

DOI: 10.17516/1998-2836-0319

EDN: ZXTJTY

УДК 541.138.3:547.1'13: 546.97

Redox Properties of New Carbonyl β -diketonate Rhodium (I) Complexes Containing 1-adamantyl isocyanide Ligand

Galina V. Burmakina^{*a}, Oleg S. Chudin^a, Victor V. Verpekin^a,
Tatyana S. Nedelina^a, Anastasia A. Patrusheva^a,
Dmitry V. Zimonin^{a, b} and Anatoly I. Rubaylo^{a, b}

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

Krasnoyarsk, Russian Federation

^b*Siberian Federal University*

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 22.06.2022, received in revised form 03.10.2022, accepted 21.10.2022

Abstract. The redox properties of new carbonyl β -diketonate rhodium (I) complexes containing 1-adamantyl isocyanide ligand (β -diketonato)Rh(CO)(CNA_d) [β -diketonato = acetylacetonate (acac), dibenzoylmethane (dbm), hexafluoroacetylacetonate (hfac), Ad = 1-adamantyl)] were studied by electrochemical methods at platinum, glassed carbon and dropping mercury electrodes in acetonitrile. The electrochemical behaviour of the new complexes and related rhodium compounds (β -diketonato)Rh(CO)(L) [L = CO, PPh₃] were compared. The mechanism of two electron oxidation of the studied complexes was shown to depend on the nature of the chelate ligand. One electron reduction of the isocyanide complexes occurs at the $E_{1/2}$ values, that are found between the reduction potentials of dicarbonyl and carbonylphosphine rhodium (I) complexes. That is consistent with the electron-donating ability of the terminal CO, CNA_d and PPh₃ ligands at the Rh atom.

Keywords: redox properties, electrochemistry, rhodium, isocyanide, carbonyl, carbonylphosphine, β -diketonate ligand.

Acknowledgements. This work was conducted within the framework of the budget project 0287–2021–0012 for Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

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

Citation: Burmakina, G.V., Chudin, O.S., Verpekin, V.V., Nedelina, T.S., Patrusheva, A.A., Zimonin, D.V., Rubaylo, A.I. Redox properties of new carbonyl β -diketonate rhodium (I) complexes containing 1-adamantyl isocyanide ligand. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(4), 571–579. DOI: 10.17516/1998-2836-0319



Окислительно-восстановительные свойства новых карбонил β -дикетонатных комплексов родия (I), содержащих 1-адамантилизоцианидный лиганд

Г. В. Бурмакина^а, О. С. Чудин^а,
В. В. Верпекин^а, Т. С. Неделина^а,
А. А. Патрушева^а, Д. В. Зимонин^{а, б}, А. И. Рубайло^{а, б}
^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»,
Российская Федерация, Красноярск
^бСибирский федеральный университет,
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Электрохимическими методами изучены редокс-свойства новых карбонил β -дикетонатных комплексов родия (I), содержащих 1-адамантилизоцианидный лиганд, (β -diketonato)Rh(CO)(CNAd) [β -diketonato = ацетилацетонат (acac), дибензоилметан (dbm), гексафторацетилацетонат (hfac)] на платиновом, стеклоуглеродном и ртутном капельном электродах в ацетонитриле. Проведено сравнение электрохимического поведения новых комплексов с их родственными соединениями (β -diketonato)Rh(CO)(L) [L = CO, PPh₃]. Показано, что механизм двухэлектронного окисления изученных комплексов зависит от природы хелатного лиганда. Одноэлектронное восстановление изоцианидных комплексов протекает при потенциалах, промежуточных между значениями E_{1/2} восстановления дикарбонильных и карбонилфосфиновых комплексов родия (I), в соответствии с электронодонорной способностью терминальных лигандов CO, CNAd и PPh₃.

Ключевые слова: электрохимия, редокс-свойства, родий, карбонильные, изоцианидные, β -дикетонатные лиганды.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания для Института химии и химической технологии СО РАН (проект 0287–2021–0012).

