

На правах рукописи



**Зимонин Дмитрий Валерьевич**

**РЕДОКС-СВОЙСТВА БИ- И ТРЕХЪЯДЕРНЫХ  
ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФЕНИЛВИНИЛИДЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ  
МАРГАНЦА И РЕНИЯ**

02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Красноярск - 2019

Работа выполнена в Институте химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»

Научный руководитель: Бурмакина Галина Вениаминовна, доктор химических наук, старший научный сотрудник

Официальные оппоненты: Конченко Сергей Николаевич, доктор химических наук, доцент, ФГБУН Институт неорганической химии имени А.Н. Николаева СО РАН, главный научный сотрудник лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений

Фабинский Павел Викторович, доктор химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева», заведующий кафедрой неорганической химии

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

Защита состоится 21 января 2020 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета Д 003.075.05, созданного на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24, конференц-зал ИХХТ СО РАН (e-mail: [dissovet@icct.ru](mailto:dissovet@icct.ru))

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии и химической технологии СО РАН, <http://www.icct.ru>.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 003.075.05,  
доктор химических наук



Бурмакина Галина Вениаминовна

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** Полиядерные комплексы переходных металлов, содержащие органические лиганды, перспективны при получении новых веществ с заранее заданными свойствами (оптических, фотоэлектронных и наноструктурных материалов, молекулярных проводников), а также интермедиатов в различных каталитических процессах превращения органических молекул на металлических центрах, моделей металлоферментов. Известно, что полиметаллические катализаторы во многих промышленных каталитических процессах более эффективны, чем катализаторы на основе одного металла.

Реакционная способность металлокомплексов в различных процессах определяется электронным состоянием металлического центра и его лигандного окружения, изменения которого в редокс-реакциях изучают электрохимическими методами. Совместное применение методов электрохимии и спектроскопии позволяет исследовать маршруты редокс-реакций, выявить и изучить короткоживущие промежуточные продукты электрохимических превращений, определить устойчивость соединений в этих реакциях и установить связь редокс-свойств комплексов с их составом и строением.

Особый интерес представляют гетерометаллические фенилвинилиденовые комплексы и кластеры, окислительно-восстановительные и другие физико-химические свойства которых можно менять в широких пределах, варьируя состав металлоостова и/или его лигандное окружение, сохраняя при этом строение центрального фрагмента, метилендиметаллациклопропановой системы  $MM'(\mu-C^1=C^2R_2)$ . Несмотря на успехи в их синтезе, количество работ по изучению окислительно-восстановительных свойств этих соединений ограничено. Получение новых сведений о редокс-свойствах комплексов расширяет перспективы их научного и практического использования и является актуальным. Эти данные необходимы для выбора химического окислителя или восстановителя при проведении реакций, в которых металлокомплексы могут быть реакционно-способными только после их активации путем переноса электрона.

**Цель работы** – электрохимическое исследование редокс-свойств би- и трехъядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых комплексов марганца и рения и установление их связи с составом и строением.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

– изучение би- и трехъядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых комплексов марганца и рения, содержащих атомы родия, платины, палладия, железа и меди, с различными терминальными и хелатными лигандами электрохимическими методами;

– установление схем их редокс-превращений при совместном использовании электрохимических и спектроскопических методов исследования;

– выявление закономерностей редокс-свойств изученных соединений в зависимости от их строения, природы металлов и лигандов.

**Научная новизна.** Изучены редокс-свойства би- и трехъядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых комплексов марганца и рения, содержащих атомы родия, платины, палладия, железа и меди, с различными терминальными (карбонильными, фосфорсодержащими) и хелатными (кислород- и фосфорсодержащими) лигандами. На основании результатов электрохимического поведения (количество стадий, значения их редокс-потенциалов, обратимость редокс-процессов) и идентификации продуктов редокс-реакций комплексов методами ИК и ЭПР спектроскопии установлены схемы их редокс-превращений, выявлены закономерности влияния нуклеарности металлоостова, природы металлов и лигандов на редокс-свойства изученных соединений.

**Практическая значимость работы.** Полученные автором результаты могут быть использованы для модифицирования существующих или целенаправленного синтеза новых соединений и материалов с заданными строением и свойствами.

**На защиту выносятся:**

– результаты электрохимических исследований редокс-свойств би- и трехъядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых комплексов марганца и рения, содержащих атомы родия, платины, палладия, железа и меди, с различными терминальными и хелатными лигандами;

– особенности электрохимического поведения изученных соединений и выявленные закономерности влияния состава и строения металлоостова, природы металлов и лигандов на редокс-свойства комплексов.

**Личный вклад автора:** непосредственное участие в постановке цели и задач исследования, планировании и проведении электрохимических исследований, обработке и обсуждении результатов, подготовке материалов для публикаций, формулировании общих положений, выносимых на защиту, и выводов.

**Апробация работы.** Результаты работы представлены на XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Суздаль, 2011), VII Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров “Кластер-2012” (Новосибирск, 2012), IV Всероссийская молодежная школа-конференция химия под знаком Сигма: исследования, инновации и технологии (Омск, 2014), конференциях-конкурсах молодых ученых ИХХТ СО РАН (Красноярск 2013, 2014, 2015, 2016, 2019), конференции “Химия Элементоорганических Соединений и Полимеров 2014” (Москва, 2014), XXI Международная Черняевская

конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Екатеринбург, 2016), XXVII Международной Чугаевской конференция по координационной химии (Нижний Новгород, 2017), II Международная конференция Полифункциональные химические материалы и технологии (Томск, 2019).

Работа выполнялась в соответствии с планами НИР ИХХТ СО РАН по проектам "Спектроскопические, квантово-химические и электрохимические методы в исследовании структуры и моделировании процессов образования новых соединений, включая комплексы переходных и благородных металлов, и материалов на их основе" (№ 0357-2014-0001) и "Экспериментальные и теоретические исследования процессов образования новых соединений с заданными свойствами, включая комплексы и кластеры благородных металлов и мезопористые материалы" (№.0357-2016-0001), в рамках проекта президиума РАН № 8.15 (2012-2015 г) и комплексной программы фундаментальных исследований СО РАН № П.2П/V.44-13. «Интеграция и развитие» (2016-2017 г).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 22 печатные работы, в том числе 8 статей в журналах, рекомендованных перечнем ВАК.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы (181 наименование). Работа изложена на 124 страницах и включает 20 рисунков, 5 схем и 22 таблицы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность проводимых исследований, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, выделены научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

**Первая глава.** В литературном обзоре обобщены известные в настоящее время результаты электрохимических исследований моно- и полиядерных соединений переходных металлов с различными непредельными органическими лигандами. Сделан вывод, что электрохимическое изучение новых полиядерных фенилвинилиденовых комплексов и кластеров и выявление закономерности изменения редокс-свойств этих соединений в зависимости от их состава и строения, а также природы лигандов является актуальной задачей.

**Вторая глава.** Приведены методы и условия проведения эксперимента. Редокс-свойства соединений (комплексы впервые синтезированы в ИХХТ СО РАН и исследованы методами ИК и ЯМР спектроскопии, структуры основных соединений установлены методом РСА) в работе изучены электрохимическими методами. Методами полярографии на ртутно-капельном электроде (р.к.э.) и циклической

вольтамперометрии (ЦВА) на стеклоуглеродном (СУ) и платиновом (Pt) электродах<sup>1</sup> получены данные о количестве редокс-стадий и значениях редокс-потенциалов комплексов. Методом ЦВА установлена обратимость редокс-стадий, на основании которой сделан вывод об устойчивости изученных комплексов в редокс-процессах. Методом электролиза при контролируемом потенциале (ЭКП) предельного тока соответствующей волны, а также, где это возможно, химического окисления комплексов с использованием выбранных на основании электрохимических данных  $\text{Fc}[\text{BF}_4]$  или  $\text{AgBF}_4 \cdot 3(\text{dioxane})$ , с последующей идентификацией полученных продуктов методами ИК и ЭПР спектроскопии установлен состав промежуточных и конечных продуктов редокс-реакций. Все электрохимические измерения проводили в свежеприготовленных растворах соединений в ацетонитриле с добавлением 0.1 М  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  в качестве фонового электролита в атмосфере аргона при комнатной температуре. Электродом сравнения служил  $\text{Ag}/0.1 \text{ M AgNO}_3$  в  $\text{MeCN}$ , соединенный с ячейкой электролитическим мостом, заполненным фоновым электролитом, через капилляр Луггина. В качестве вспомогательного электрода применяли платиновую спираль, помещенную в стеклянную трубку с пористым фильтром.

