

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

Электрохимическое изучение новых биядерных гетерометаллических винилиденовых комплексов со связью Re-Pt

Г.В. Бурмакина^{а,б*}, В.В. Верпекин^а,
О.С. Чудин^а, Д.В. Зимонин^а,

Н.И. Павленко^а, А.Б. Антонова^а, А.И. Рубайло^{а,б}

^а Институт химии и химической технологии СО РАН,
Россия 660036, Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24

^б Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

Received 04.03.2013, received in revised form 11.03.2013, accepted 18.03.2013

Электрохимическими методами на Pt- и Hg-электродах в ацетонитриле изучены редокс-превращения новых биядерных μ -винилиденовых комплексов $Cp(CO)_2RePt(\mu-C^1=C^2HPh)L_2$, где $L_2 = 2 PPh_3$, $Ph_2P(CH_2)_n PPh_2$, $n = 1$ (dppm), 2 (dppr), 3 (dppp). Установлено, что одноэлектронное окисление этих комплексов приводит к разрыву связей Re-Pt, Pt-C¹, образованию моноядерного винилиденового комплекса рения $Cp(CO)_2Re=C=CHPh$ и Pt-содержащих фрагментов.

Ключевые слова: электрохимия, редокс-превращения, биядерные комплексы, винилиден, рений, платина.

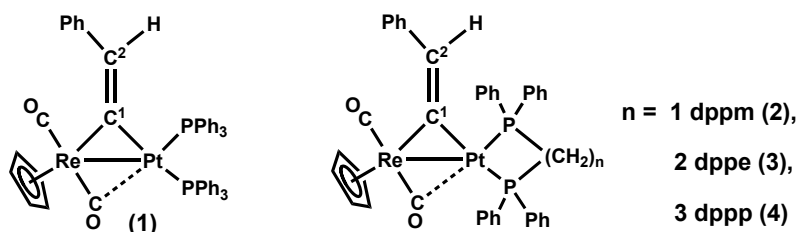
Введение

Полиядерные винилиденовые комплексы, включающие атомы нескольких различных переходных металлов, представляют научный и практический интерес в связи с перспективой их использования в качестве моделей каталитических систем в реакциях превращения органических молекул на металлических центрах и исходных веществ для получения новых полиметаллических материалов и катализаторов.

Известно, что полиметаллические катализаторы многих практически важных каталитических процессов более эффективны, чем гомометаллические катализаторы. Так, биметаллические катализаторы, содержащие рений и платину, обладающие повышенной механической стойкостью и высокой селективностью, используются в промышленных процессах риформинга нефти для получения высокооктанового бензина [1, 2]. Показано, что приготовление

катализаторов, их устойчивость и каталитическая активность зависят от природы взаимодействия между двумя атомами металлов, роли рения в каталитической активности и степени его окисления. Особый интерес представляют биядерные гетерометаллические винилиденные комплексы со связью Re-Pt, поскольку являются ключевыми интермедиатами во многих каталитических процессах. Работы по исследованию редокс-свойств таких комплексов практически отсутствуют. Поэтому электрохимическое изучение особенностей редокс-превращений биядерных гетерометаллических винилиденных комплексов рения и установление их связи со строением является актуальным.

Целью настоящей работы стало исследование новых биядерных гетерометаллических μ -винилиденных комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{L}_2$, где $\text{L}_2 = 2 \text{PPh}_3$ (**1**), $\eta^2\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)\text{PPh}_2$ (*dppm*) (**2**), $\eta^2\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ (*dppe*) (**3**), $\eta^2\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ (*dppp*) (**4**) в ацетонитриле на Pt- и Hg-электродах электрохимическими методами. Особенность изучаемых комплексов – наличие карбометаллоцикла $\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})$, образованного мостиковым фенилвинилиденным лигандом и двумя атомами металлов, имеющими связь металл-металл [3, 4]:



Для установления схемы редокс-превращений биядерных комплексов **1-4** в этих же экспериментальных условиях изучен моноядерный η^1 -винилиденный комплекс рения $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$ (**5**), являющийся исходным соединением при их получении.

Экспериментальная часть

Комплексы **1-4** синтезированы по методикам [3-5].

