

УДК 541.138.3: 547.1'3: 546.725: 546.98

Electrochemical Study of a Heterobinuclear pyridylvinylidene Complex $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}[\mu\text{-C}=\text{CH}(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})]\text{PdI}$

**Victor V. Verpekin^{*a}, Galina V. Burmakina^{a,b},
Dmitry V. Zimonin^a, Nina I. Pavlenko^a,
Oleg V. Semeikin^c and Arkadii Z. Kreindlin^c**

^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*

^c*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS
28 Vavilova Str., Moscow, 119991, Russia*

Received 14.04.2017, received in revised form 18.05.2017, accepted 20.07.2017

The redox properties of binuclear complex $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}[\mu\text{-C}=\text{CH}(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})]\text{PdI}$ were studied by electrochemical methods at platinum, glassed carbon and dropping mercury electrodes in acetonitrile solution. It was found that a one-electron oxidation of the complex resulted in a cation-radical, which further undergoes decomposition, whereas a reduction gave an anion-radical, which further transforms into the 2-pyridylethynyl complex of iron $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-C}\equiv\text{C-(2-C}_5\text{H}_4\text{N)}$.

Keywords: electrochemistry, redox properties, binuclear complexes, μ -pyridylvinylidene complexes, iron, palladium.

DOI: 10.17516/1998-2836-0038.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: vvv@sany-ok.ru; vvv@icct.ru

Электрохимическое изучение гетеробиядерного пиридилвинилиденового комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe} [\mu\text{-C}=\text{CH}(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})]\text{PdI}$

**В.В. Верпекин^а, Г.В. Бурмакина^{а,б}, Д.В. Зимонин^а,
Н.И. Павленко^а, О.В. Семейкин^б, А.З. Крейншлин^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

^вИнститут элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова

Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 28

Электрохимическими методами изучены редокс-свойства биядерного комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe} [\mu\text{-C}=\text{CH}(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})]\text{PdI}$ на платиновом, стеклоуглеродном и ртутном капельном электродах в ацетонитриле. Установлено, что одноэлектронное окисление комплекса приводит к образованию катион-радикала с последующим его разрушением, а восстановление – к анион-радикалу, превращающемуся в 2-пиридилэтинильный комплекс железа $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe-C}\equiv\text{C-(2-C}_5\text{H}_4\text{N)}$.

Ключевые слова: электрохимия, редокс-свойства, биядерные комплексы, железо, палладий, μ -пиридилвинилиденовые комплексы.

Введение

Одним из основных направлений развития современной химии является создание новых каталитических систем, изучение механизмов каталитических реакций и особенностей поведения катализаторов в них [1, 2]. Среди многообразия катализаторов особое внимание уделяется соединениям палладия, катализирующим реакции кросс-сочетания углерод-углерод и углерод-гетероатом (кислород, сера, азот, фосфор и др.), и широко используемым в органическом синтезе [3, 4]. В основе всех этих реакций лежат процессы окислительного присоединения и восстановительного элиминирования [2]. Кроме того, соединения палладия способны катализировать реакции сочетания переходный металл-углерод, что позволяет получать σ -этинильные комплексы переходных металлов, представляющие научный и практический интерес как объекты для получения супрамолекулярных ансамблей в молекулярной электронике [5], нелинейной оптике [6, 7], а также как прекурсоры пиридилвинилиденовых комплексов [8] и потенциальные катализаторы электрохимического восстановления протона [9]. Среди известных реакций сочетания, катализируемых комплексами палладия, реакции сочетания металл-углерод являются наименее изученными [10]. В этих реакциях образуются полиядерные комплексы, которые в отдельных случаях удавалось зафиксировать и охарактеризовать [11]. В то же время гетеробиядерные комплексы с мостиковым μ -пиридилвинилиденом извест-

ны не были; среди близких по строению комплексов можно указать на полиядерные комплексы платины с мостиковым 2-пиридилэтинильным лигандом [12] и на полиядерные комплексы рутения с мостиковым μ_4 -2-пиридилвинилиденовым лигандом [13]. Электрохимическое поведение μ -пиридилвинилиденовых комплексов ранее не было изучено.