**Третья глава** посвящена обсуждению полученных автором результатов электрохимического исследования би- и трехъядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых комплексов марганца и рения, содержащих атомы родия, платины, палладия, железа и меди, с различными терминальными и хелатными лигандами, полученных на основе моноядерных фенилвинилиденовых комплексов  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}=\text{CHPh}$  [ $\text{M} = \text{Mn}$  (1),  $\text{Re}$  (2)]. Выявлены закономерности изменения редокс-свойств изученных соединений в зависимости от нуклеарности металлоостова, природы металлов и лигандов.

## **1. Редокс-свойства биядерных фенилвинилиденовых комплексов с металлоостовами $\text{MM}'$ ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ; $\text{M}' = \text{Rh}, \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Fe}, \text{Cu}$ )**

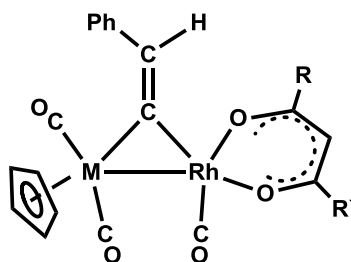
### **1.1. Комплексы с металлоостовом $\text{MRh}$ ( $\text{M} = \text{Re}, \text{Mn}$ ) и кислородсодержащими хелатными лигандами**

Впервые изучена серия биядерных комплексов типа  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MRh}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})(\text{RC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{R}')$  с хелатными  $\beta$ -дикетонатными лигандами при атоме родия: [ $\text{M} = \text{Mn}$ ,  $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$  (3) (acac);  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}' = \text{Ph}$  (4) (ba);  $\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$  (5) (dbm),

---

<sup>1</sup> Использование различных рабочих электродов позволяет исследовать процессы окисления и восстановления соединений в более широкой области потенциалов. Так, рабочая область измерения потенциалов в ацетонитриле (относительно  $\text{Ag}/0.1 \text{ M AgNO}_3$  в  $\text{MeCN}$ ) на р.к.э. находится в пределах от 0.30 до -3.20 В, на Pt и СУ электродах от 2.0 до -2.2 В и от 2.0 до -2.6 В соответственно.

R = CF<sub>3</sub>, R' = C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S (**6**) (tta); M = Re, R = R' = Me (acac) (**7**); R = Me, R' = Ph (ba) (**8**); R = R' = Ph (dbm) (**9**), R = CF<sub>3</sub>, R' = C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S (**10**) (tta):



M = Mn (**3-6**), Re (**7-10**)

Для установления схем их редокс-превращений исследованы редокс-свойства мооядерных комплексов: CpM(CO)<sub>3</sub> [M = Mn (**11**), Re (**12**)] и (CO)<sub>2</sub>Rh(bident) [bident = acac (**13**); ba (**14**); dbm (**15**), tta (**16**)], которые являются исходными соединениями для синтеза биядерных MRh комплексов, а также, согласно известным литературным данным, могут образовываться в ходе редокс-реакций гетерометаллических соединений.

Показано, что значения E<sub>1/2</sub> первых одноэлектронных квазиобратимых стадий окисления и восстановления биядерных комплексов **3-10** смещаются в анодную область в следующем порядке: **3** < **4** < **5** < **6** – для MnRh комплексов и **7** < **8** < **9** < **10** – для ReRh соединений, в соответствии с изменением электроноакцепторных свойств заместителей R, R' в β-дикетонатном лиганде [RC(O)CHC(O)R'] (например, значения E<sub>1/2</sub> первых волн восстановления MnRh комплексов на р.к.э. равны -1.52, -1.50, -1.47, -1.43 В, соответственно). Следует отметить, что редокс-потенциалы комплексов с остовом ReRh смещены на ≈ 0.1 В в катодную область по сравнению с MnRh комплексами **3-6**, вследствие большей электронодонорной способности атома рения.

Значения потенциалов второй волны окисления биядерных MnRh (**3**) и ReRh (**9**) комплексов близки к E<sub>1/2</sub> первых волн окисления мооядерных комплексов родия **13** и **15** с аналогичными лигандами (рис. 1(I), пики A<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>), что свидетельствует об образовании мооядерных соединений родия в результате одноэлектронного окисления биядерных MRh комплексов **3-10**.

Методом ЭКП предельного тока первой волны окисления биядерных MRh комплексов **3-10** с последующей идентификацией продуктов электролиза методом ИК спектроскопии установлено, что конечными продуктами окисления **3-10** являются мооядерные комплексы CpM(CO)<sub>3</sub> [M = Mn (**11**), Re (**12**)]. Таким образом, совокупность полученных результатов и имеющихся литературных данных<sup>2</sup>

<sup>2</sup> Takano S. *Organometallics*. 2016. Vol. 35, P. 4112–4125.

свидетельствует о том, что окисление биядерных **MRh** комплексов **3-10** протекает по схеме:

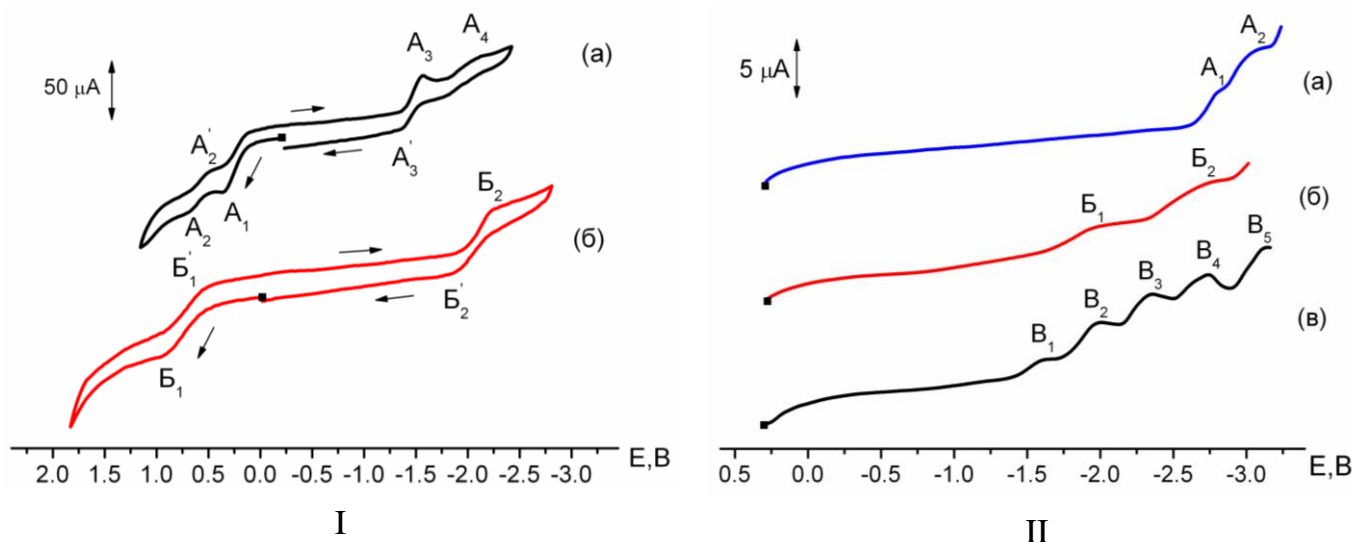
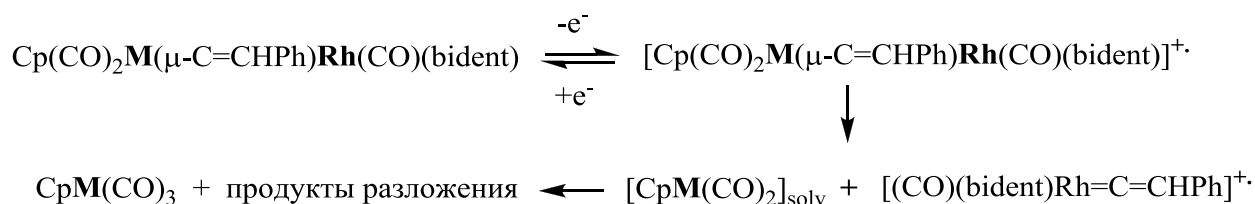
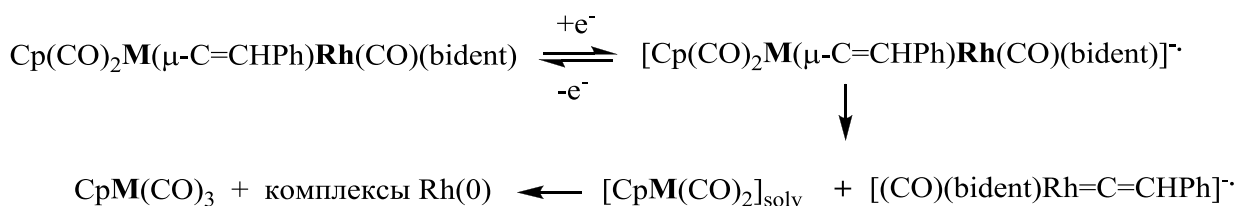