Электрохимические измерения проводили с использованием свежеприготовленных растворов соединений в ацетонитриле, очищенном по методике [6], 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 ($m = 3,6 \text{ мг/с}$, $\tau = 0,23 \text{ с}$) и стационарный платиновый электрод диаметром 1 мм в тефлоновом корпусе (10 мм). Электродом сравнения служил полуэлемент $\text{Ag}/0,1 \text{ М AgNO}_3$ в MeCN, соединенный с ячейкой электролитическим мостом, заполненным фоновым электролитом. В качестве вспомогательного электрода применяли платиновую спираль, помещенную в стеклянную трубку с пористым фильтром. Скорость изменения потенциала варьировали в пределах 0,01–0,50 В/с. Число электронов, участвующих в каждой стадии восстановления, определяли методом кулометрии на ртутном электроде [7]. 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 проводили при интенсивном перемешивании и барботировании аргона.

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. Для съемки твердых образцов в области 400–4000 см⁻¹ готовили таблетки вещества в матрице бромистого калия.

Результаты и их обсуждение

Электрохимические характеристики (значения потенциалов полуволн $E_{1/2}$, число электронов n , участвующих в потенциалопределяющей стадии) комплексов **1-5** в ацетонитриле на Pt- и Hg-электродах приведены в таблице. Волны восстановления и окисления для всех комплексов являются диффузионно-контролируемыми, поскольку их предельные токи $i_{пр}$ пропорциональны концентрации комплексов C ($1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л), $h^{-1/2}$ [где h – высота столба ртути (25–65 см)] и $V^{-1/2}$, где V – скорость изменения потенциала (0,01–0,5 В/с).

Моноядерный η^1 -винилиденный комплекс рения $Cp(CO)_2Re=C=CHPh$ (**5**) окисляется на Pt-электроде в одну необратимую одноэлектронную стадию при $E_{1/2} = 0,33$ В и восстанавливается с необратимым присоединением одного электрона при $E_{1/2} = -2,15$ В (табл., рис. 1). На р.к.э. восстановление комплекса **5** протекает в две необратимые одноэлектронные стадии при $E_{1/2} = -2,21$ и $-2,82$ В.

Как видно из данных, приведенных в таблице, присоединение группировки PtL_2 ($L_2 = 2 PPh_3$, $dppm$, $dppe$, $dppp$) к моноядерному комплексу **5** приводит к смещению значений потенциалов окисления и восстановления биядерных комплексов **1-4** на Hg- и Pt- электродах в катодную область в соответствии с изменением электронодонорных свойств вводимого фрагмента PtL_2 .

Таблица. Электрохимические характеристики биядерных винилиденных гетерометаллических комплексов со связью Re-Pt (MeCN, 0,1 М Et₄NBF₄, $1 \cdot 10^{-3}$ М, Ag/0,1 М AgNO₃ в MeCN)

№	Соединение	$E_{1/2}$, В (n)			
		Pt		Р.к.э.	
		Окисл.	Восст.	Окисл.	Восст.
1	$Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)(PPh_3)_2$	-0.07 (1) 0.26 (<1) 0.33 (<1)	-	-0.05 (1)	-2.60 (1) -2.80 (1) -3.00 (1)
2	$Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)(dppm)$	-0.22 (1) 0.34 (<1) 0.75 (1)	-	-0.02 (1)	-2.60 (1) -2.90 (2)
3	$Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)(dppe)$	-0.22 (1) 0.34 (<1) 0.75 (1)	-	-0.02 (1)	-2.82 (1) -2.90 (2)
4	$Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)(dppp)$	-0.20 (1) 0.33 (1)	-	-0.02 (1)	-2.82 (1) -2.90 (2)
5	$Cp(CO)_2Re=C=CHPh$	0.33 (1)	-2.15 (1)	-	-2.21 (1) -2.82 (1)