Настоящая работа посвящена электрохимическому изучению редокс-свойств пиридилвинилиденового комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}[\mu\text{-C}=\text{CH}(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})]\text{PdI}$ (**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** получен взаимодействием циклопентадиенилдикарбонилиодида железа и 2-пиридилэтина в смеси ТГФ/триэтиламин (2:1 по объему) в присутствии $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (10 мольных %) и CuI (20 мольных %) при комнатной температуре с выходом 3 %. Методом рентгеноструктурного анализа установлена молекулярная структура комплекса **1** [14] (рис. 1).

Для установления схемы редокс-превращений биядерного комплекса **1** дополнительно в этих же экспериментальных условиях изучены редокс-свойства комплексов железа $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FeI}$ (**2**), $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ (**3**), $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe-C}\equiv\text{C-(2-C}_5\text{H}_4\text{N)}$ (**4**) и $\text{HC}\equiv\text{C-(2-C}_5\text{H}_4\text{N)}$ (**5**). Электрохимия комплексов **2** и **3** подробно изучена [15, 16].

Экспериментальная часть

Комплекс $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}[\mu\text{-C}=\text{CH}(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})]\text{PdI}$ (**1**) синтезировали по методике [14]. Электрохимические измерения проводили с использованием свежеприготовленных растворов соединений в ацетонитриле, очищенном по методике [17], 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

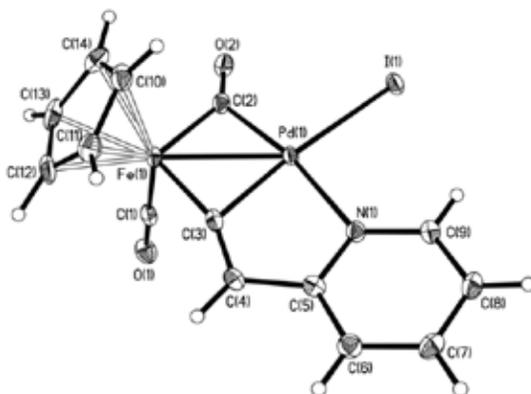


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}[\mu\text{-C}=\text{CH}(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})]\text{PdI}$

Fig. 1. Molecular structure of $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}[\mu\text{-C}=\text{CH}(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})]\text{PdI}$

или стеклоуглеродный электрод диаметром 5 мм, в тефлоновых корпусах диаметром 10 мм.¹ Электродом сравнения служил полуэлемент Ag/0.1 М AgNO₃ 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 редокс-процессах, определяли путем сравнения высот волн исследуемых соединений с высотой одноэлектронной волны обратимого одноэлектронного окисления ферроцена.

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 – платиновая спираль. Электролиз проводили при интенсивном барботировании аргоном. Регистрацию ИК-спектров проводили на ИК-Фурье спектрометре Tensor 27 (Bruker).

Результаты и обсуждение

Электрохимические характеристики комплексов Cr(CO)₂Fe[μ-C=CH(2-C₅H₄N)]PdI (**1**), Cr(CO)₂FeI (**2**), [Cr(CO)₂Fe]₂ (**3**), Cr(CO)₂Fe-C≡C-(2-C₅H₄N) (**4**) и HC≡C-(2-C₅H₄N) (**5**) в ацетонитриле на Pt-, СУ-, р.к.э. электродах приведены в таблице. Следует отметить, что значения редокс-потенциалов изученных комплексов и их устойчивость в редокс-реакциях зависят от материала электродов (табл.).