Цитирование: Бурмакина, Г. В. Окислительно-восстановительные свойства новых карбонил β -дикетонатных комплексов родия (I), содержащих 1-адамантилизоцианидный лиганд / Г. В. Бурмакина, О. С. Чудин, В. В. Верпекин, Т. С. Неделина, А. А. Патрушева, Д. В. Зимонин, А. И. Рубайло // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(4). С. 571–579. DOI: 10.17516/1998-2836-0319

Введение

Комплексы родия (I) в настоящее время являются одними из активно изучаемых соединений благодаря их широкому применению в гомогенном катализе [1–4]. Комплексы родия с формальной электронной конфигурацией d^8 проявляют люминесцентные свойства и, более того, способны к самоорганизации [5, 6], что открывает возможности применения этого класса соединений для получения новых металлоорганических материалов [7]. В связи с этим все большее внимание уделяется изучению и прогнозированию физико-химических, каталитических и химических свойств комплексов родия (I) в зависимости от их лигандного окружения [8–11]. Несмотря на практическую и фундаментальную значимость координационной химии родиевых соединений, некоторые ее аспекты до сих пор мало исследованы. Например, изучению способности атома родия (I) координировать и активировать превращения молекул изоцианидов посвящены единичные работы [12, 13]. Сведения об β -дикетонатных комплексах родия (I) с изоцианидными лигандами ограничены только одной публикацией по синтезу и изучению комплексов типа $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CNR})_2$ и $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CNR})(\text{PPh}_3)$ [12]. Для понимания механизмов протекания каталитических и других процессов, в результате которых происходит изменение степени окисления родия, важны результаты исследования редокс-превращений комплексов родия (I), которые напрямую могут быть получены электрохимическими методами. Редокс-свойства дикарбонильных и карбонилфосфиновых β -дикетонатных комплексов родия (I) изучены электрохимическими методами достаточно хорошо [14–17]. Однако работы по электрохимическому исследованию подобных β -дикетонатных комплексов родия (I) с изоцианидными лигандами отсутствуют.

Настоящая работа посвящена изучению окислительно-восстановительных свойств новых карбонил β -дикетонатных комплексов родия (I), содержащих 1-адамантилизоцианидный лиганд (β -diketonato) $\text{Rh}(\text{CO})(\text{CNAd})$ [β -diketonato = acac (**1a**), dbm (**2a**), hfac (**3a**)], методами полярографии и циклической вольтамперометрии (ЦВА) в ацетонитриле на платиновом (Pt), стеклоуглеродном (CU) и ртутном капельном электродах (р.к.э), и сравнению их свойств с электрохимическим поведением ранее изученных родственных комплексов (β -diketonato) $\text{Rh}(\text{CO})(\text{L})$ (L = CO (**1–3**), PPh_3 (**16–26**)). Дополнительно в работе изучен комплекс $\text{Rh}(\text{hfac})(\text{CO})(\text{PPh}_3)$ (**3b**) и CNAd.

Новые комплексы **1a** – **3a** синтезированы по методике, предложенной в работе [18], в результате реакций дикарбонильных β -дикетонатных комплексов родия (I) с 1-адамантилизоцианидом (рис. 1).

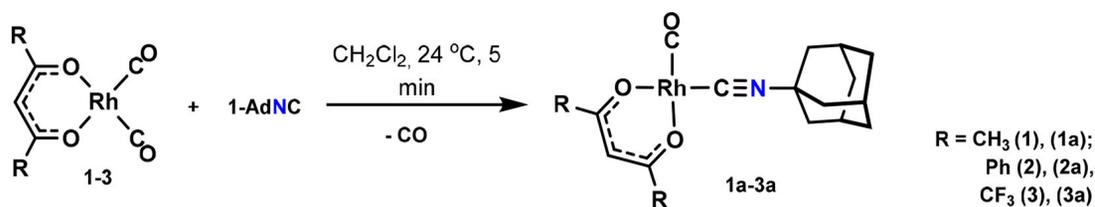


Рис. 1

Fig. 1

Экспериментальная часть

Комплексы (β -diketonato)Rh(CO)(L) [L = CO (**1–3**), CNAд синтезированы по методикам [19, 20], (β -diketonato)Rh(CO)(L) [L = PPh₃ (**16–26**)] по методике [19, 21, 22].