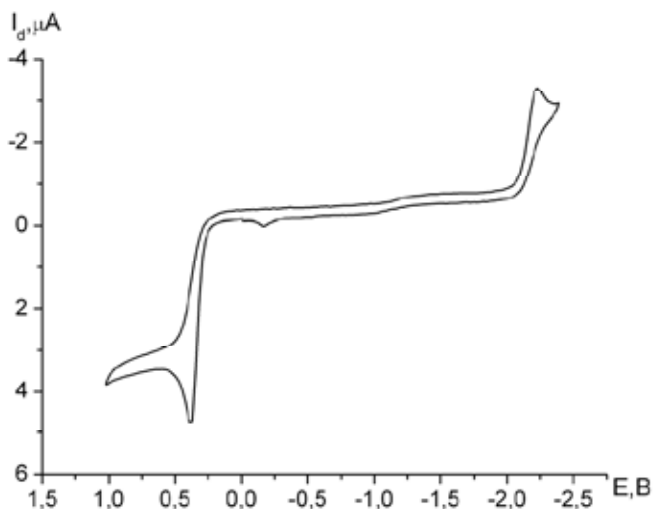


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$ (Pt, MeCN, 0,1 М Et_4NBF_4 , Ag/0,1 М AgNO_3 в MeCN, С = 2 мМ, V = 25 мВ/с)

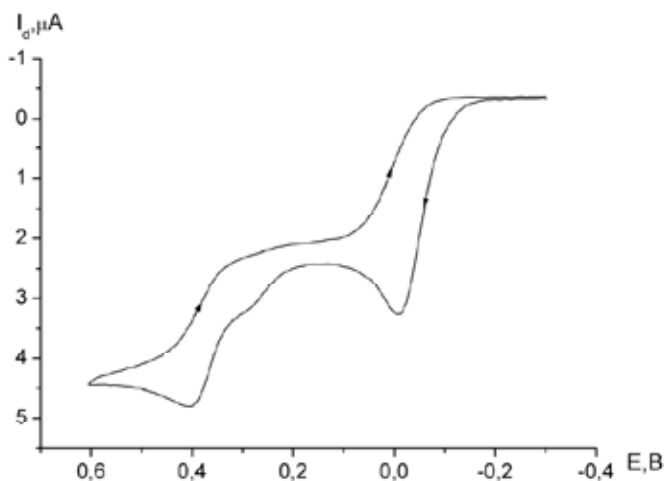


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ (Pt, MeCN, 0,1 М Et_4NBF_4 , Ag/0,1 М AgNO_3 в MeCN, С = 2 мМ, V = 10 мВ/с)

Окисляются биядерные комплексы **1-4** на Pt-электроде в несколько необратимых стадий (табл.). Для комплексов **1-3** наблюдается три волны (рис. 2-4), а для комплекса **4** – две волны окисления (рис. 5), что свидетельствует о различной устойчивости этих соединений и их продуктов в редокс-реакциях.

Значения потенциалов первых волн окисления комплексов **2-4** с хелатными дифосфиновыми лигандами ($E_{1/2} = -0,20 - -0,22$ В) практически совпадают и смещены в катодную область потенциалов по сравнению с $E_{1/2} = -0,07$ В окисления комплекса **1** с монодентатными PPh_3 -лигандами. Таким образом, замена двух монодентатных лигандов PPh_3 при атоме Pt в комплексе **1** на хелатные дифосфиновые лиганды *dppm*, *dppr* или *dppp* приводит к еще большему

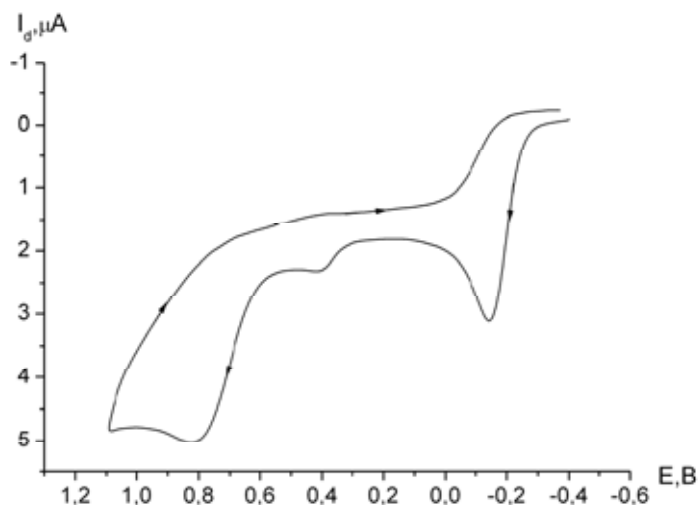


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма комплекса $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{dppm})$ (Pt, MeCN, 0,1 M Et_4NBF_4 , Ag/0,1 M AgNO_3 в MeCN, C = 2 мМ, V = 25 мВ/с)