Комплекс **1** окисляется на Pt-, СУ- электродах и восстанавливается на Pt, СУ и р.к.э. в несколько стадий (табл.). На рис. 2(I) и 2(II) приведены его циклические вольтамперограммы в сравнении с таковыми для комплексов **2** и **3** на Pt и СУ электродах. Как видно из рис. 2(I) и 2(II), на циклических вольтамперограммах комплекса **1** наблюдаются три стадии восстановления и две окисления при скорости сканирования потенциала 25 мВ/с. Увеличение скорости сканирования потенциала до 200 мВ/с приводит к исчезновению второй волны восстановления, что свидетельствует о том, что она принадлежит продукту распада одноэлектронного восстановления комплекса **1**. Первая и третья волны восстановления при E_{1/2} = -1.52, -2.13 В и первая волна окисления комплекса **1** на СУ-электроде, в отличие от окисления на Pt электроде, квазиобратимы (отношение предельных токов анодного и катодного пиков первой стадии восстановления I_{pa}/I_{pc} = 0.60 (рис. 2(II), пики A'₁, A₁), второй I_{pa}/I_{pc} = 0.90 (рис. 2(II), пики A'₂, A₂), катодного и анодного и пиков первой стадии окисления I_{pc}/I_{pa} = 0.77 (рис. 2(II), пики A'₃, A₃) при скорости сканирования потенциала 25 мВ/с).

Как видно из рис. 2 значение E_{1/2} одноэлектронного окисления комплекса Cr(CO)₂Fe[μ-C=CH(2-C₅H₄N)]PdI (**1**) близко к потенциалу первой двухэлектронной волны окисления биядерного комплекса [Cr(CO)₂Fe]₂ (**3**) и протекает значительно легче, чем окисление Cr(CO)₂FeI (**2**), в то время как значение E_{1/2} первой одноэлектронной волны восстановления комплекса **1** близко к потенциалу первой волны восстановления карбонилиодидного комплекса железа **2**. Такое электрохимическое поведение гетерометаллического комплекса (**1**) может свидетельствовать о том, что при его окислении или восстановлении участвуют разные редокс-центры.

¹ Использование различных рабочих электродов позволяет исследовать процессы окисления и восстановления соединений в более широкой области потенциалов. Так, рабочая область измерения потенциалов в ацетонитриле (относительно Ag/0.1 М AgNO₃ в 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.

Таблица. Электрохимические характеристики железо- и палладийсодержащих комплексов (MeCN, 0.1 M Et₄NBF₄, 2 mM, Ag/0.1 M AgNO₃ в MeCN, C = 2 mM, V = 25 мВ/с)

Table. Electrochemical properties of iron- and palladium containing complexes (MeCN, 0.1 M Et₄NBF₄, 2 mM, Ag/0.1 M AgNO₃ in MeCN, C = 2 mM, V = 25 mV/s)

Соединение	E _{1/2} , В (n)				
	Pt		СУ		Р.к.э.
	Ox	Red	Ox	Red	Red
Cp(CO) ₂ Fe[μ-C=CH(2-C ₅ H ₄ N)]PdI (1)	0.22 (1)	-1.42 (1)	0.31 ^a (1)	-1.52 ^a (1)	-1.44 (2)
	1.27 (2)	-1.68 (<<1)	1.37 (<1)	-1.81 (<<1)	-2.24 (1)
Cp(CO) ₂ FeI (2)	0.80 (<2)	-1.33 (2)	0.94 ^a (2)	-1.36 ^a (1)	-1.42 (2)
	1.39 (1)			-2.18 ^a (1)	-2.47 (1)
[Cp(CO) ₂ Fe] ₂ (3)	0.36 (2)	-	0.23(2)	-2.12 ^a (2)	-2.20 (2)
Cp(CO) ₂ Fe-C≡C-(2-C ₅ H ₄ N) (4)	0.81 (1)	-2.10 (1)	0.87 (1)	-2.16 ^a (1)	-2.25 (1)
			1.49 (1)		-2.60 (1)
HC≡C-(2-C ₅ H ₄ N)	-	-	-	-	-2.80 (1)
					-2.93 (1)

Примечание: ^a – квазиобратимая стадия; n – число электронов, участвующих в электрохимической стадии (знак «<<» означает, что высота волны исследуемого соединения меньше, чем высота одноэлектронной волны).