Рис. 1. I - ЦВА на СУ комплексов: а –  $(\text{CO})_2\text{Rh}(\text{асас})$  (**13**), б –  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MnRh}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{асас})$  (**3**); II - полярограммы на р.к.э. комплексов: а –  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  (**11**), б –  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{асас})$  (**13**), в –  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MnRh}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{асас})$  (**3**) ( $\text{MeCN}$ ,  $0.1 \text{ M Et}_4\text{NBF}_4$ ,  $\text{Ag}/0.1 \text{ M AgNO}_3$  в  $\text{MeCN}$ ,  $C = 2 \text{ mM}$ ,  $V = 25 \text{ мВ/с}$ )

Электрохимическое восстановление биядерных **MRh** комплексов **3-10** изучено на р.к.э [рис. 1(II)]. Близость значений  $E_{1/2}$  второй и четвертой волн восстановления биядерного комплекса **3** (рис. 1(II)в, пики  $B_2, B_4$ ) к потенциалам восстановления моноядерного комплекса родия **13** (рис. 1(II)б, пики  $B_1, B_2$ ), а четвертой и пятой (рис. 1(II)в, пики  $B_3, B_4$ ) - моноядерного комплекса марганца **11** (рис. 1(II)а, пики  $A_1, A_2$ ) позволила предположить следующую схема восстановления биядерных **MRh** комплексов **3-10**:



Таким образом, как окисление, так и восстановление биядерных **MRh** ( $M = \text{Mn, Re}$ ) комплексов (**3-10**) приводит к отрыву **Rh**-фенилвинилиденового фрагмента и





**26** должны смещаться в катодную область в ряду:  $LL' = [P(OPr^i)_3]_2 < P(OPr^i)_3(PPh_2H) < P(OPr^i)_3(PPh_3) < (PPh_3)(PPh_2H) < (PPh_3)_2$ . Однако, комплексы **19**, **20**, **25** с  $PPh_3$  лигандами окисляются и восстанавливаются легче, чем **21**, **22**, **26** с  $P(OPr^i)_3$ . Как было показано ранее при электрохимическом восстановлении **MnPt** комплексов<sup>4</sup>, причиной такого поведения является перенос избыточной электронной плотности с атома платины на  $\pi^*$ -орбитали одного из карбонильных лигандов при соседнем атоме марганца с образованием полумостикового взаимодействия  $CO_{\text{пм}} \cdots Pt$ , которое зависит от конического угла  $\theta$ . Увеличение конического угла  $\theta$  приводит к уменьшению стерических препятствий, вызываемых фосфиновыми лигандами, и усиливает полумостиковое взаимодействие. Следует отметить, что взаимодействие  $Pt \rightarrow CO_{\text{пол}}$  в рениевых комплексах более слабое, чем в марганцевых аналогах, по причине уменьшения перекрывания орбиталей атома Pt с орбиталями  $CO_{\text{пол}}$  вследствие большой удалённости их друг от друга.

Замена двух терминальных фосфорсодержащих лигандов L, L' при атоме платины или палладия в комплексах  $Cr(CO)_2ReM'(\mu-C=CHPh)LL'$  [**M** = **Pt**, **Pd**; L, L' =  $PPh_3$ ,  $P(OPr^i)_3$  (**25-27**) на хелатный P-P [P-P = *drpm*, *drpe*, *dppp*] приводит к значительному смещению значений редокс-потенциалов биядерных комплексов  $Cr(CO)_2ReM'(\mu-C=CHPh)(P-P)$  [**M'** = **Pt**, **Pd**; P-P = *drpm*, *drpe*, *dppp*] (**28-32**) по сравнению с **25-27** в катодную область в соответствии с изменением электронодонорных свойств вводимых хелатных лигандов (например, значения  $E_{1/2}$  первых стадий восстановления **28-32** на р.к.э. от -2.60, -2.82, -2.82, -2.80, -2.82 В, соответственно). Следует отметить, что значения редокс-потенциалов **ReM'** [**M'** = **Pt**, **Pd**] комплексов **29-32** с хелатными лигандами *drpe* и *dppp*, в отличие от комплекса **28** с лигандом *drpm*, практически совпадают. Следовательно, как природа металлов **Pt** и **Pd**, так и хелатных *drpe* и *dppp* лигандов, в отличие от соединений **25-28** с терминальными и хелатным (*drpm*) фосфорсодержащими лигандами, не влияет на значения редокс-потенциалов комплексов **29-32**. Такое поведение можно объяснить наличием устойчивых пяти- и шестичленного циклов фрагментов [**M'**(*drpe*)] и [**M'***dppp*] в комплексах **29-32**, в отличие от **28**, для которого в растворе возможно раскрытие четырехчленного цикла [**Pt**(*drpm*)].

Значения потенциалов вторых волн окисления биядерных **MPt** [**M** = **Mn**, **Re**] комплексов, содержащих как два терминальных **19-22**, **25**, **26** (рис. 2(I)а, пик  $A_2$ ), так и хелатные фосфорсодержащие лиганды **28-32**, совпадают с  $E_{1/2}$  одноэлектронного окисления моноядерных фенилвинилиденовых комплексов  $Cr(CO)_2M=C=CHPh$  [**M** = **Mn** (**1**), **Re** (**2**)] (рис. 2(I), пик  $B_1$ ), что свидетельствует о том, что одноэлектронное

<sup>4</sup> Иогансон А.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1987. – № 1. – С. 56-62.

необратимое окисление комплексов **19-22, 25, 26, 28-32** на Pt и СУ электродах приводит к разрыву связи **M-M'** и образованию комплекса **1** или **2**, соответственно:

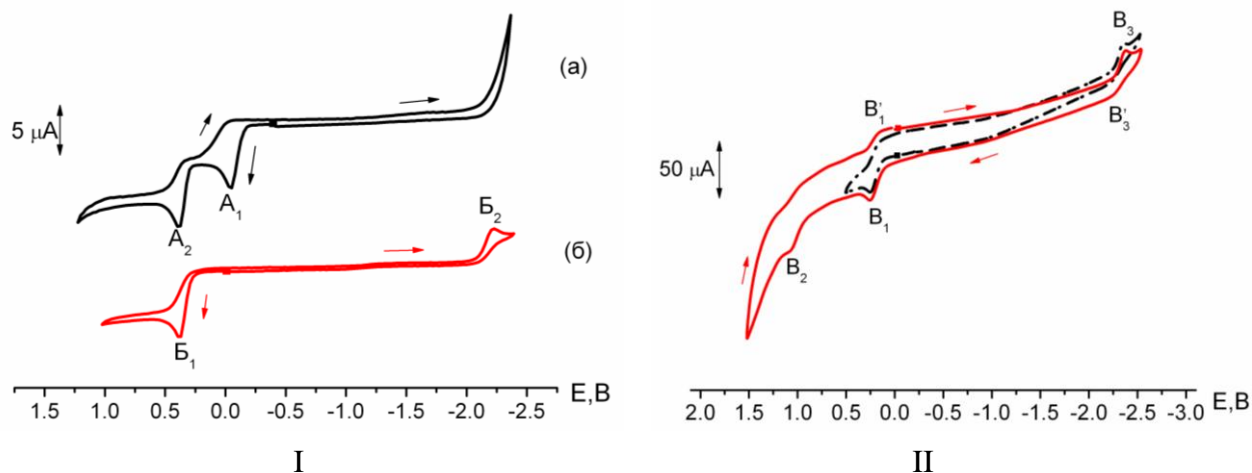
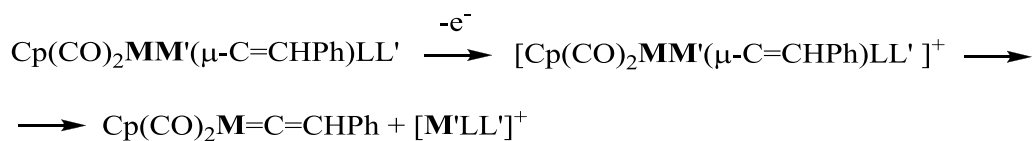
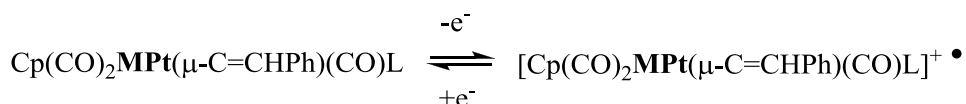


