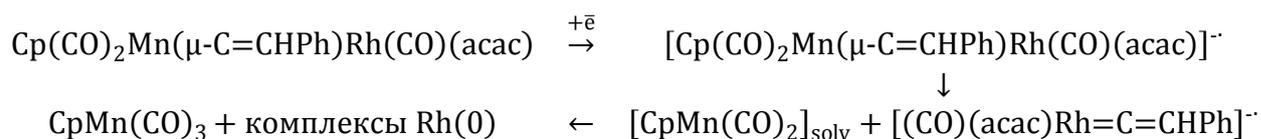
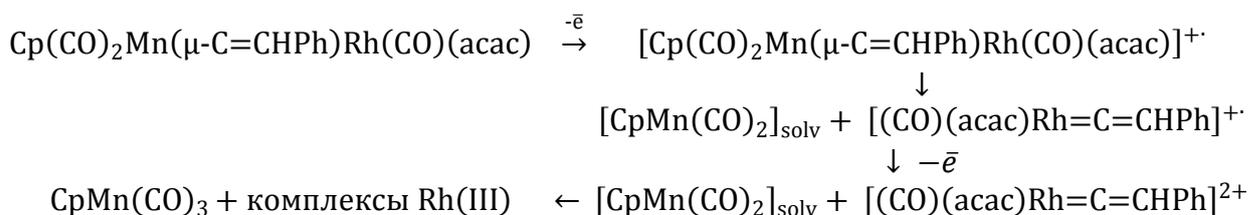


Рис. 4. Полярограммы комплексов: а – CpMn(CO)_3 (**4**), б – $\text{Rh(CO)}_2(\text{acac})$ (**2**), в – $\text{Cp(CO)}_3\text{MnRh}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{acac})$ (**1**) (р.к.э., MeCN, 0.1 М Et_4NBF_4 , Ag/0.1 М AgNO_3 в MeCN, $C = 2$ мМ, $V = 25$ мВ/с)

Таким образом, электрохимические данные, полученные на р.к.э. и СУ, свидетельствуют о том, что одноэлектронное восстановление биядерного комплекса **1** приводит к образованию моноядерных комплексов родия и CpMn(CO)_3 (**4**). На основании полученных результатов и общих представлениях о поведении координационно- и электронноненасыщенных комплексов родия [14, 16, 17] предложена схема восстановления комплекса **1**:



На Pt и СУ электродах комплекс **1** окисляется по следующей схеме:



По результатам электрохимического изучения установлено, что как одноэлектронное окисление, так и восстановление биядерного комплекса $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MnRh}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{acac})$ (**1**) в ацетонитриле приводит к разрыву связей Mn-Rh, образованию $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ и комплексов родия Rh^0 при восстановлении или Rh^{III} при окислении.

Список литературы

1. Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами. М.: Мир, 1983. 304 с.
2. Maitlis P.M., Haynes A., Sunley G.J., Howard M.J. Methanol carbonylation revisited: thirty years on. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1996. P. 2187–2196.
3. Cavallo L., Sola M. A theoretical study of steric and electronic effects in the rhodium-catalyzed carbonylation reactions. *J. Am. Chem. Soc.* 2001. Vol. 123, P. 12294–12302.
4. Cheong M., Ziegler T. Density functional study of oxidative addition step in the carbonylation of methanol catalyzed by $[\text{M}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ (M = Rh, Ir). *Organometallics.* 2005. Vol. 24, P. 3053–3058.
5. Trzeciak A.M., Szterenberg L., Wolszczak E., Ziolkowski J.J. Effect of ligand donor-acceptor properties on selectivity of catalytic olefin isomerization reaction. *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 1995. Vol. 99, P. 23–28.
6. Mieczynska E., Trzeciak A. M., Grzybek R., Ziolkowski J.J. New rhodium systems for biphasic hydrogenation and hydroformylation of 1-hexene. *J. Mol. Catal. A.* 1998. Vol. 123, P. 203–212.
7. Trzeciak A.M., Ziolkowski J.J. Perspectives of rhodium organometallic catalysis. Fundamental and applied aspects of hydroformylation. *Coord. Chem. Rev.* 1999. Vol. 190-192, P. 883–900.
8. Pruchnik F.P., Smolenski P., Wajda-Hermanowicz K. Rhodium(I) acetylacetonato complexes with functionalized phosphines. *J. Organomet. Chem.* 1998. Vol. 570, P. 63–69.
9. Zhang J., Sun X.-Z., Poliakoff M., George M. W. Study of the reaction of $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ with alkenes in polyethylene films under high-pressure hydrogen and the Rh-catalysed hydrogenation of alkenes. *J. Organomet. Chem.* 2003. Vol. 678, P. 128–133.