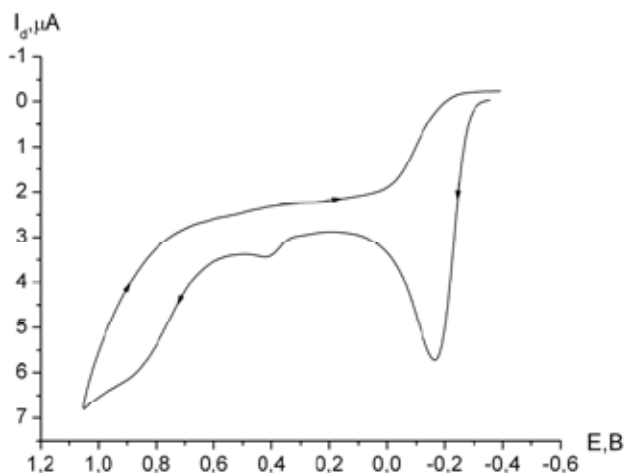


Рис. 4. Циклическая вольтамперограмма комплекса $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{dppe})$ (Pt, MeCN, 0,1 M Et_4NBF_4 , Ag/0,1 M AgNO_3 в MeCN, C = 2 мМ, V = 25 мВ/с)

сдвигу потенциалов окисления комплексов **2-4** в катодную область, что свидетельствует об увеличении их химической устойчивости. Полученные электрохимические данные хорошо согласуются с результатами исследования комплексов **1-4** методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и ИК-спектроскопии [3-4]. Согласно данным РСА, введение хелатных лигандов в биядерные комплексы приводит к упрочнению связи Re-Pt: расстояние Re-Pt уменьшается с 2,7360 в **1** до 2,7306 и 2,7251 Å в комплексах **2** и **4** соответственно. Расстояние атом платины-углерод группы С=О также уменьшается в ряду **2** << **3** < **4** < **1**. В ИК-спектрах это приводит к сдвигу частот валентных колебаний СО-групп в низкочастотную область и увеличению расщепления частот антисимметричного и симметричного колебаний. Совокупность полученных

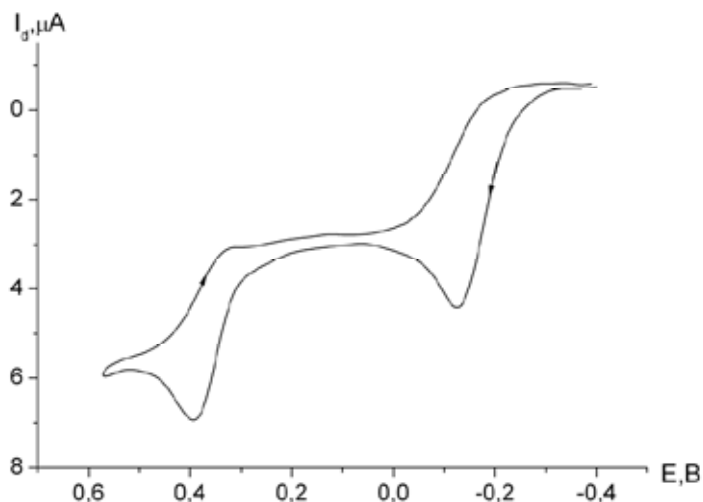


Рис. 5. Циклическая вольтамперограмма комплекса $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{dppp})$ (Pt, MeCN, 0,1 M Et_4NBF_4 , Ag/0,1 M AgNO_3 в MeCN, C = 2 mM, V = 25 мВ/с)

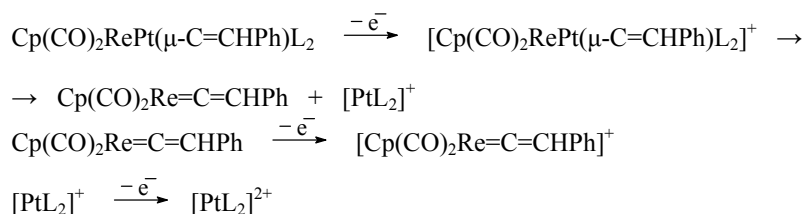
данных свидетельствует об усилении взаимодействия между металлсодержащими фрагментами в результате полумостикового взаимодействия между одной из карбонильных групп атома рения и соседним атомом металла.

