

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР *О*-СЕМИХИНОНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ КЛАСТЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ¹

Н.Г. Максимов, Г.В. Бурмакина, А.И. Рубайло*

*Методом ЭПР исследованы окислительно-восстановительные взаимодействия 3,5-ди-трет-бутил-*о*-бензохинона с гомо- и гетерометаллическими карбонильными кластерными соединениями железа $[Fe_5C(CO)_{14}]^{2-}$, $[Fe_6C(CO)_{16}]^{2-}$ и $[Rh_5Fe(CO)_{16}]^-$ в результате которых образуются *о*-семихиноновые комплексные соединения кластеров. Предложена схема этих окислительно-восстановительных превращений.*

О-семихиноновые радикалы - относительно устойчивые соединения, особенно при наличии стерических факторов, понижающих их реакционную способность [1]. Это позволяет изучать их свойства методом ЭПР. Показано, что стабильность *о*-семихиноновых анионов дает возможность использовать их в качестве лигандов при образовании комплексных соединений с катионами переходных металлов [2]. Методом ЭПР были определены основные состояния и изучена динамика переходов между этими состояниями для комплексов с участием *о*-семихинонов и некоторых переходных металлов [3]. Отсутствуют результаты исследования образования комплексов между *о*-семихиноновыми радикалами и карбонильными кластерными соединениями переходных металлов и данные изучения способа их координации с учетом кластерной структуры.

Ранее нами были изучены окислительно-восстановительные свойства ряда гомо- и гетерометаллических карбонильных кластерных соединений железа и определены условия протекания обратимых одноэлектронных переходов [4]. Методом ЭПР изучены спектральные характеристики относительно стабильных электрохимически генерированных анион-радикалов этих кластеров [5]. В литературе приведены данные исследования методом ЭПР подобных им соединений [6-8].

Настоящая работа посвящена исследованию методом ЭПР парамагнитных форм, включая комплексные соединения карбонильных кластерных соединений железа с *о*-семихиноновыми радикалами, полученными прямым взаимодействием *о*-бензохинона с исходными кластерами. При этом сопоставление редокс-свойств кластеров с условиями протекания реакций с переносом электронов представляет несомненный интерес при получении и использовании *о*-семихиноновых анион-радикалов как спиновых меток на состоянии образующихся соединений и их активацию.

Методика эксперимента

В качестве реактивов использовали 3,5-ди-трет-бутил-*о*-бензохинон и кластеры $[Fe_5C(CO)_{14}]^{2-}$, $[Fe_6C(CO)_{16}]^{2-}$, $[Rh_5Fe(CO)_{16}]^-$, $[M_3Fe_3C(CO)_{15}]^-$ ($M = Co, Rh$). Во всех случаях брали избыток *о*-бензохинона. Исходные растворы готовили в замкнутом объеме после предварительной его откачки и удаления следов воздуха из исходных растворителей (толуол, ацетонитрил). Ампулы после приготовления необходимого состава компонентов в растворе запаивались для исключения влияния кислорода воздуха. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре РЭ-1307 при комнатной температуре. Электрохимические измерения проводили в ацетонитриле (фоновый электролит - 0.1 М Et_4NBF_4) в атмосфере аргона при комнатной температуре. Вольтамперограммы регистрировали на полярографическом анализаторе РА-3 по трехэлектродной схеме. Рабочим электродом служил стационарный платиновый электрод. Электрод сравнения - $Ag/0.1$ М $AgNO_3$ в $MeCN$, вспомогательный - Pt .