Рис. 2. ЦВА комплексов: I (на Pt) а –  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]_2$  (**26**), б –  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$  (**2**); II (на СУ)  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})(\text{PPh}_3)$  (**23**) ( $\text{MeCN}$ ,  $0.1 \text{ M Et}_4\text{NBF}_4$ ,  $\text{Ag}/0.1 \text{ M AgNO}_3$  в  $\text{MeCN}$ ,  $\text{C} = 2 \text{ mM}$ ,  $\text{V} = 25 \text{ мВ/с}$ )

Данные, полученные методом ЦВА, подтверждаются результатами ЭКП предельного тока первой волны окисления комплексов **19-22, 25, 26, 28-32**, а также их химическим окислением с использованием  $[\text{Fc}][\text{BF}_4]$ , с последующей идентификацией продуктов окисления комплексов методом ИК спектроскопии. Таким образом, установлено, что конечными продуктами одноэлектронного необратимого окисления биядерных комплексов  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MM}'(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{LL}'$  [ $\text{M} = \text{Mn, Re}$ ;  $\text{M}' = \text{Pt, Pd}$ ] (**19-22, 25, 26, 28-32**), в отличие от биядерных  $\text{MRh}$  комплексов **3-10**, являются мооядерные фенилвинилиденовые комплексы  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}=\text{CHPh}$  (**1, 2**) и  $\text{M}'$ -содержащие фрагменты  $[\text{M}'\text{LL}']$ .

Замена одного из двух терминальных  $\sigma$ -донорных фосфорсодержащих лигандов L и L' при атоме Pt в биядерных комплексах  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{LL}'$  [ $\text{M} = \text{Mn}$ ,  $\text{L} = \text{L}' = \text{PPh}_3$  (**19**);  $\text{L} = \text{L}' = \text{P}(\text{OPr}^i)_3$  (**22**); [ $\text{M} = \text{Re}$ ,  $\text{L} = \text{L}' = \text{PPh}_3$  (**25**);  $\text{L} = \text{L}' = \text{P}(\text{OPr}^i)_3$  (**26**)] на  $\pi$ -акцепторный карбонильный лиганд приводит к значительному смещению редокс-потенциалов комплексов  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})\text{L}$  [ $\text{M} = \text{Mn}$ ,  $\text{L} = \text{PPh}_3$  (**17**);  $\text{L} = \text{P}(\text{OPr}^i)_3$  (**18**);  $\text{M} = \text{Re}$ ,  $\text{L} = \text{PPh}_3$  (**23**);  $\text{L} = \text{P}(\text{OPr}^i)_3$  (**24**)] в анодную область ( $E_{1/2}$  первых волн окисления на электроде равны 0.15, 0.19, 0.17, 0.22 В; волн восстановления на р.к.э. -2.10, -2.23, -2.33, -2.47 В, соответственно) и изменению схемы их редокс-превращений. Так, на ЦВА биядерных комплексов **17, 18, 23, 24** [рис.3(II)] на Pt и СУ электродах после их одноэлектронного окисления, в отличие от

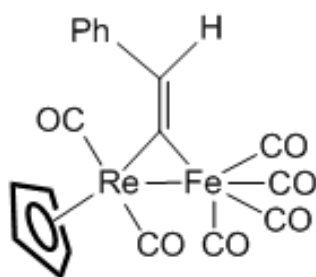
комплексов **19**, **22**, **25**, **26**, отсутствует волна, соответствующая окислению моноядерных комплексов **1**, **2**. При этом, одноэлектронное окисление комплексов **17**, **18**, **23**, **24** протекает квазиобратимо, что свидетельствует о большей устойчивости комплексов **17**, **18**, **23**, **24** в редокс-реакциях по сравнению с **19**, **22**, **25**, **26**. Следовательно, в отличие от электрохимического необратимого одноэлектронного окисления соединений **19**, **22**, **25**, **26**, комплексы  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})\text{L}$  (**17**, **18**, **23**, **24**) окисляются квазиобратимо по следующей схеме:



Таким образом, введение электроноакцепторного карбонильного лиганда (вместо фосфорсодержащего) при атоме **Pt** приводит к перераспределению электронной плотности в карбодиметаллоцикле  $\text{MPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})$ , что повышает устойчивость этих комплексов в редокс-реакциях по сравнению  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{LL}'$  (**19**, **22**, **25**, **26**).

### 1.3. Комплекс $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReFe}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_4$

Электрохимическое изучение комплекса  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReFe}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_4$  (**33**), содержащего металлоостов **ReFe** и  $\pi$ -акцепторные карбонильные лиганды при атоме железа, показало, что комплекс **33** окисляется и восстанавливается в несколько стадий, причем первые одноэлектронные редокс-стадии квазиобратимы (рис. 3), что свидетельствует о его устойчивости в редокс-реакциях.



**33**

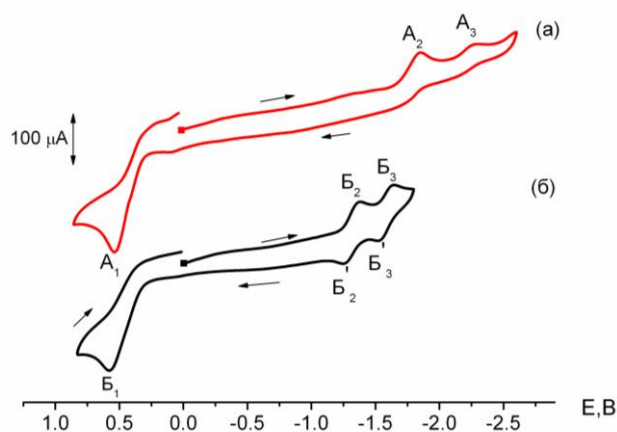
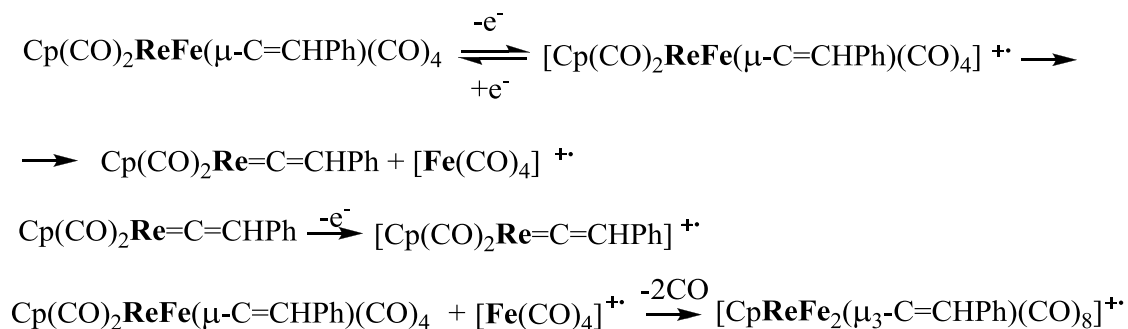


Рис. 3. ЦВА комплексов: а -  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReFe}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_4$ , б -  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReFe}_2(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_6$  (СУ, MeCN, 0.1 М  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ , Ag/0.1 М  $\text{AgNO}_3$  в MeCN, С = 2 мМ, V = 25 В/с)

Совпадение значений потенциалов вторых одноэлектронных стадий окисления комплекса **33** и трехъядерного кластера  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReFe}_2(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_6$  (рис. 3) на Pt

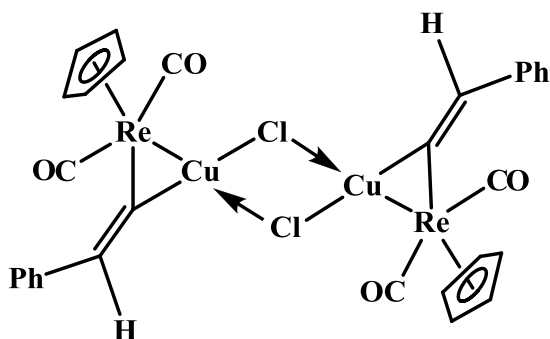
и СУ электродах, а также результаты ЭКП и химического окисления **33** с использованием  $\text{AgBF}_4 \cdot 3(\text{dioxane})$  с последующей идентификацией продуктов методом ИК спектроскопии позволили установить схему окисления комплекса **33**:



Показано, что одноэлектронное квазиобратимое окисление **33** приводит к образованию катион-радикала  $\mathbf{33}^+$ , распадающегося на моноядерный комплекс  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re=C=CHPh}$  (**2**) и железокарбонильный катион-радикал  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^+$ . Однако, в отличие от **MPt** комплексов, комплекс **33** претерпевает дальнейшие превращения. Фрагмент  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^+$  взаимодействует с исходным комплексом **33**, находящимся в растворе, с образованием катион-радикала трехъядерного **ReFe<sub>2</sub>** кластера, зафиксированного методом ЭПР спектроскопии. Таким образом, в результате окисления **ReFe** комплекса **33**, образуются комплекс  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re=C=CHPh}$  (**2**) и трехъядерный **ReFe<sub>2</sub>** кластер.