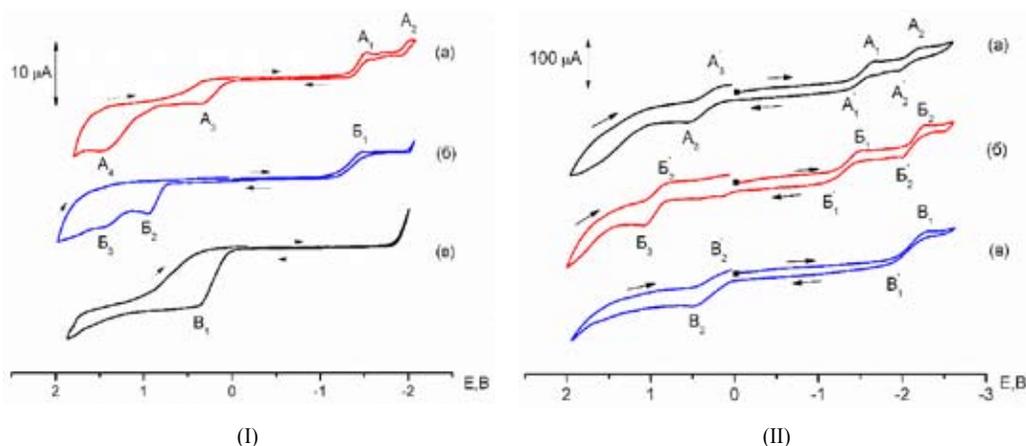
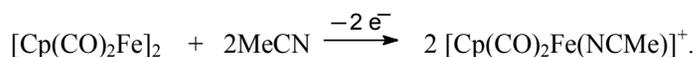


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы комплексов: а – Cp(CO)₂Fe[μ-C=CH(2-C₅H₄N)]PdI (1), б – Cp(CO)₂FeI (2), в – [Cp(CO)₂Fe]₂ (3); (I) – на Pt, (II) – на СУ-электродах (MeCN, 0.1 M Et₄NBF₄, Ag/0.1 M AgNO₃ в MeCN, C = 2 mM, V = 25 мВ/с)

Fig. 2. Cyclic voltammograms of а – Cp(CO)₂Fe[μ-C=CH(2-C₅H₄N)]PdI (1), б – Cp(CO)₂FeI (2), в – [Cp(CO)₂Fe]₂ (3); (I) – at Pt, (II) – at GC electrodes (MeCN, 0.1 M Et₄NBF₄, Ag/0.1 M AgNO₃ in MeCN, C = 2 mM, V = 25 mV/s)

Известно [15, 16], что необратимое двухэлектронное окисление комплекса 3 протекает с разрывом связи Fe-Fe и приводит к образованию катионов [Cp(CO)₂Fe(NCMe)]⁺ по схеме



Образующийся в результате необратимого окисления комплекса **3** при $E_p^a = 0.55$ В (СУ, MeCN, 0,1М ТВАH, отн. Ag/AgCl) катион $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{NCMe})]^+$, при обратном сканировании потенциала при скорости 250 мВ/с, дает волну восстановления при $E_p^c = -1.01$ В [15]. В наших условиях двухэлектронное окисление комплекса **3** на СУ-электроде ($V = 200$ мВ/с) наблюдается при $E_{1/2} = 0,23$ В, восстановление $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{NCMe})]^+$ – при $E_{1/2} = -1,06$ В.

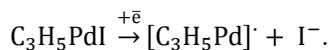
При обратном сканировании потенциала при высоких скоростях на ЦВА гетерометаллического комплекса **1** не удалось зафиксировать волну восстановления катиона $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{NCMe})]^+$. При этом в ИК-спектрах продуктов электролиза при контролируемом потенциале предельного тока первой волны окисления комплекса **1** не обнаружено полос поглощения валентных колебаний карбонильных групп как исходного FePd комплекса, так и возможных продуктов его превращений, что свидетельствует об его полном разложении после одноэлектронного окисления. На основании полученных данных можно предположить, что квазиобратимое одноэлектронное окисление комплекса **1** приводит к образованию относительно устойчивого катион-радикала $\mathbf{1}^+$, который в дальнейшем распадается с образованием соединений железа и палладия и ряда органических соединений.