Экспериментальные результаты и обсуждение

Электрохимическое окисление гомо- и гетерометаллических карбонильных кластерных соединений железа $[Fe_5C(CO)_{14}]^{2-}$, $[Fe_6C(CO)_{16}]^{2-}$, $[Rh_5Fe(CO)_{16}]^-$, $[M_3Fe_3C(CO)_{15}]^-$ ($M = Co, Rh$) на Pt -электроде в ацетонитриле протекает при $E_{1/2} = -0.22, -0.06, 0.32, 0.55, 0.65$, соответственно, причем дианионы отдают по два электрона, а моноанионы - по одному [4]. Процесс одноэлектронного окисления кластеров $[Fe_5C(CO)_{14}]^{2-}$, $[Fe_6C(CO)_{16}]^{2-}$, $[Rh_5Fe(CO)_{16}]^-$ электрохимически обратим. Для того чтобы оценить возможность их химического окисления *о*-бензохиноном, нами было изучено электрохимическое поведение 3,5-ди-трет-бутил-*о*-бензохинона в аналогичных условиях. Последний восстанавливается в две одноэлектронные стадии при $E_{1/2} = -0.56$ и -1.24 В. Первая стадия обратима. Сопоставление значений потенциалов окисления приведенных выше кластеров и $E_{1/2}$ первой волны восстановления *о*-бензохинона позволило предположить, что кластеры $[Fe_5C(CO)_{14}]^{2-}$, $[Fe_6C(CO)_{16}]^{2-}$ и, возможно, $[Rh_5Fe(CO)_{16}]^-$ должны окисляться *о*-бензохиноном. В случае соединений $[M_3Fe_3C(CO)_{15}]^-$ ($M = Co, Rh$) реакция взаимного переноса электрона с кластера на *о*-бензохинон

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS (проект № 00-291).

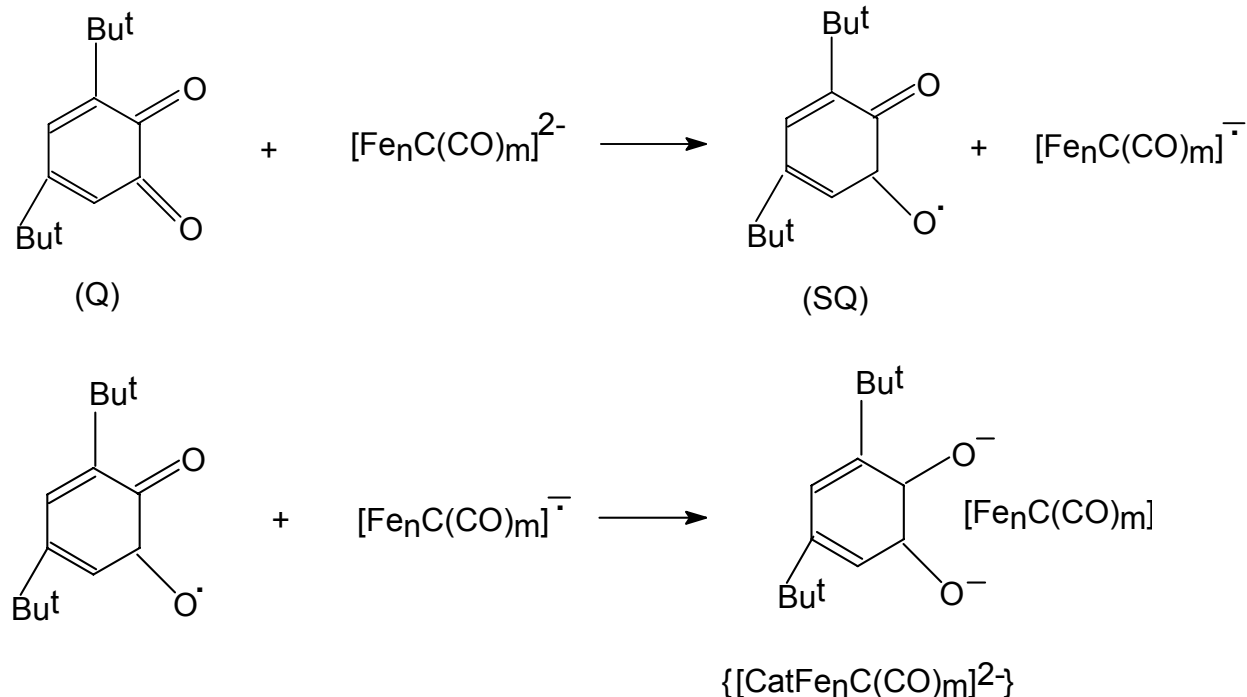
* Н.Г. Максимов, Г.В. Бурмакина, Институт химии и химической технологии СО РАН; А.И. Рубайло, Красноярский государственный университет, 2004.