#### 1.4. Комплекс $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ReCu}(\mu\text{-C=CHPh})(\mu\text{-Cl})_2]$

Вместе с биядерными соединениями рассмотрены редокс-свойства гетероядерного димерного комплекса  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ReCu}(\mu\text{-C=CHPh})(\mu\text{-Cl})_2]$  (**34**) (рис. 4), в котором два биядерных **ReCu** фрагмента связаны друг с другом асимметричными хлоридными мостиками.



**34**

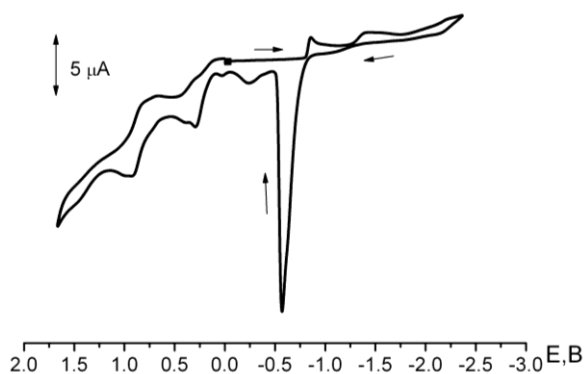
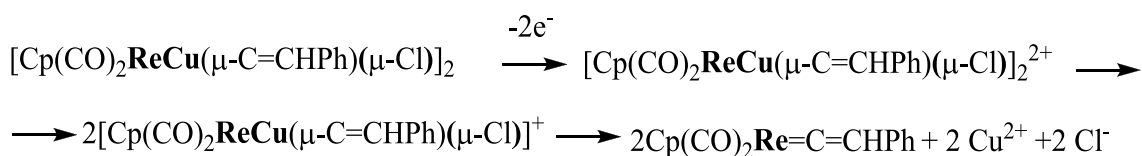


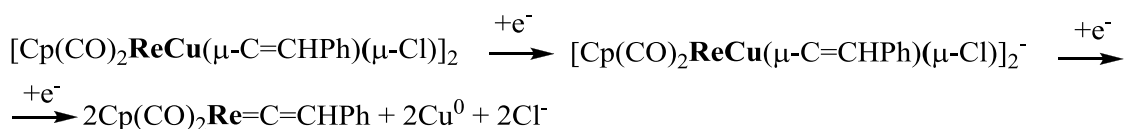
Рис. 4. ЦВА комплекса  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ReCu}(\mu\text{-C=CHPh})(\mu\text{-Cl})_2]$  (Pt, MeCN, 0.1 M  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ , Ag/0.1 M  $\text{AgNO}_3$  в MeCN, C = 2 mM, V = 25 мВ/с)

Комплекс **34** окисляется и восстанавливается на Pt электроде в несколько стадий (рис. 4). При обратной развертке потенциала после двухэлектронного восстановления комплекса **34** на ЦВА (рис. 4) присутствует большой пик окисления при  $E_{1/2} = -0.63$  В, значение потенциала которого близко к  $E_{1/2}$  окисления хлорид-иона, а на поверхности Pt электрода появляется налет металлической меди. Следовательно, последовательное присоединение двух электронов к комплексу **34** приводит к разрыву связей **Cu-Cl**, **Re-Cu**, **Cu-Cl** с образованием моноядерного комплекса  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$  (**2**), хлорид-ионов и меди (0). Образование комплекса **2** при двухэлектронном окислении **34** установлено методом ЭКП с последующим ИК спектроскопическим исследованием продуктов электролиза. На основании совокупности полученных данных предложен механизм окисления и восстановления комплекса **34** на Pt электроде:

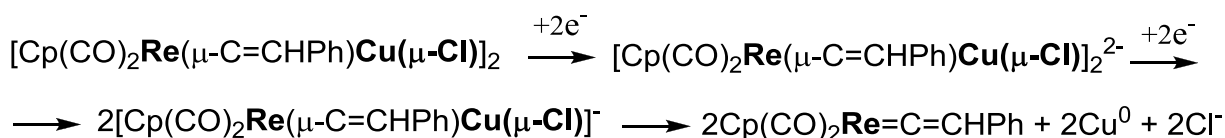
Окисление:



Восстановление:



Полярографическое изучение комплекса **34** на р.к.э. показало, что окисление **34** протекает в одну стадию при  $E_{1/2} = -0.20$  В, восстановление в две при  $E_{1/2} = -0.80$  и  $-2.25$  В, причем все редокс-стадии двухэлектронные. Близость значений потенциалов второй стадии восстановления комплекса **34** и  $E_{1/2}$  восстановления  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$  (**2**) свидетельствует об образовании моноядерного комплекса **2** в результате двухэлектронного восстановления **34**. Полученные результаты доказывают, что схемы окисления комплекса **34** на р.к.э. и Pt электродах аналогичны, в случае восстановления различны. Восстановление **34** на р.к.э. протекает по следующей схеме:



Таким образом, как четырехэлектронное восстановление, так и двухэлектронное окисление гетероядерного димерного комплекса  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ReCu}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\mu\text{-Cl})]_2$

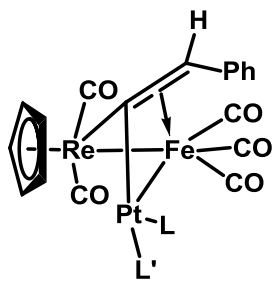
(34) приводит к последовательному разрыву связей металл-галоген, металл-металл, металл-лиганд и образованию **2**.

В итоге, электрохимическое изучение биядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых  $MM'LL'$  комплексов [ $M = \text{Re, Mn}; M' = \text{Rh, Pt, Pd, Fe}$ ] (**3-10**, **19-22**, **25-33**) и  $\text{ReCu}$  димера (**34**) показало, что их редокс-превращения, несмотря на различные схемы, протекают с фрагментацией металлоостовов, направление которой зависит от природы второго атома металла  $M'$  и его лигандного окружения  $LL'$ . Так, в результате окисления и восстановления  $\text{MRh}$  комплексов **3-10** образуются цикlopentadiенилтрикарбонильные комплексы  $\text{CpM}(\text{CO})_3$  (**11**, **12**) и  $\text{Rh}$ -фенилвинилиденовый фрагмент, а в случае  $MM'$  комплексов ( $M' = \text{Pt, Pd, Fe, Cu}$ ) **19-22**, **25-34**, конечными продуктами их окисления являются моноядерные фенилвинилиденовые комплексы  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}=\text{CHPh}$  (**1**, **2**) и  $M'$ -содержащие фрагменты.

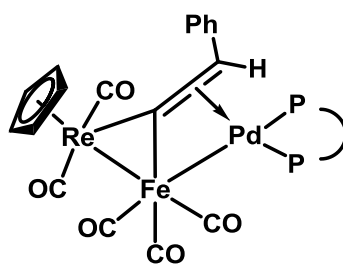
Введение фрагмента  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  вместо  $\text{PtLL}'$  в биядерные  $\text{RePt}$  комплексы или замена в них фосфорсодержащих лигандов  $L, L'$  на  $\text{CO}$  повышает устойчивость комплексов **17**, **18**, **23**, **24**, **33** в редокс-реакциях по сравнению с  $\text{RePt}$  комплексами с двумя фосфорсодержащими лигандами  $L, L'$  (**19-22**, **25**, **26**, **28-30**). Таким образом, наличие электронноакцепторных карбонилсодержащих фрагментов в метиленидметаллациклопропановой системе  $MM'(\mu\text{-C}^1=\text{C}^2\text{R}_2)$  увеличивает стабильность изученных биядерных фенилвинилиденовых комплексов в редокс-реакциях.