Электрохимические измерения проводили в свежеприготовленных растворах соединений в ацетонитриле с добавлением 0.1 М Et₄NBF₄ в качестве фонового электролита в атмосфере аргона при комнатной температуре. Полярограммы и циклические вольтамперограммы регистрировали на потенциостате IPC-Pro М (ООО НТФ «Вольта», Санкт-Петербург, Россия). В качестве рабочих электродов¹ использовали ртутный капельный электрод с принудительным отрывом капель ($m = 3.6$ мг/с, $t = 0.23$ с) и стационарные – платиновый ($d = 1$ мм) или стеклоуглеродный ($d = 5$ мм) электроды в тefлоновых корпусах ($d = 10$ мм). Электродом сравнения служил полуэлемент Ag/0.1 М AgNO₃ в 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. Число электронов, участвующих в каждой редокс-стадии, определяли сравнением высот волн исследуемых соединений с высотой волны обратимого одноэлектронного редокс-перехода ферроцен-ферроцений.

Результаты и обсуждение

Полученные электрохимические характеристики новых адамантилизоцианидных комплексов (β -diketonato)Rh(CO)(CNAд) [β -diketonato = acac (**1a**), dbm (**2a**), hfac (**3a**)] и 1-адамантилизоцианида, а также данные соединений (β -diketonato)Rh(CO)(L) [L = CO (**1–3**), PPh₃ (**16–36**)], β -дикетонатов [RC(=O)]₂CH₂ [R = CH₃ (Hacac), Ph (Hdbm), CF₃ (Hhfac)] и PPh₃ приведены в табл. 1, ЦВА комплексов **1a–3a** на СУ электроде – на рис. 2, полярограммы соединений **2a**, Hdbm, CNAд – на рис. 3.

Для новых изоцианидных комплексов родия (I) **1a–3a** на различных электродах наблюдаются волны окисления и восстановления, количество которых и значения их редокс-потенциалов зависят от материала рабочих электродов (табл. 1, рис. 2, 3). Так, комплекс **1a** не окисляется на Pt и СУ электродах в изученной области потенциалов. Окисление комплекса **2a** на Pt электроде протекает в две, на СУ в три стадии (табл. 1, рис. 2б, пики Б₃, Б₄, Б₅): первая стадия одноэлектронная, предельные токи второй и третьей волн окисления меньше, чем предельный ток одноэлектронной волны. Такое поведение **2a** свидетельствует об образовании в результате его одноэлектронного окисления неустойчивого комплекса родия (II), дальнейший распад которого приводит к появлению волн окисления продуктов его разложения при более положительных значениях потенциалов, вероятно, соответствующих образованию комплексов родия (III). Комплекс **3a** окисляется на Pt электроде в одну двухэлектронную стадию с образованием комплексов родия (III), аналогично двухэлектронному окислению дикарбонильных **1–3** и карбонилфосфиновых **16–36** комплексов родия (I) с соответствующими β -дикетонатными лигандами. На СУ электроде для комплекса **3a** наблюдается перегиб двухэлектронной волны окисления (табл. 1, рис. 2в, пик В₂), что свидетельствует о последовательном отрыве электронов от **3a** и образовании более устойчивого промежуточного комплекса родия (II) по сравнению с **2a**.

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 2.00 до –2.20 В и от 2.00 до –2.70 В соответственно.

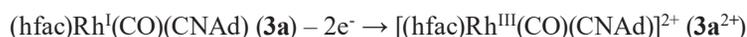
Таблица 1. Электрохимические характеристики комплексов **1–3**, **1a-3a**, **16-36**, β-дикетонов, PPh₃ и CNAd (MeCN, 0.1 M Et₄NBF₄, 2 mM, отн. Ag/ 0.1 M AgNO₃ в MeCN, V = 25 мВ/с)Table 1. Electrochemical characteristics of: **1–3**, **1a-3a**, **16-36**, β-diketones, PPh₃ and CNAd (MeCN, 0.1 M Et₄NBF₄, 2 mM, vs Ag/ 0.1 M AgNO₃ in MeCN, scan rate 25 mV s⁻¹)