Значения $E_{1/2}$ первой волны восстановления комплекса **1** практически совпадают на р.к.э. и Pt-электродах и близки к потенциалу восстановления комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FeI}$ (**2**) на р.к.э. (табл.), что свидетельствует о том, что до начала восстановления комплекса **1** не происходит его взаимодействия с материалом электрода. Более того, контакт раствора комплекса **1** со ртутью не приводит к изменению его ИК-спектров, что свидетельствует о том, что отрыв йодид-иона происходит после его одноэлектронного восстановления на р.к.э.

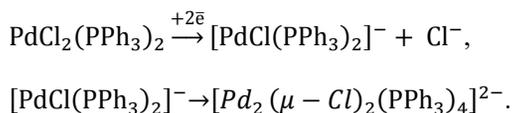
Известно, что металлоорганические комплексы переходных металлов, содержащие σ -связь металл-галоген, восстанавливаются с разрывом связи металл-галоген и образованием металлоорганических радикалов, устойчивость которых зависит от природы металла и лиганда [16]. Так, железокарбонильный комплекс **2** восстанавливается по следующей схеме:



Восстановление палладийсодержащего комплекса $\text{C}_3\text{H}_5\text{PdI}$ протекает по схеме [18]:



Восстановление комплекса $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ идет с присоединением двух электронов и элиминированием хлорид-иона [19]:



Би- и трехъядерные карбонилгалогениды осмия и рения, содержащие терминальные атомы галогенов, также восстанавливаются с отрывом галогенид-ионов на первой одно- или двух-электронной стадии [20–22].

Таким образом, можно предположить, что квазиобратимое одноэлектронное восстановление комплекса **1** приводит к образованию относительно устойчивого анион-радикала $\mathbf{1}^-$,

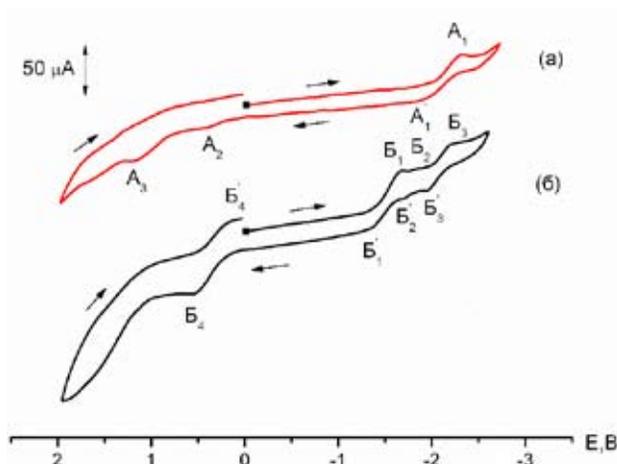


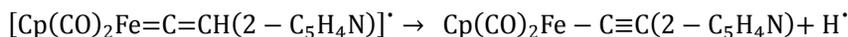
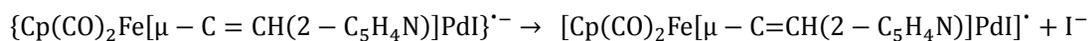
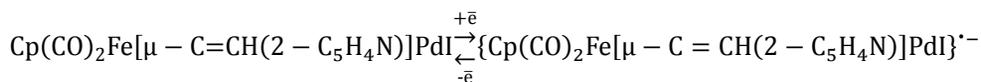
Рис. 3. Циклические вольтамперограммы комплексов: **а** – $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}-(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$ (**4**); **б** – $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}[\mu-\text{C}=\text{CH}(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})]\text{PdI}$ (**1**); (CV, MeCN, 0.1 M Et_4NBF_4 , Ag/0.1 M AgNO_3 в MeCN, C = 2 mM, V = 25 мВ/с)

Fig. 3 Cyclic voltammograms of **a** – $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}-(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$ (**4**), **б** – $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}[\mu-\text{C}=\text{CH}(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})]\text{PdI}$ (**1**) (GC, MeCN, 0.1 M Et_4NBF_4 , Ag/0.1 M AgNO_3 in MeCN, C = 2 mM, V = 25 mV/s)

дальнейшее превращение которого приводит к элиминированию йодид-иона и образованию радикала (**1-I**)[•].