## 2. Редокс-свойства трехъядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых кластеров с металлоостовом $\text{ReFeM}$ ( $M = \text{Pt, Pd, Fe}$ )

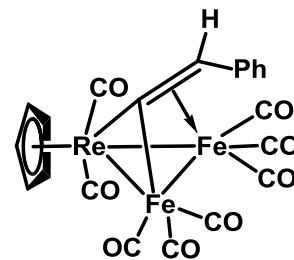
На примере электрохимического исследования серии трехъядерных кластеров с фосфорсодержащими лигандами, полученных на основе биядерных комплексов, установлено влияние природы третьего металла  $M$  и его лигандного окружения на редокс-свойства соединений:  $\text{Cp}(\text{CO})_5\text{ReFeM}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})LL'$  [ $M = \text{Pt}; L = \text{CO}, L' = \text{PPh}_3$  (**35**);  $L = \text{CO}, L' = \text{P}(\text{OPr}^i)_3$  (**36**),  $L = L' = \text{P}(\text{OPr}^i)_3$  (**37**);  $LL' = \text{dppe}$  (**38**), (**dp**pp) (**39**);  $M = \text{Pd}, LL' = \text{dppe}$  (**40**), (**dp**pp) (**41**)],  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ReFe}_2(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_6$  (**42**)



**35-39**



**40, 41**



**42**

Показано, что значения потенциалов первых стадий окисления и восстановления трехъядерных кластеров с металлоостовом **ReFeM** [**M** = **Pt**, **Pd**] (**35-41**), не только с терминальными L, L' = CO, PPh<sub>3</sub>, P(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub>, но и с хелатными фосфорсодержащими лигандами P-P = dppe, dppp при атоме **M**, в отличие от биядерных комплексов Cp(CO)<sub>5</sub>**ReM**(μ<sub>3</sub>-C=CHPh)(P-P) [**M** = **Pt**, **Pd**] с дифосфиновыми лигандами dppe и dppp (**29-32**), зависят от природы атома металла **M** и его лигандного окружения (например, E<sub>1/2</sub> первых волн восстановления **35-41** на р.к.э. равны -1.84, -1.70, -2.04, -2.33, -2.03, -1.97, -1.84 В, соответственно).

Одноэлектронное восстановление трехъядерных кластеров **35-42** протекает квазиобратимо (рис. 5II). Следовательно, присоединение третьего электроноакцепторного железосодержащего фрагмента к **ReM** комплексам (**M** = **Pt**, **Pd**) приводит к повышению устойчивости образующихся трехъядерных **ReFeM** кластеров в редокс-реакциях по сравнению с исходными комплексами.

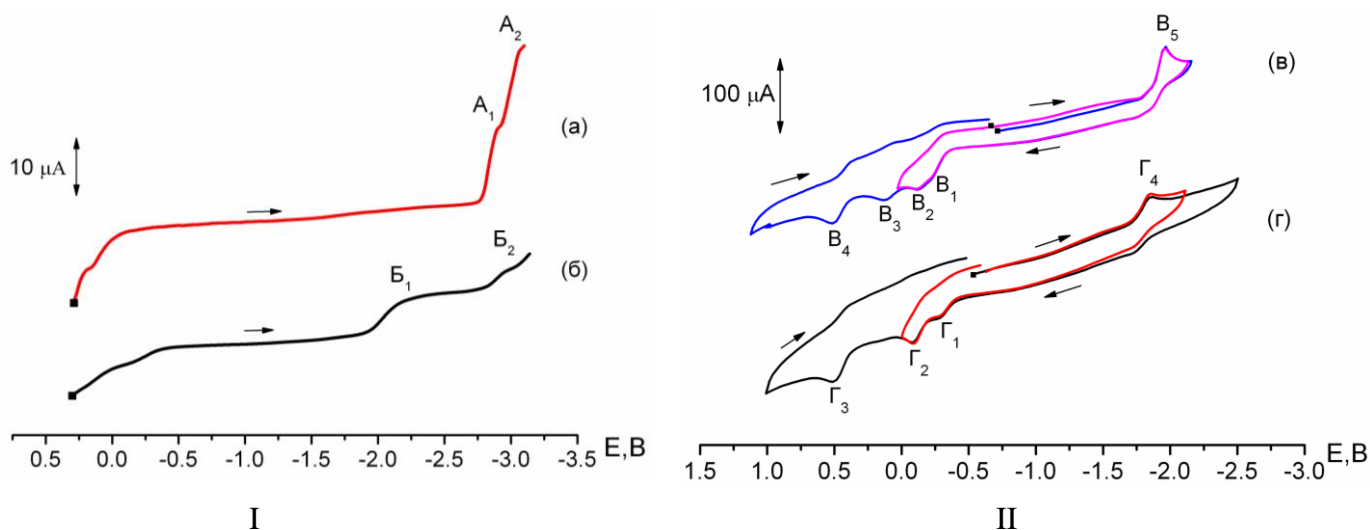
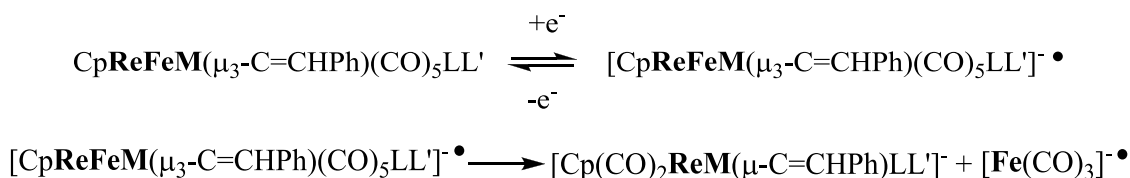


Рис. 5. I - Полярограммы на р.к.э. комплексов: а - Cp(CO)<sub>2</sub>**RePt**(μ=C=CHPh)(dppp) (**30**), б - Cp**ReFePt**(μ<sub>3</sub>-C=CHPh)(CO)<sub>5</sub>(dppp) (**39**); II - ЦВА на СУ электроде кластеров: в - Cp**ReFePd**(μ<sub>3</sub>-C=CHPh)(CO)<sub>5</sub>(dppe) (**40**), г - Cp**ReFePd**(μ<sub>3</sub>-C=CHPh)(CO)<sub>5</sub>(dppp) (**41**) (MeCN, 0.1 М Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, Ag/0.1 М AgNO<sub>3</sub> в MeCN, C = 2 мМ, V = 25 В/с)

Присоединение электрона к кластерам Cp**ReFeM**(μ<sub>3</sub>-C=CHPh)(CO)<sub>5</sub>LL' [**M** = **Pt**, **Pd**; L, L' = CO, PPh<sub>3</sub>, P(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub>, dppe, dppp] (**35-41**) приводит к образованию анион-радикалов **35<sup>•-</sup>** - **41<sup>•-</sup>**, дальнейшие превращения которых зафиксированы на р.к.э. (рис. 5I). Значение потенциала второй стадии восстановления трехъядерного кластера **39**, совпадает с E<sub>1/2</sub> первой стадии восстановления его биядерного **RePt** предшественника **30** (рис. 5I), что свидетельствует об образовании **ReM** комплексов **23, 24, 26, 29-32** в результате редокс-превращений **ReFeM** кластеров **35-41**:





Окисление трехъядерных кластеров  $\text{Cp}(\text{CO})_5\text{ReFeM}(\mu_3\text{-C=CHPh})\text{LL}'$  [ $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ ;  $\text{L}, \text{L}' = \text{CO}, \text{PPh}_3, \text{P}(\text{OPr}^i)_3, \text{dppe}, \text{dppp}$ ] (**35-41**) на Pt и СУ электродах протекает в несколько стадий (рис. 5II). На первой одноэлектронной квазиобратимой стадии окисления кластеров **35-41** образуются катион-радикалы  $\mathbf{35}^{+\bullet}$ - $\mathbf{41}^{+\bullet}$ , зафиксированные методом ЭПР спектроскопии (рис. 6).