Соединение	E _{1/2} , В (n)				
	Pt		СУ		Р.к.э.
	Окисл.	Восст.	Окисл.	Восст.	Восст.
Rh(acac)(CO)(CNAd) (1a)	—	—	—	-2.16 ^a (1) -2.56(<1)	-2.20(1) -2.68(1) -2.86(<1)
Rh(dbm)(CO)(CNAd) (2a)	-0.05(1) 1.30(<1)	—	-0.05(1) 0.70(<<1) 1.28(<1)	-2.04 ^a (1) -2.46(<1)	-2.10(1) -2.54(1) -2.94(<1)
Rh(hfac)(CO)(CNAd) (3a)	0.90(2)	-1.40(1)	0.93(2) [0.76(1) 1.06(1)]	-1.48(1)	-1.51(1) -2.56(1) -2.89(<1)
Rh(acac)(CO) ₂ (1)	—	-1.98 (1)	0.66(2) ^a	-2.04(1) ^a -2.60(<1)	-2.04(1) -2.65(1)
Rh(dbm)(CO) ₂ (2)	—	-1.81(1)	0.60(2) ^a	-1.86(1) ^a	-1.95(1)
Rh(hfac)(CO) ₂ (3)	1.00(2)	-0.93(1)	0.96(2) ^a	-1.02(1) ^a	-1.32(1) -1.81(<1)
Rh(acac)(CO)(PPh ₃) (16)	0.64(2)	—	0.39(2) ^a	-2.25(1) ^a -2.62(<1)	-2.28(1) -2.71(<1) -3.00(<1)
Rh(dbm)(CO)(PPh ₃) (26)	0.58(2)	—	0.33(2) ^a	-2.17(1) ^a	-2.27(1) -2.94(<1)
Rh(hfac)(CO)(PPh ₃) (36)	0.74(2)	-1.42(1)	0.70(2)	-1.52(1) ^a	-1.60(1) -2.45(<1) -2.95(<1)
Нacac	—	—	—	—	-2.71(1)
Нdbm	—	-1.90(1)	—	-1.98(1)	-2.02(1)
Нhfac	—	—	—	-1.28(1)	-1.40(1)
CNAd	—	—	—	—	-2.30(1) -2.56(<1)
PPh ₃	1.10(1)	—	1.06(1)	—	-2.95(1)

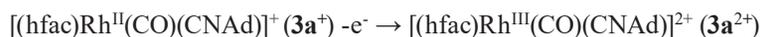
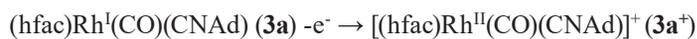
Примечание. n – число электронов, участвующих в электрохимической стадии (знак «<<» означает, что высота волны исследуемого соединения меньше, чем высота одноэлектронной волны); a – квазиобратимая стадия.

Notes: n – the number of electrons transferred in a particular electrochemical stage (the sign “<<” indicates that the wave height is smaller than the height of the one-electron wave); a – quasi-reversible stage.

Ранее в работах [14–17] изучен механизм редокс-превращений моноядерных дикарбонильных и карбонилфосфиновых комплексов родия (I) с β-дикетонатными лигандами. Показано, что двухэлектронное окисление плоскоквадратных комплексов родия (I) приводит к образованию октаэдрических комплексов родия (III). Аналогичная схема окисления наблюдается для комплекса **3a** на Pt электроде:



При этом на СУ электроде комплекс **3a** окисляется в две последовательные стадии:



Комплекс **2a** окисляется на Pt и CV электродах с отрывом одного электрона на первой стадии и образованием неустойчивого комплекса родия (II), продукты распада которого окис-

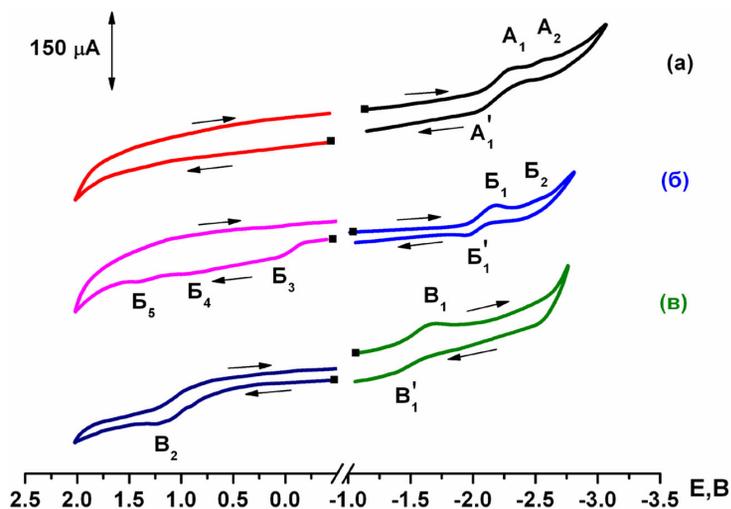


Рис. 2. ЦВА комплексов на CV электроде: (а) – Rh(acac)(CO)(CNAd) (**1a**), (б) – Rh(dbm)(CO)(CNAd) (**2a**), (в) – Rh(hfac)(CO)(CNAd) (**3a**) (MeCN, 0.1 M Et₄NBF₄, C = 2 mM, отн. Ag/ 0.1 M AgNO₃ в MeCN, V = 25 мВ/с)