10. Lazzaronia R., Settambolo R., Alagonac G., Ghio C. Investigation of alkyl metal intermediate formation in the rhodium-catalyzed hydroformylation: experimental and theoretical approaches. *Coord. Chem. Rev.* 2010. Vol. 254, P. 696–706.
11. Pardeya A.J., Longo C. Catalysis by rhodium complexes bearing pyridine ligands: mechanistic aspects. *Coord. Chem. Rev.* 2010. Vol. 254, P. 254–272.
12. Varshavsky Y.S., Galding M.R., Cherkasova T.G., Smirnov S.N., Khrustalev V.N. First examples of [Rh(bident)(CO)(L)] complexes where L is N-donor ligand: Molecular structure of [Rh(8-oxiquinalinato)(CO)(NH₃)]. *J. Organomet. Chem.* 2007. Vol. 692, P. 5788–5794.
13. Conradie M.M., Conradie J. Stereochemistry of the reaction products of the oxidative addition reaction of methyl iodide to [Rh((C₄H₃S)COCHCOR)(CO)(PPh₃)]: A NMR and computational study. R = CF₃, C₆H₅, C₄H₃S. *Inorg. Chim. Acta.* 2009. Vol. 362, P. 519–530.
14. Lam R.H., Walker D.B., Tucker M.H., Gatus M.R.D., Bhadbhade M., Messerle B.A. Intermolecular hydroalkoxylation of terminal alkynes catalyzed by a dipyrinorhodium(I) complex with unusual selectivity. *Organometallics.* 2015. Vol. 34(17), P. 4312–4317.
15. Kondo M., Kochi T., Kakiuchi F. Rhodium-catalyzed anti-Markovnikov intermolecular hydroalkoxylation of terminal acetylenes. *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133(1), P. 32–34.
16. Dang Y., Qu S., Wang Z., Wang X. Mechanism and origins of Z selectivity of the catalytic hydroalkoxylation of alkynes via Rhodium vinylidene complexes to produce enol ethers. *Organometallics.* 2013. Vol. 32, P. 2804–2813.
17. Takano S. Synthesis and reactivity of phosphine-quinolinolato rhodium complexes: intermediacy of vinylidene and (amino)carbene complexes in the catalytic hydroamination of terminal alkynes. *Organometallics.* 2016. Vol. 35, P. 4112–4125.
18. Sakai K. Rhodium-catalyzed anti-Markovnikov addition of secondary amines to arylacetylenes at room temperature. *Organic Letters.* Vol. 13, P. 3928–3931.
19. Buchwalter P., Rosé J., Braunstein P. Multimetallic catalysis based on heterometallic complexes and clusters. *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115, P. 28–126.
20. Antonova A.B. Use of the Mn=C=C system in organometallic and organic synthesis. *Coord. Chem. Rev.* 2007. Vol. 251(12), P. 1521–1560.
21. Bruce M.I. Organometallic chemistry of vinylidene and related unsaturated carbenes. *Chem. Rev.* 1991. Vol. 91, P. 197–257.
22. Bruneau C. Metal Vinylidenes and allenylidenes in catalysis: Applications in anti-Markovnikov additions to terminal alkynes and alkene metathesis. *Angew. Chem. Int. Ed.*