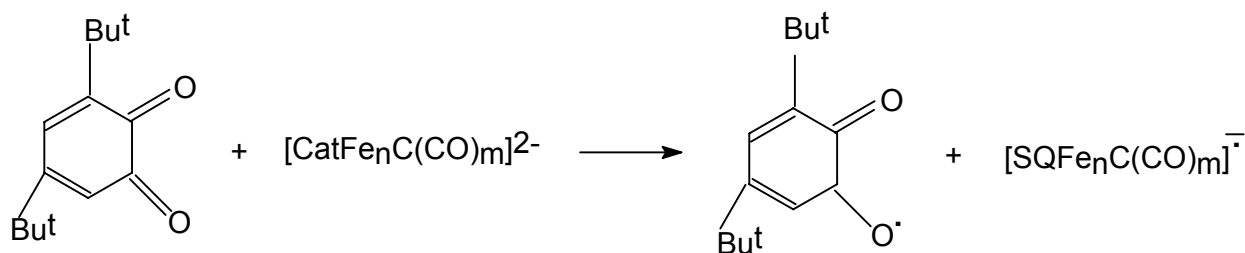
не возможна, так как отсутствует область перекрывания потенциалов окисления этих кластеров с потенциалом восстановления *o*-бензохиона.

Действительно, при взаимодействии *o*-бензохиона с кластерами $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}]^{2-}$, $[\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$ и $[\text{Rh}_5\text{Fe}(\text{CO})_{16}]^-$ наблюдаются изменение окраски и появление радикальных центров в спектрах ЭПР, что свидетельствует о наличии электронного переноса между исходными реагентами в соответствии с данными электрохимических исследований. В то же время, при смешении кластеров $[\text{M}_3\text{Fe}_3\text{C}(\text{CO})_{15}]^-$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$) с *o*-бензохионом не наблюдаются видимых изменений и образования парамагнитных центров, что согласуется с результатами электрохимического исследования.

Взаимодействие 3,5-ди-трет-бутил-*o*-бензохиона с кластерами $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}]^{2-}$ и $[\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$ сопровождается изменением цвета от вишнево-коричневого до синего. В начальный момент протекания этих реакций в спектрах ЭПР наблюдаются слабые сигналы от свободного *o*-семихинонового радикала ($g = 2.003$, $A_H = 2.8$ Э) [1] и слабые одиночные линии ($g = 2.005$ и $g = 2.004$) для исходных комплексов $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}]^{2-}$ и $[\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$ соответственно. В случае кластера $[\text{Rh}_5\text{Fe}(\text{CO})_{16}]^-$ цвет раствора меняется от вишневого до сине-фиолетового, а в спектре ЭПР на первом этапе наряду с сигналами от *o*-семихинонового радикала появляется уширенный слабый сигнал ($g = 2.000$, $\Delta H \approx 20$ Э). По мере выдержки во времени ампул с растворами в спектре ЭПР этих образцов интенсивность свободных *o*-семихиноновых радикалов меняется мало. При этом наблюдаются новые сигналы, интенсивность которых со временем становится преобладающей. Для исходных соединений $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}]^{2-}$ и $[\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$ (синий цвет) эти сигналы ЭПР близки и имеют следующие параметры: $g = 1.999$, $A_H = 3.5$ Э. Для исходного комплекса $[\text{Rh}_5\text{Fe}(\text{CO})_{16}]^-$ (сине-фиолетовый цвет) в спектре ЭПР присутствуют два сигнала: I – $g = 1.999$, $A_H = 3.0$ Э и II – $g = 1.997$, $A_H = 3.2$ Э, $A_{Rh} = 6.2$ Э.