Fig. 2. Cyclic voltammograms at GC of: a) – Rh(acac)(CO)(CNAd) (**1a**), (б) – Rh(dbm)(CO)(CNAd) (**2a**), (в) – Rh(hfac)(CO)(CNAd) (**3a**) (MeCN, 0.1 M Et₄NBF₄, C = 2 mM, vs Ag/ 0.1 M AgNO₃ in MeCN, scan rate 25 mV s⁻¹)

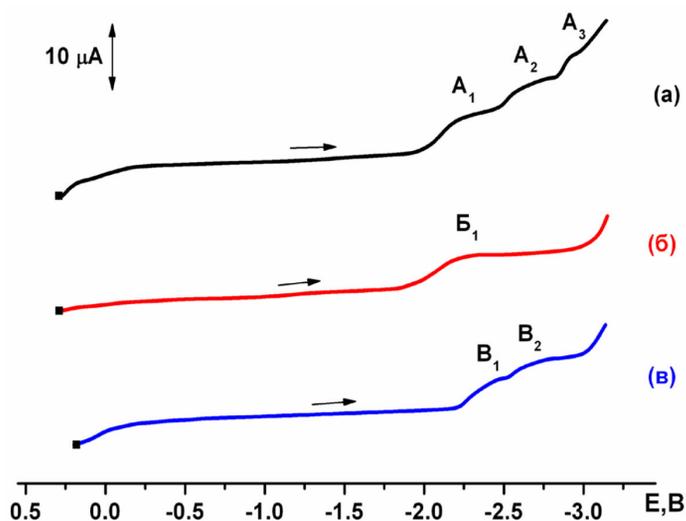


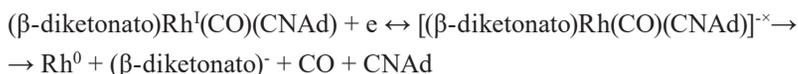
Рис. 3. Полярограммы соединений на р.к.э.: (а) – Rh(dbm)(CO)(CNAd) (**2a**), (б) – Hdbm, (в) – CNAd (MeCN, 0.1 M Et₄NBF₄, C = 2 mM, отн. Ag/ 0.1 M AgNO₃ в MeCN, V = 25 мВ/с)

Fig. 3. Polarograms at DME of: (a) – Rh(dbm)(CO)(CNAd) (**2a**), (б) – Hdbm, (в) – CNAd (MeCN, 0.1 M Et₄NBF₄, C = 2 mM, vs Ag/ 0.1 M AgNO₃ in MeCN, scan rate 25 mV s⁻¹)

ляются далее. Таким образом, в отличие от дикарбонильных (**1–3**) и карбонил-фосфиновых (**16–36**), окисление изоцианидных комплексов родия (I) (**1a–3a**) до соединений родия (III) протекает в зависимости от природы хелатного лиганда в одну двухэлектронную или две одноэлектронные стадии.

Восстановление комплексов **1a–3a** на р.к.э. протекает в три стадии (табл. 1, рис. 3а, пики A_1, A_2, A_3), на СУ электроде **1a–2a** в две (табл. 1, рис. 2а, пики A_1, A_2 , рис. 2б, пики B_1, B_2), **3a** – в одну, с присоединением на первой стадии одного электрона (табл. 1, рис. 2в, пик B_1). Процесс одноэлектронного восстановления комплексов **1a–3a** на СУ электроде квазиобратим [отношение предельных токов анодного и катодного пиков первой стадии восстановления комплексов **1a–3a** составляет $I_{pa}/I_{pc} = 0.72, 0.78$ и 0.68 соответственно (рис. 2а, пики A_1', A_1 ; рис. 2б, пики B_1', B_1 ; рис. 2в, пики B_1', B_1)].