2006. Vol. 45, P. 2176–2203.
23. Conradie J., Swarts J.C. The relationship between the electrochemical and chemical oxidation of ferrocene-containing carbonyl phosphine β -diketonatorhodium(I) complexes; cytotoxicity of $[\text{Rh}(\text{FcCOCHCOPh})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011. Vol. 13, P. 2439–2449.
 24. Conradie J., Swarts J.C. Relationship between electrochemical potentials and substitution reaction rates of ferrocene-containing β -diketonatorhodium(I) complexes; cytotoxicity of $[\text{Rh}(\text{FcCOCHCOPh})(\text{cod})]$. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2011. Vol. 40, P. 5844–5851.
 25. Erasmus J.J.C., Conradie J. Chemical and electrochemical oxidation of $[\text{Rh}(\beta\text{-diketonato})(\text{CO})(\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_3)]$: an experimental and DFT study. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2013. Vol. 42, P. 8655–8666.
 26. Erasmus J.J.C., Conradie J. Electrochemical study of β -diketonatobis(triphenylphosphite)rhodium(I) complexes. *Electrochimica Acta.* 2011. Vol. 56, P. 9287–9294.
 27. Conradie J., Cameron T.S., Aquino M.A.S., Lamprecht G.J., Swarts J.C. Synthetic, electrochemical and structural aspects of a series of ferrocene-containing dicarbonyl β -diketonato rhodium(I) complexes. *Inorg. Chim. Acta.* 2005. Vol. 358, P. 2530–2542.
 28. Lamprecht D., Lamprecht G.J. Electrochemical oxidation of Rh(I) to Rh(III) in rhodium(I) β -diketonato carbonyl phosphine complexes. *Inorg. Chim. Acta.* 2000. Vol. 309, P. 72–76.
 29. Conradie J. Prediction of chemical and electrochemical oxidation potentials of β -diketonatobis(triphenylphosphite)rhodium(I) complexes: a DFT study. *Inorg. Chim. Acta.* 2012. Vol. 392, P. 30–37.
 30. Conradie J. Oxidation potential of $[\text{Rh}(\beta\text{-diketonato})(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]$ complexes – relationships with experimental, electronic and calculated parameters. *Electrochimica Acta.* 2013. Vol. 110, P.718–725.
 31. Conradie J., Reactivity of $[\text{Rh}(\beta\text{-diketonato})(\text{cod})]$ complexes: a DFT approach. *J. Organomet. Chem.* 2012. Vol. 719, P. 8–13.
 32. Ferreira H., Conradie M.M., Conradie J. Electrochemical study of carbonyl phosphine β -diketonato rhodium(I) complexes. *Electrochimica Acta.* 2013. Vol. 113, P. 519–526.
 33. Guedes da Silva M.F.C., Trzeciak A.M., Ziolkowski J.J., Pombeiro A.J.L. Redox potential, ligand and structural effects in rhodium(I) complexes. *J. Organomet. Chem.* 2001. Vol. 620, P. 174–181.

34. Trzeciak A.M., Borak B., Ciunik Z., Ziólkowski J.J., Guedes da Silva M.F.C., Pombeiro A.J.L. Structure, electrochemistry and hydroformylation catalytic activity of the Bis(pyrazolylborato)rhodium(I) complexes [RhBp(CO)P] [P = P(NC₄H₄)₃, PPh₃, PCy₃, P(C₆H₄OMe-4)₃]. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004. P. 1411–1419.
35. Greenwood N.N., Earnshaw A. Chemistry of the elements. Oxford: Pergamon, 1984. 1311 p.
36. Антонова А.Б., Коваленко С.В., Иогансон А.А., Дейхина Н.А., Корниец Е.Д., Стручков Ю.Т., Яновский А.И. Химия винилиденовых комплексов. VIII. Биядерные фенилвинилиденовые комплексы со связью Mn-Rh. Кристаллическая и молекулярная структура $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnRh}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)(\text{CO})$. *Металлоорг. химия.* 1989. Т. 2, С. 1014–1023.
37. Иогансон А.А., Антонова А.Б., Трухачева В.А., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И., Максимов Н.Г., Коваленко С.В., Дейхина Н.А. Химия винилиденовых комплексов. Сообщ.6. Электрохимическое восстановление и УФ-спектры винилиденовых производных цимантрена и комплексов со связью Mn-Pt. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1987. № 1, С.56–62.
38. Трухачева В.А., Бурмакина Г.В., Гульбис Г.Р., Коваленко С.В., Антонова А.Б., Иогансон А.А. Полярографическое изучение η^2 -ацетиленовых производных цимантрена. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1985. № 1, С. 200–202.
39. Варшавский Ю.С., Черкасова Т.Г. Простой метод получения ацетилацетонатадикарбонил родия (I). *Журн. неорганич. химии.* 1967. Т. 12, С. 1709.
40. Antonova A.B., Kolobova N.E., Petrovsky P.V., Lokshin B.V., Obezyuk N.S. Vinylidene complexes of transition metals. II. A new method of synthesis of vinylidene complexes. Cymantrene derivatives containing phenylvinylidene ligands. *J.Organomet. Chem.* 1977. Vol. 137(1), P. 55–67.
41. O'Donnell J.T., Ayres J.T., Mann C.K. Preparation of high purity acetonitrile. *Anal. Chem.* 1965. Vol. 37(9), P.1161–1162.
42. 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. Vol. 6(1), P. 51-59. (In Russ.)].