В то же время природа дифосфиновых лигандов (*dppm*, *dppe*, *dppp*) практически не влияет на значения потенциалов первых волн окисления. По нашему мнению, введение лиганда *dppe* или *dppp* приводит к образованию при атоме Pt прочного пяти- или шестичленного цикла $-\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P}-$. При этом меняется характер одной из CO-групп при атоме Re – она становится полумостиковой [3-4]. Образование таких циклов приводит к делокализации электронной плотности в молекуле, что проявляется в близких значениях $E_{1/2}$ этих комплексов.

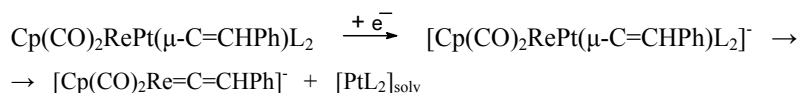
Значения потенциалов второй стадии окисления биядерных комплексов **2-4** и третьей для комплекса **1** (табл.) практически совпадают с $E_{1/2} = 0,33$ В окисления моноядерного комплекса **5**, что свидетельствует об образовании соединения **5** после одноэлектронного окисления комплексов **1-4**. Для подтверждения этого предположения проведен ЭКП предельного тока первой волны окисления биядерных комплексов **1-4** с последующей идентификацией продуктов электролиза методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах растворов, отобранных из электрохимической ячейки после ЭКП, в области валентных колебаний CO-групп наблюдаются две полосы с частотами, соответствующими колебаниям карбонильных групп комплекса $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$ (1994 и 1920 cm^{-1}). Полученные результаты свидетельствуют о том, что одноэлектронное окисление соединений **1-4** приводит к разрыву связи Re-Pt, Pt-C^I и образованию моноядерного винилиденового комплекса **5**.

Для комплекса **1** наблюдается вторая волна окисления при $E_{1/2} = 0,26$ В, а для комплексов **2-3** – третья волна при $E_{1/2} = 0,75$ В, значение потенциалов которых близки к $E_{1/2}$ окисления Pt-содержащего фрагмента $[\text{PtL}_2]^+$.

На основании полученных результатов предложена схема окисления комплексов **1-4** на Pt-электроде:



На классических полярограммах биядерных комплексов **1–4** наблюдаются необратимые волны восстановления и окисления (табл.). Восстановление комплекса **1** протекает в три одноэлектронные стадии при $E_{1/2} = -2,60, -2,80$ и $-3,00$ В, комплексов **2–4** – в две: первая одноэлектронная при $E_{1/2} = -2,60 \div -2,82$ В, вторая двухэлектронная при $E_{1/2} = -2,90$ В. Двухэлектронная волна появляется в результате слияния двух одноэлектронных волн с близкими значениями потенциалов ($E_{1/2} = -2,80$ и $-3,00$ В). Следовательно, можно сделать вывод о том, что одноэлектронное восстановление всех изученных в работе биядерных комплексов приводит к одинаковым продуктам, одним из которых является моноядерный винилиденный комплекс **5**, и предложить следующую схему восстановления комплексов **1–4**:



Следует отметить, что в отличие от процессов окисления на Hg- и Pt- электродах значения потенциалов одноэлектронного восстановления комплексов **1** и **2**, содержащих лиганды PPh₃ и *dppm*, совпадают ($E_{1/2} = -2,60$ В). Такое поведение можно объяснить тем, что замена двух монодентатных лигандов PPh₃ при атоме Pt в комплексе **1** на хелатный дифосфиновый лиганд *dppm* по-разному влияет на верхние заполненные (ВЗМО) и нижние вакантные молекулярные орбитали (НВМО): происходит снижение энергии ВЗМО при этом энергия НВМО практически не изменяется.

Картина электрохимического восстановления и окисления на р.к.э. комплексов **3** и **4** идентична. Увеличение размера хелатного цикла на одну группу CH₂ в комплексах **3** и **4** с дифосфиновыми лигандами *dpre* и *dppp* не приводит к изменению величин их редокс-потенциалов (табл.).