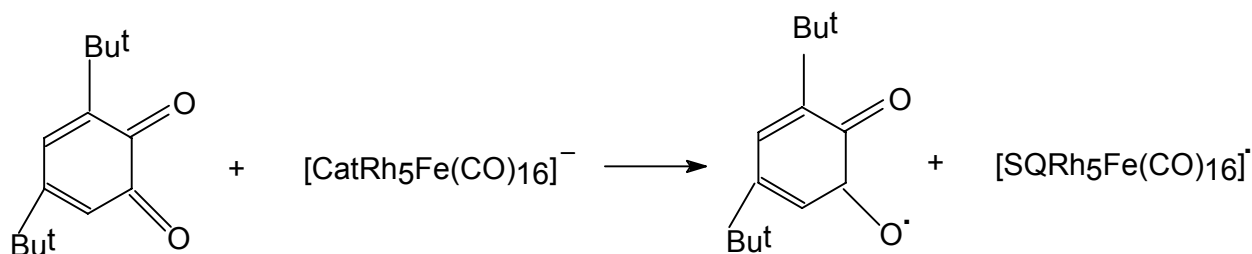
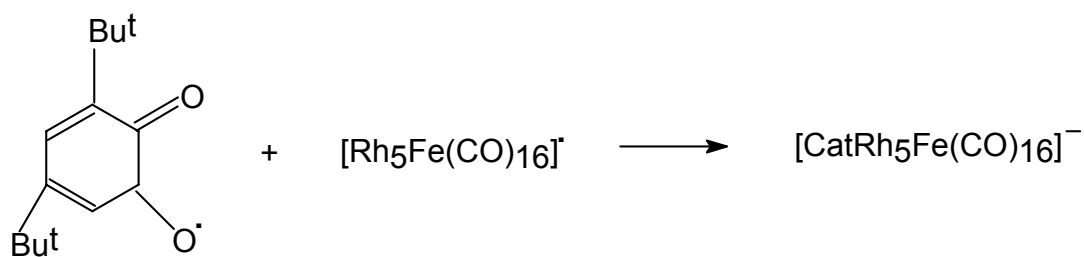
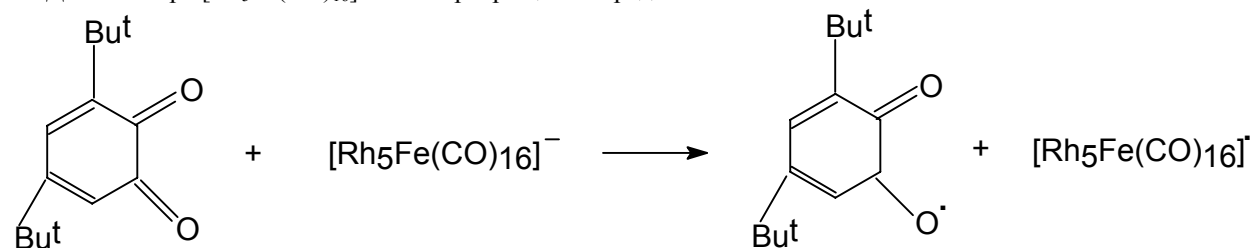
Появление двух типов радикалов в начальный момент взаимодействия между *o*-бензохионом и кластерами определяется внешнесферным переносом электрона с исходных кластеров на молекулы *o*-бензохиона. В пользу этого указывает совпадение параметров ЭПР-спектра этих радикалов с 3,5-ди-трет-бутил-*o*-бензосемихиноном [1] и анион-радикалом каждого кластера [5]. Сопоставление параметров новых сигналов, образующихся по мере выдержки образцов, с известными в литературе данными ЭПР, полученных при образовании комплексных соединений между 3,5-ди-трет-бутил-*o*-семибензохионом и катионом переходного металла [3], свидетельствует в пользу вхождения *o*-бензосемихинон-радикала в координационную сферу переходного металла. В случае исходных кластерных соединений $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}]^{2-}$ и $[\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$ образуемые парамагнитные формы связаны комплексообразованием железа с *o*-бензосемихиноном, для исходного соединения $[\text{Rh}_5\text{Fe}(\text{CO})_{16}]^-$ комплексообразование осуществляется в координационной сфере, как железа, так и родия. Значения g -фактора этих парамагнитных комплексных соединений указывают на делокализацию спиновой плотности как по *o*-бензосемихинону, так и по фрагменту кластера. На основании полученных экспериментальных результатов предложена следующая схема редокс-превращений, наблюдаемых при взаимодействии *o*-бензохиона с кластерами $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}]^{2-}$ и $[\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$:





где $n = 5, 6$, $m = 14, 16$ соответственно; Q – 3,5-ди-трет-бутил-*o*-бензохинон, SQ – 3,5-ди-трет-бутил-*o*-бензосемихинон, Cat – катехолатный комплекс.

Для кластера $[\text{Rh}_5\text{Fe}(\text{CO})_{16}]^{-}$ схема превращений представлена ниже:



Исследование взаимодействия между *o*-бензохиноном и карбонильными железосодержащими кластерами показало, что необходимым условием протекания реакции является перенос электрона между кластером и *o*-бензохиноном. Это активирует процесс взаимодействия между полученными при этом продуктами с образованием комплексных соединений катехолатного типа, которые в дальнейшем окисляются избытком *o*-бензохинона. Результаты ЭПР-изучения конечных парамагнитных комплексов, согласно схеме, свидетельствуют о локальном характере взаимодействия между 3,5-ди-трет-бутил-*o*-бензосемихиноном и кластером (комплексобразование с одноатомным центром кластера). Возможно, что это определяется частичной потерей лиганда CO одним из переходных атомов кластера при взаимодействии с *o*-бензосемихиноном.