43. Г.В. Бурмакина, В.В. Верпекин, Д.В. Зимонин, О.С. Чудин, Р.О. Ергаев, А.И. Рубайло. Редокс-свойства биядерных рений-платиновых винилиденовых комплексов с фосфорсодержащими лигандами. *Журн. Сибирского федерального университета. Химия*. 2016. Т. 9(1), С. 13-19. [Burmakina G.V., Verpekin V.V., Zimonin D. V., Chudin O.S., Ergaev R.O., Rubaylo A.I. Redox properties of binuclear rhenium-platinum vinylidene complexes with phosphorus containing ligands. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2016. Vol. 9(1), P. 13-19.(In Russ.)].
44. Gritzner G., Kuta J. Recommendations on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents. *Pure Applied Chemistry*. 1984. Vol. 56, P. 461.

Таблица. Электрохимические характеристики комплексов марганца и родия
(MeCN, 0.1 M Et₄NBF₄, 2 mM, Ag/0.1 M AgNO₃ в MeCN)

Соединение	E _{1/2} , В (n)				
	Pt		СУ		Р.к.э.
	Ох	Red	Ох	Red	Red
Cp(CO) ₃ MnRh(μ-C=CHPh)(acac) (1)	0.18(1)	-1.43(1)	0.22(1) ^a	-1.50(1) ^a	-1.52(1)
	0.53(<1)		0.63(<1)	-1.93(<1)	-1.92(1)
	1.0 (>1)		0.98(<<1)		-2.27(1)
					-2.73(1)
					-2.90(1)
Rh(CO) ₂ (acac) (2)	0.52(1)	-1.98(1)	0.66 (2)	-2.04(1)	-1.81(1)
				-2.30(<1)	-2.65(1)
Cp(CO) ₂ Mn=C=CHPh (3)	0.36(1)	—	0.42(1)	-2.18(1)	-1.99 (1) ^a
CpMn(CO) ₃ (4)	0.88(1)	—	0.99(2)	—	-2.73(1)
	1.28(1)				-2.90(1)
	1.55(<1)				

Примечание. n – Число электронов, участвующих в электродной реакции; a - квазиобратимая стадия.

Electrochemical Study of $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MnRh}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{acac})$ Complex

Galina V. Burmakina^{a,b1}, Victor V. Verpikin^a, Dmitry V. Zimonin^a,
Oleg S. Chudin^a, Tatyana S. Nedelina^b and Anatoly I. Rubaylo^{a,b}

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
FRC “Krasnoyarsk Science Center SB RAS”*

50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia

^b*Siberian Federal University*

79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia

Redox properties of binuclear $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MnRh}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{acac})$ complex were studied by electrochemical methods at platinum, glassed carbon and dropping mercury electrodes in acetonitrile. It was found that a reduction of the complex resulted in the formation of $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ and rhodium Rh^0 compounds whereas an oxidation gave $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ and Rh^{III} compounds.

Keywords: electrochemistry, redox properties, binuclear complex, manganese, rhodium, carbonyl, vinylidene, acetylacetonate.

* Corresponding author E-mailaddress: bgvicct@gmail.com, bgv@akadem.ru