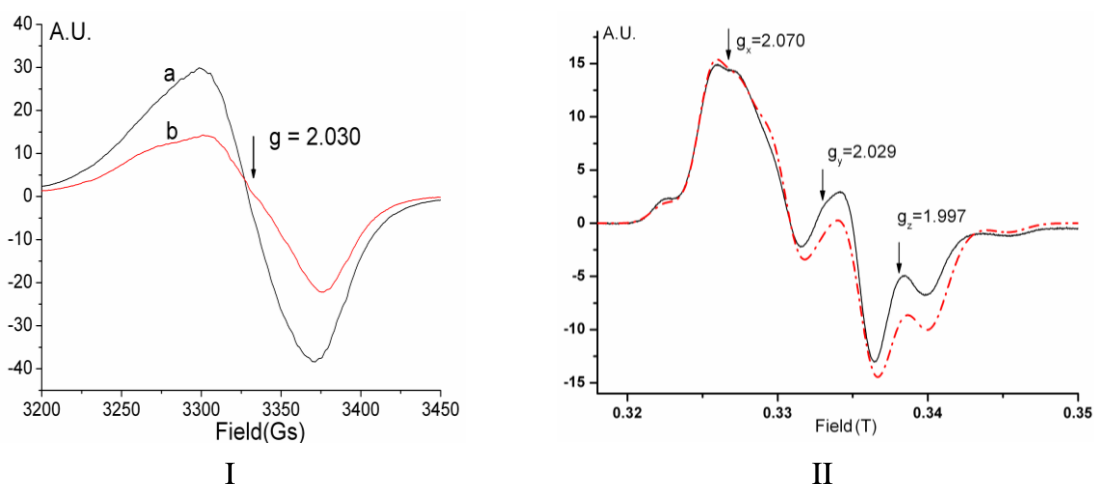
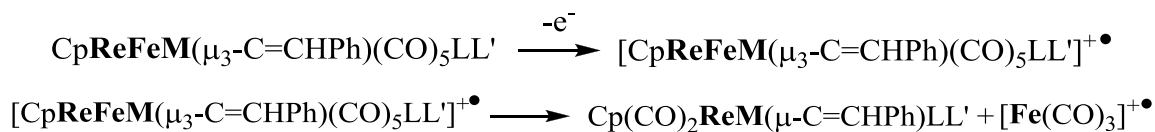


Рис. 6. Спектры ЭПР ( $T = 90 \text{ K}$ ,  $C = 1 \text{ mM}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): I – реакционной смеси  $\text{CpReFePd}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppe})$  (**40**) и  $[\text{Fc}][\text{BF}_4]$ , предварительно выдержанной при комнатной температуре в течение 2.5 мин (a), 7.5 мин (b); II –  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppe})$  (**38**) и  $[\text{Fc}][\text{BF}_4]$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (сплошная линия) и модельного спектра (штрих пунктирная линия).

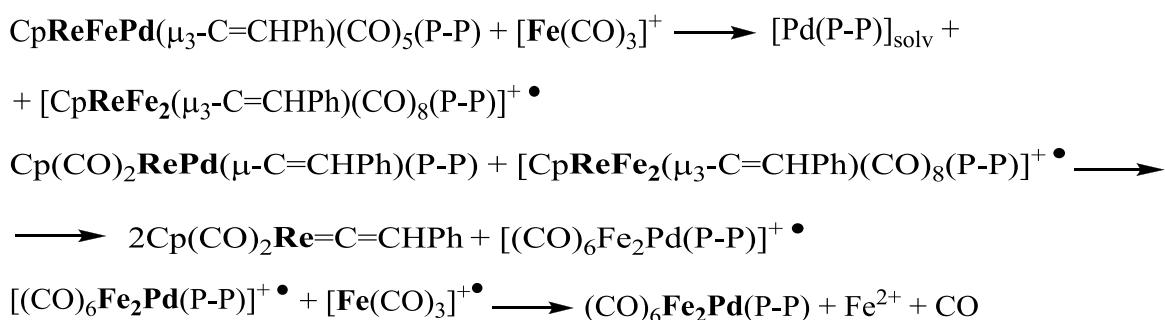
Дальнейшие превращения катион-радикалов  $\mathbf{35}^{+\bullet}$ - $\mathbf{41}^{+\bullet}$ , как следует из полярограмм изученных соединений (значение потенциалов второй стадии окисления трехъядерного кластера **39** близко к  $E_{1/2}$  окисления биядерного комплекса **30**) (рис. 5I), приводят к образованию соответствующих биядерных комплексов  $\text{Cp}(\text{CO})_5\text{ReM}(\mu_3\text{-C=CHPh})\text{LL}'$  [ $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ ;  $\text{L}, \text{L}' = \text{CO}, \text{PPh}_3, \text{P}(\text{OPr}^i)_3, \text{dppe}, \text{dppp}$ ] (**23, 24, 26, 29-32**):



Проведение ЭКП и химического окисления с использованием  $\text{FcBF}_4$  с последующей идентификацией продуктов ИК-спектроскопией подтвердило, что в

результате одноэлектронного окисления **ReFePt** кластеров **35-39** образуются биядерные **RePt** комплексы с соответствующими лигандами L, L' [L, L' = CO, PPh<sub>3</sub>, P(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub>, dppe, dppp] (**23, 24, 26, 29, 30**).

Однако, в отличие от **ReFePt** кластеров **35-39**, в ИК-спектрах продуктов окисления **ReFePd** кластеров **40-41** присутствуют полосы поглощения валентных колебаний карбонильных групп моноядерного фенилвинилиденового комплекса Cp(CO)<sub>2</sub>Re=C=CHPh (**2**) и трехъядерных кластеров (CO)<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub>Pd(P-P) [P-P = dppe, dppp]. Следовательно, кластеры **40-41**, в отличие от **35-39**, претерпевают дальнейшие превращения по следующей схеме:



Таким образом, показано, что схемы окисления **Pt**- и **Pd**-содержащих трехъядерных кластеров Cp(CO)<sub>5</sub>ReFeM(μ-C=CHPh)LL' [M = **Pt, Pd**; L, L' = CO, PPh<sub>3</sub>, P(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub>, dppe, dppp] (**35-41**) различны и зависят от природы атома металла **M** (**Pt** или **Pd**): **ReFePt** кластеры **35-39** окисляются с образованием биядерных комплексов Cp(CO)<sub>2</sub>RePt(μ-C=CHPh)LL' (**23, 24, 26, 29, 31**) и железосодержащих фрагментов, в то время как **ReFePd** кластеры **40, 41** претерпевают дальнейшие превращения с образованием моноядерного комплекса Cp(CO)<sub>2</sub>Re=C=CHPh (**2**) и соответствующих трехъядерных **Fe<sub>2</sub>Pd** кластеров.

Полученные результаты электрохимического изучения кластеров **35-41** подтверждаются данными исследования катион-радикалов **35<sup>+</sup>-41<sup>+</sup>** методом ЭПР спектроскопии. Установлено, что распределение спиновой плотности в **ReFePt** катион-радикалах **35<sup>+</sup>-39<sup>+</sup>** соответствует ее локализации на атомах железа и платины, в то время как в **ReFePd** катион-радикалах **40<sup>+</sup>, 41<sup>+</sup>** – преимущественно в области атомов железа, вследствие чего возникает возможность реакции между **ReFePd** кластерами и [Fe(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

### Выводы

1. Электрохимическими методами изучены редокс-свойства би- и трехъядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых комплексов с остовами

**MM'** [**M** = **Mn, Re**; **M'** = **Rh, Pt, Pd, Fe, Cu**] и **ReFeM'** [**M'** = **Pt, Pd, Fe**] и различными терминальными и хелатными лигандами. Установлены схемы их редокс-превращений и закономерности влияния нуклеарности металлоостова, природы металлов и лигандов на редокс-свойства изученных соединений.

2. Доказано, что редокс-превращения в случае биядерных **MRh** [**M** = **Mn, Re**] комплексов протекают с образованием моноядерных соединений  $\text{CrM}(\text{CO})_3$  и **Rh**-фенилвинилиденовых фрагментов, а в случае комплексов с остовом **MM'** [**M** = **Mn, Re**; **M'** = **Pt, Pd**], **ReFe** и **ReCu** – моноядерных фенилвинилиденовых соединений  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}=\text{CHPh}$  и соответствующих **Pt-, Pd-, Fe-, Cu-**содержащих фрагментов.

3. Выявлен необычный характер зависимости редокс-потенциалов в ряду **MPtLL'** [**M** = **Mn, Re**] комплексов от электронодонорной способности терминальных фосфорсодержащих лигандов **L, L'**, причиной которого является разная степень полумостикового взаимодействия между атомом **Pt** и соседним лигандом **CO** при атоме марганца или рения.

4. Показано, что значения редокс-потенциалов и схемы редокс-превращений биядерных **ReM'** [**M'** = **Pt, Pd**] комплексов с хелатными **dppe** и **dppr** лигандами, в отличие от аналогичных соединений с терминальными фосфорсодержащими лигандами **L, L'** и **dppm**, не зависят от природы металла **M'** и его лигандного окружения.