На рис. 3 приведены ЦВА комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}[\mu-\text{C}=\text{CH}(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})]\text{PdI}$ (**1**) и $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}-(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$. Как видно из рис. 3 значение потенциала третьей волны восстановления комплекса **1** близко к потенциалу первой волны восстановления 2-пиридилэтинильного комплекса железа **4**.

Следовательно, образующийся на первой стадии восстановления комплекса **1** радикал (**1-I**)[•] распадается с образованием металлического палладия и $19\bar{\text{e}}$ пиридилвинилиденового комплекса железа, который быстро превращается во время съемки ЦВА в стабильный $18\bar{\text{e}}$ пиридилалкинильный комплекс железа с отщеплением водорода. На основании полученных результатов предложена следующая схема восстановления комплекса **1**:



Однако электролиз при контролируемом потенциале предельного тока первой волны восстановления комплекса **1** провести не удалось из-за пассивации поверхности электрода образующимся в ходе электрохимической реакции металлическим палладием.

По результатам электрохимического изучения гетерометаллического пиридилвинилиденового комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}[\mu-\text{C}=\text{CH}(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})]\text{PdI}$ (**1**) установлено, что одноэлектронное окисление и одноэлектронное восстановление комплекса **1** приводит к образованию

относительно устойчивых катион- и анион-радикалов. Катион-радикал $\mathbf{1}^+$ распадается с образованием соединений железа и палладия, образующих нерастворимый осадок, и ряда неидентифицированных органических соединений. Дальнейшие превращения анион-радикала $\mathbf{1}^{\bullet-}$ приводят к образованию металлического палладия и пиридилалкинильного комплекса железа. Таким образом, редуцирующая активация комплекса приводит к декоординации палладиевого фрагмента и образованию пиридилалкинильного комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}-(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности в рамках научного проекта № 16-43-243078.

Список литературы

1. Hartwig J.F. *Organotransition Metal Chemistry. From Bonding to Catalysis*. first. Casebound: University Science Books, 2010. 1160 p.
2. Meijere A. de, Diederich F. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*. 2d ed.; ed. Meijere A. de, Diederich F. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004. Vol. 1. 916 p.
3. Chinchilla R., Najera C. The Sonogashira reaction: A booming methodology in synthetic organic chemistry. *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107(3), P. 874–922.
4. Chinchilla R., Najera C. Recent advances in Sonogashira reactions. *Chem. Soc. Rev.* 2011. Vol. 40(10), P. 5084–5121.
5. Le Stang S. et al. New pyridyl-functionalized organoiron alkynyl complexes. Easy access to polymetallic architectures featuring an electroactive site by simple co-ordination reactions. *J. Organomet. Chem.* 1999. Vol. 572(2), P. 189–192.
6. Medei L. et al. A joint experimental and computational study on the electronic communication in diethynylaryl-bridged $(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^2\text{-dppf})$ and $(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2$ units. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006. № 13, P. 2582–2597.
7. Long N.J., Williams C.K. Metal alkynyl σ complexes: Synthesis and materials. *Angew. Chemie – Int. Ed.* 2003. Vol. 42(23), P. 2586–2617.
8. Chou H.H. et al. Reactions of ruthenium acetylide and vinylidene complexes containing a 2-pyridyl group. *Organometallics* 2008. Vol. 27(20), P. 5212–5220.
9. Valyaev D.A. et al. Proton reduction catalysis by manganese vinylidene and allenylidene complexes. *J. Organomet. Chem.* 2007. Vol. 692(15), P. 3207–3211.
10. Crescenzi R., Sterzo C.L. Synthesis of Metal Acetylides via Palladium-Catalyzed Carbon-Metal Bond Formation. *Organometallics* 1992. Vol. 11, P. 4301–4305.
11. Ricci A., Lo Sterzo C. A new frontier in the metal-catalyzed cross-coupling reaction field. The palladium-promoted metal-carbon bond formation. Scope and mechanism of a new tool in organometallic synthesis. *J. Organomet. Chem.* 2002. Vol. 653(1–2), P. 177–194.
12. Berenguer R. et al. Reactivity of $[\text{trans-PtH}(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N-2})(\text{PPh}_3)_2]$ toward $[\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{thf})_2]$. Synthesis of an unusual triplatinum cluster-substituted Platinum complex. *Organometallics*. 1999. Vol. 18, P. 1653–1662.