Таким образом, электрохимическое изучение биядерных винилиденных гетерометаллических комплексов со связью Re-Pt (**1–4**) показало, что одноэлектронное окисление и, возможно, восстановление комплексов на Hg- и Pt- электродах приводит к разрыву связей Re-Pt, Pt-C^I, образованию моноядерного винилиденного комплекса рения Cp(CO)₂Re=C=CHPh и Pt-содержащих фрагментов. Полученные результаты хорошо согласуются с электрохимическим поведением ранее изученных биядерных гетерометаллических винилиденных комплексов марганца [8–10].

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (Проект № 8.15).

Список литературы

1. Xiao J., Puddephatt R.J. Pt-Re clusters and bimetallic catalysts // *Coord. Rev.* 1995. V. 143. P. 457-500.
2. Sinfelt J.H. *Bimetallic Catalysts: Discoveries, concepts and Applications*, Wiley, New York, 1983.
3. Чудин О.С., Антонова А.Б., Павленко Н.И., Соколенко В.А. 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.
4. Антонова А.Б., Чудин О.С., Павленко Н.И., Соколенко В.А. Химия винилиденовых комплексов. Сообщение 19. Новые гетерометаллические μ -винилиденовые комплексы со связями Re-M (M = Pd, Pt). Молекулярная структура $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\mu\text{-CO})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$ // *Изв. АН. Сер.хим.* 2009. № 5. С. 933 – 940.
5. Antonova A.B., Verpekin V.V., Chudin O.S., Vasiliev A.D. Chemistry of vinylidene complexes. XXI. Synthesis, spectroscopic and structural study of the RePt and MnPt μ -vinylidene complexes // *Inorg. Chim. Acta.* 2013. V. 394. P. 328-336.
6. O'Donnell J.T., Ayres J.T., Mann C.K. Preparation of high purity acetonitrile // *Anal. Chem.* 1965. V. 37. № 9. P. 1161-1162.
7. Стромберг А.Г., Маркачева Т.И. Полярографическая кулонометрия. Определение числа электронов в процессе восстановления хинолина, изохинолина и хинольдина на ртутном капельном электроде // *Журн. физ. химии.* 1954. Т. 28. Вып. 4. С. 671-682.
8. Иогансон А.А., Антонова А.Б., Трухачева В.А., Бурмакина Г.В. Химия винилиденовых комплексов. Сообщение 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.
9. Бурмакина Г.В., Павленко Н.И., Иогансон А.А., Антонова А.Б. Электрохимическое восстановление фенилвинилиденовых комплексов, содержащих Mn, Fe и Pt // *Журн. общей химии.* 2000. Т. 70. Вып. 12. С. 2029-2035.
10. Бурмакина Г.В., Погребняков Д.А., Павленко Н.И., Антонова А.Б., Рубайло А.И. Электрохимическое восстановление палладийсодержащих гетероядерных комплексов // *Журн. общей химии.* 2003. Т. 73. Вып. 9. С. 1413-1418.

Electrochemical Study of New Binuclear Heterometallic Vinylidene Complexes with the Re-Pt Bond

**Galina V. Burmakina^{a,b},
Victor V. Verpekin^a, Oleg S. Chudin^a,
Dmitri V. Zimonin^a, Nina I. Pavlenko^a,
Alla B. Antonova^a and Anatoly I. Rubaylo^{a,b}**
*^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
50 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660049 Russia
^bSiberian Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

Redox transformations of new binuclear μ -vinylidene complexes $Cp(CO)_2RePt(\mu-C^1=C^2HPh)L_2$ [$L_2 = 2 PPh_3, Ph_2P(CH_2)_n PPh_2, n = 1$ (dppm), 2 (dppe), 3 (dppp)] were studied by electrochemical methods on Pt- and Hg-electrodes in acetonitrile. It was found that one-electron oxidation of these complexes results in the cleavage of Re-Pt, Pt-C¹ bonds and the formation of mononuclear vinylidene rhenium complex $Cp(CO)_2Re=C=CHPh$ and Pt-containing fragments.

Keywords: electrochemistry, redox transformations, binuclear complexes, vinylidene, rhenium, platinum.