5. Установлена зависимость значений редокс-потенциалов и маршрутов редокс-реакций трехъядерных **ReFeM'** [**M'** = **Pt, Pd**] кластеров с хелатными **dppe**, **dppr** лигандами от природы металла **M'** и его лигандного окружения. Одноэлектронное окисление как **Pt-**, так и **Pd-**содержащих кластеров приводит к образованию катион – радикалов, дальнейшие превращения которых протекают по разным схемам. Конечными продуктами окисления **ReFePt** кластеров являются биядерные **RePt** комплексы, а **ReFePd** – треугольные **Fe<sub>2</sub>Pd** кластеры и моноядерный комплекс  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$ .

#### **Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:**

*Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:*

1. 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** // Журнал СФУ. Химия. – 2013. – Т.6. – № 1. – С. 51-59.

2. Бурмакина Г.В., Чудин О.С., Верпекин В.В., Зимонин Д.В., Павленко Н.И., Васильев А.Д., Антонова А.Б., Рубайло А.И. Редокс-превращения

гетерометаллического  $\mu$ -винилиденового комплекса  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReCu}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\mu\text{-Cl})_2]$  // Журнал СФУ. Химия. – 2013. – Т.6. – № 4. – С. 394-403.

3. Бурмакина Г.В., Верпекин В.В., Зимонин Д.В., Чудин О.С., Ергаев Р.О., Рубайло А.И. Редокс-свойства биядерных рений-платиновых винилиденовых комплексов с фосфорсодержащими лигандами // Журнал СФУ. Химия. – 2016. – Т.9. – № 1. – С. 13-19.

4. Burmakina G.V., Verpekin V.V., Maksimov N.G., Zimonin D.V., Piryazev D.A., Chudin O.S., Rubaylo A.I. Electrochemically induced transformations of bi- and trinuclear heterometallic vinylidene complexes containing Re, Pd and Fe // Inorg. Chim. Acta. – 2017. – Vol. 463. – P. 70–79.

5. Бурмакина Г.В., Верпекин В.В., Зимонин Д.В., Чудин О.С., Ергаев Р.О., Рубайло А.И. Электрохимическое изучение фенилвинилиденовых кластеров с остовом  $\text{ReFePt}$ , содержащих хелатные дифосфиновые лиганды // Журнал СФУ. Химия. – 2017. – Т.10. – № 3. – С. 358-367.

6. Бурмакина Г.В., Верпекин В.В., Зимонин Д.В., Чудин О.С., Неделина Т.С., Рубайло А.И. Электрохимическое изучение комплекса  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{MnRh}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{acac})$  // Журнал СФУ. Химия. – 2017. – Т.10. – № 2. – С. 216-225.

7. Verpekin V.V., Vasiliev A.D., Kondrasenko A.A., Burmakina G.V., Chudin O.S., Pavlenko N.I., Zimonin D.V., Rubaylo A.I. Chemistry of vinylidene complexes. XXIV. A new  $\mu$ -vinylidene complex containing  $\text{RePt}$  core, and platinum-bound carbonyl ligand. Spectroscopic, structural and electrochemical study // J. Mol. Struct. – 2018. – Vol. 1163. – P. 308-315.

8. Бурмакина Г.В., Верпекин В.В., Зимонин Д.В., Чудин О.С., Рубайло А.И. Влияние лигандного окружения атома платины на редокс-свойства биядерных марганец-платиновых фенилвинилиденовых комплексов // Журнал СФУ. Химия. – 2018. – Т.11. – № 4. – С. 543-551.

*Тезисы докладов:*

9. Бурмакина Г.В., Зимонин Д.В., Верпекин В.В., Чудин О.С., Антонова А.Б., Рубайло А.И. Редокс-превращения гетерометаллических винилиденовых комплексов рения и платиновых металлов // Тез. докл. XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии, Суздаль, 2011. – С. 294-295.

10. Бурмакина Г.В., Зимонин Д.В., Чудин О.С., Смольников Н.Н., Антонова А.Б., Васильев А.Д., Рубайло А.И. Редокс-превращения гетероядерного  $\mu$ -винилиденового комплекса  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReCu}(\mu\text{-c}=\text{CHPh})(\mu\text{-Cl})_2]$  // Тез. докл. XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии, Суздаль, 2011. – С. 295-296.

11. Бурмакина Г.В., Верпекин В.В., Зимонин Д.В., Чудин О.С., Павленко Н.И., Антонова А.Б., Рубайло А.И. Электрохимическое изучение новых

гетерометаллических винилиденовых комплексов рения и железа // Тез. докл. VII Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров “Кластер-2012”, Новосибирск, 17-22 июня 2012. – С. 159-160.

12. Бурмакина Г.В., Верпекин В.В., Зимонин Д.В., Чудин О.С., Павленко Н.И., Антонова А.Б., Рубайло А.И. Электрохимическое изучение новых биядерных гетерометаллических винилиденовых комплексов рения и платиновых металлов с хелатными лигандами // Тез. докл. VII Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров “Кластер-2012”, Новосибирск. 17-22 июня 2012. – С. 157-158.

13. Зимонин Д.В., Верпекин В.В., Чудин О.С. Электрохимическое изучение новых би- и трехъядерных гетерометаллических винилиденовых комплексов рения, платины и железа // Тез. докл. конференции-конкурса молодых ученых ИХХТ СО РАН, Красноярск, 26 марта 2014. – С.15-18.

14. Зимонин Д.В., Верпекин В.В., Чудин О.С., Гайфулин Я.М. Электрохимическое исследование новых полиядерных комплексов рения // Тез. докл. конференции-конкурса молодых ученых ИХХТ СО РАН, Красноярск, 20 марта 2013. – С. 23-26.

15. Зимонин Д.В., Бурмакина Г.В., Верпекин В.В., Чудин О.С., Рубайло А.И. Электрохимическое исследование новых биядерных гетерометаллических винилиденовых комплексов рения и платины с фосфиновыми и фосфитными лигандами // Тез. докл. IV Всероссийской молодежной школы-конференции “Химия под знаком Сигма: исследования, инновации и технологии”, Омск, 12-18 мая 2014. – С. 280-181.

16. Верпекин В.В., Чудин О.С., Кондрасенко А.А., Павленко Н.И., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И., Зимонин Д.В., Ергаев Р.С. Синтез трехъядерных винилиденовых кластеров, содержащих рений, платину и железо, из биядерных предшественников // Тез. докл. Международной конференции “Химия элементоорганических соединений и полимеров 2014”, Москва, 8-10 сентября 2014. – С. 84.

17. Зимонин Д.В., Верпекин В.В., Чудин О.С. Электрохимическое изучение би- и трехъядерных гетерометаллических винилиденовых комплексов, содержащих рений, железо, платину или палладий // Тез. докл. конференции-конкурса молодых ученых ИХХТ СО РАН, Красноярск, 18 марта 2015. – С. 12-16.

18. Зимонин Д.В., Верпекин В.В. Редокс-свойства гетерометаллических винилиденовых комплексов марганца и рения // Тез. докл. конференции-конкурса молодых ученых ИХХТ СО РАН, Красноярск, 26 марта 2016. – С. 14-17.

19. Верпекин В.В., Чудин О.С., Бурмакина Г.В., Кондрасенко А.А., Павленко Н.И., Зимонин Д.В., Рубайло А.И. Синтез и физико-химические свойства

винилиденовых комплексов, содержащих марганец и родий // Тез. докл. XXI Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, Екатеринбург, 14-18 ноября 2016. – С. 95.

20. Zimonin D.V., Verpekin V.V., Burmakina G.V., Chudin O.S., Rubaylo A.I. Electrochemical study of trinuclear phenylvinylidene clusters containing rhenium, iron, platinum or palladium // Тез. докл. XXVII Международной Чугаевской конференция по координационной химии, Нижний Новгород, 2-6 октября 2017. – С. Y57.

21. Зимонин Д.В., Верпекин В.В., Бурмакина Г.В., Максимов, Чудин О.С., Рубайло А.И. Изучение трехъядерных фенилвинилиденовых кластеров с металлоостовом ReFeM (M = Pt, Pd) методами электрохимии и ЭПР спектроскопии // Тез. докл. II Международной конференции “Полифункциональные химические материалы и технологии”, Томск, 22-25 мая 2019. – Т.2. – С. 8-9.

22. Зимонин Д.В., Верпекин В.В. Электрохимическое исследование редокс-свойств биядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых комплексов марганца и рения // Тез. докл. конференции-конкурса молодых ученых ИХХТ СО РАН, Красноярск, 4 апреля 2019. – С. 16-20.

*Автор благодарит сотрудников лаборатории молекулярной спектроскопии и анализа ИХХТ СО РАН за проведение совместных исследований и обсуждение результатов работы.*