Основные результаты работы могут быть обобщены в виде следующих выводов:

1. Показано, что электрохимическое изучение окислительно-восстановительных свойств исходных реагентов позволяет прогнозировать процессы с участием электронного переноса.
2. Получены новые комплексные соединения в результате взаимодействия 3,5-ди-трет-бутил-*o*-бензосемихинона с железо- и родийсодержащими фрагментами соответствующих исходных кластеров.
3. Предложена схема превращений и электронных переносов с образованием радикальных продуктов при взаимодействии 3,5-ди-трет-бутил-*o*-бензохинона с кластерными соединениями различного состава.
4. Показано, что для кластерных соединений возможно образование парамагнитных комплексных форм, в которых спиновая плотность локализована как на *o*-семихиноне, так и на фрагменте металлоорганического кластера.

Авторы выражают благодарность д-ру хим. наук Е.С. Климову за участие в обсуждении результатов и канд. хим. наук М.Ц. Цыбену за предоставление кластерных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Muller E. Stable *ortho*-semichinonsalze / E. Muller, F. Gunter, K. Scheffer, P. Ziemek und A. Rieker // Z. Naturforsch.-1965.-Bd.688.-P. 135-149.
2. Pierpont C.G. Transition metal complexes of *o*-benzoquinone, *o*-semiquinone, and catecholate ligands / C.G. Pierpont and R.M. Buchanan // Coord. Chem. Rev.-1981.-V.38.-P. 45-84.
3. Абакумов Г.А. Свободнорадикальные *o*-семихиноновые комплексы переходных металлов. Структурная динамика в растворах / Г.А. Абакумов, В.К. Черкасов // Металлоорганич. химия.- 1990.-Т.3.-№ 4.-С. 838-852.
4. Губин С.П. Окислительно-восстановительные свойства гетерометаллических железосодержащих карбидокарбонильных кластеров / С.П. Губин, Г.В. Бурмакина, М.Ц. Цыбену, В.Е. Лопатин, В.А. Трухачева // Металлоорганич. химия.- 1989.-Т.2.-№ 6.-С. 1361-1368.
5. Губин С.П. Восстановительная деградация гетерометаллических карбидокарбонильных кластеров / С.П. Губин, Г.В. Бурмакина, М.Ц. Цыбену, В.Е. Лопатин, В.А. Трухачева // Координац. химия.- 1995.-Т.21.-№ 9.-С. 731-735.
6. Peake B.M. Radical anions of metal carbonyls / B.M. Peake, B.H. Robinson, J. Simpson and D.J. Watson // J.C.S. Chem. Comm. 1974.-V.22.-P. 945-946.
7. Miholova D. Formation of $Fe_3(CO)_{12}^-$ and $Fe_3(CO)_{12}^{2-}$ during the electrochemical reduction of triiron dodecacarbonyl / D. Miholova, J. Klima and A.A. Vlcek // Inorg. Chim. Acta.-1978.-V.27.-N3.-P. L61-L88.
8. Peake B.M. Paramagnetic organometallic molecules. 11. The $SFeCo_2(CO)_9$ radical anion and the electronic structure of capped M_3 clusters / B.M. Peake, P.H. Rieger, B.H. Robinson, J. Simpson // Inorg. Chem.-1981.-V. 20.-P. 2540-2543.

**ESR STUDY OF O-SEMIQUINONE COMPLEXES
OF TRANSITION METAL CLUSTER COMPOUNDS**

N.G. Maksimov, G.V. Burmakina, A.I. Rubaylo

Formation of o-semiquinone cluster complexes resulting from redox interactions of 3,5-di-tert-butyl-o-benzoquinone with homo- and heterometallic iron carbonyl clusters $[Fe_3C(CO)_{14}]^{2-}$, $[Fe_6C(CO)_{16}]^{2-}$ and $[Rh_3Fe(CO)_{16}]^-$ has been studied by ESR spectroscopy methods. Scheme for these redox reactions has been proposed.