13. Azam K.A. et al. Double Carbon-Hydrogen Activation of 2-Vinylpyridine: Synthesis of tri- and pentanuclear clusters containing the μ -NC₅H₄CH=C ligand. *Organometallics*. 2008. Vol. 27, P. 5163–5166.

14. Verpekin V.V. et al. Crystal structure of μ -carbonyl-1:2 κ^2 C:C-carbonyl-1 κ C-(1 η^5 -cyclopentadienyl)iodido-2 κ I- [μ -2-(pyridin-2-yl)ethene-1,1-diyl-1 κ C¹:2 κ^2 N,C¹]ironpalladium(Fe–Pd) benzene monosolvate. *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* 2017. Vol. 73(1), P. 68–71.

15. Bullock J.P., Palazotto M.C., Mann K.R. Electrochemistry and infrared spectroelectrochemistry of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (R = H, Me): generation and characterization of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2(\text{PF}_6)$ complexes. *Inorg. Chem.* 1991. Vol. 30(6), P. 1284–1293.

16. Губин С.П., Денисович Л.И. Электрохимическое исследование окислительно-восстановительных реакций π -комплексов и металлоорганических соединений переходных металлов. *Итоги науки и техники. Электрохимия*. М.: ВИНТИ, 1978. Т. 13. С. 94-154. [Gubin S.P., Denisovich L.I. Electrochemical study of oxidation and reduction reactions of π -complexes and organometallic compounds of transition metals. *Results of science and technique. Electrochemistry*. Moscow. VINITI. 1978. Vol. 13, P. 94-154. (In Russ.)]

17. O'Donnell J.T., Ayres J.T., Mann C.K. Preparation of high purity acetonitrile. *Anal. Chem.* 1965. Vol. 37(9), P. 1161–1162.

18. Губин С.П., Денисович Л.И. γ -Замещенные бисацетилактоматы палладия. Полярография, спектры ИК и УФ. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1966. № 1, С. 149-151. [Gubin S.P., Denisovich L.I. γ -Substituted bisacetylacetonates of palladium. Polarography, IR and UV spectra. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1966. N. 1, P. 149-151. (In Russ.)]

19. Amatore C., Jutand A. Anionic Pd (0) and Pd (II) intermediates in Palladium-catalyzed Heck and Cross-coupling reactions. *Acc. Chem. Res.* 2000. Vol. 33(5), P. 314–321.

20. Губин С.П., Трухачева В.А., Бурмакина Г.В., Ченцова О.М., Иогансон А.А. Превращение металлоцепь – металлоцикл при восстановлении трехъядерных карбонилгалогенидов осмия. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1981. № 11, С. 2423-2428. [Gubin S.P., Trukhacheva V.A., Burmakina G.V., Chernsova O.M., Ioganson A.A. Metallochain – metallocycle transformation of trinuclear carbonylhalogenides of osmium under reduction. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1981. N. 11, P. 2423-2428 (In Russ.)]

21. Бурмакина Г.В., Трухачева В.А., Губин С.П. О ковалентном характере связей металл-галоген в трехъядерных карбонилгалогенидах осмия. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1990. № 2, С. 459-460. [Burmakina G.V., Trukhacheva V.A., Gubin S.P. About covalent nature of metal-halogen bonds in trinuclear carbonylhalogenides of osmium. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1990. No. 2, P. 459-460 (In Russ.)]

22. Губин С.П., Бурмакина Г.В., Максаков В.А., Павленко Н.И., Баулина О.В., Киринов В.П. Кластерные металлгалогениды. Электрохимическое восстановление карбонилиодидов осмия. *Коорд. химия* 1995. Т. 21(2), С. 140-143. [Gubin S.P., Burmakina G.V., Maksakov V.A., Pavlenko N.I., Baulina O.V., Kirin V.P. Electrochemical reduction of carbonylhalogenides of osmium. *Russian Journal of Coordination chemistry* 1995. Vol. 21(2), P. 140-143 (In Russ.)]