Одноэлектронное квазиобратимое восстановление моноядерных дикарбонильных и карбонилфосфиновых комплексов родия (I) с β -дикетонатными лигандами, как показано в работе [17], протекает с образованием анион-радикала, который в дальнейшем распадается с образованием родия (0) и аниона соответствующего β -дикетона, а в случае карбонилфосфиновых соединений – и трифенилфосфина. По аналогичной схеме восстанавливаются и комплексы **1a–3a**:



Значения $E_{1/2}$ первых стадий восстановления комплексов родия (I) с β -дикетонатными лигандами $(\beta\text{-diketonato})\text{Rh}(\text{CO})(\text{CNAd})$ [$\beta\text{-diketonato} = \text{acac}$ (**1a**), dbm (**2a**), hfac (**3a**)] смещаются в анодную область потенциалов в ряду **1a** > **2a** > **3a**, аналогично порядку изменения редокс-потенциалов в дикарбонильных **1–3** и карбонилфосфиновых **16–36** комплексах в зависимости от природы заместителей в хелатных лигандах (табл. 1).

Как было установлено ранее, замена одного из терминальных π -электроноакцепторных карбонильных лигандов CO в дикарбонильных комплексах **1–3** на σ -электронодонорный трифенилфосфиновый лиганд PPh_3 приводит к значительному смещению потенциалов восстановления комплексов **16–36** в катодную область относительно исходных соединений **1–3** в соответствии с большей электронодонорной способностью PPh_3 лиганда по сравнению с CO [17]. Введение изоцианидного лиганда CNAd также приводит к смещению потенциалов восстановления комплексов **1a–3a** в катодную область. Однако, по сравнению с соединениями **16–36**, степень смещения в комплексах **1a–3a** меньше в соответствии с меньшей электронодонорной способностью CNAd лиганда. Таким образом, величины $E_{1/2}$ восстановления изоцианидных комплексов **1a–3a** имеют промежуточные значения между редокс-потенциалами соответствующих дикарбонильных **1–3** и карбонилфосфиновых **16–36** комплексов родия (I) согласно электронодонорной способности лигандов CO, CNAd и PPh_3 . Электрохимические результаты хорошо согласуются с данными, полученными методом ИК-спектроскопии, согласно которым частоты валентных колебаний $\nu(\text{CO})$ групп в комплексах **1a–3a** смещены в низкочастотную область относительно соответствующих частот дикарбонильных комплексов **1–3**, но находятся выше, чем частоты $\nu(\text{CO})$ карбонилфосфиновых комплексов **16–36** [18].

Заклучение

В работе впервые изучены редокс-свойства новых карбонил β -дикетонатных комплексов родия (I), содержащих 1-адамантилизоцианидный лиганд, (β -diketonato)Rh(CO)(CNAd) [β -diketonato = асac, dbm, hfac]. Сравнение их электрохимического поведения с ранее изученными родственными дикарбонильными и карбонилфосфиновыми соединениями показало большое влияние терминального 1-адамантилизоцианидного лиганда на значения редокс-потенциалов и схему окисления комплексов.

Список литературы / References

1. Tanaka K. Rhodium catalysis in organic synthesis: methods and reactions. John Wiley & Sons, Incorporated, 2018. 254.
2. Hartwig J. F. Organotransition metal chemistry. From bonding to catalysis. 1st Edition. Berkly: University Science Books, 2010. 1160.
3. Lee J., Hahm H., Kwak J., Kim M. New aspects of recently developed Rhodium(N-heterocyclic carbene)-catalyzed organic transformations. *Adv. Synth. Catal.* 2019. 361(7), 1479–1499.
4. Rej S., Chatani N. Rhodium-catalyzed C(sp²)- or C(sp³)-H bond functionalization assisted by removable directing groups. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. 58(25), 8304–8329.
5. Lo L. T.-L., Chu W.-K., Tam C.-Y., Yiu S.-M., Ko C.-C., Chiu S.-K. Aggregation and DNA intercalation properties of di(isocyano) Rhodium(I) diimine complexes. *Organometallics* 2011. 30(21), 5873–5881.
6. Chu W.-K., Lo L. T.-L., Yiu S.-M., Ko C.-C. Synthesis, characterization and photophysical study of a series of neutral isocyano rhodium(I) complexes with pyridylindolide ligands. *J. Organomet. Chem.* 2011. 696(20), 3223–3230.
7. Yam V. W.-W., Au V. K.-M., Leung S. Y.-L. Light-emitting self-assembled materials based on d⁸ and d¹⁰ transition metal complexes. *Chem. Rev.* 2015. 115(15), 7589–7728.
8. Conradie M. M., Conradie J. Stereochemistry of the reaction products of the oxidative addition reaction of methyl iodide to [Rh((C₄H₃S)COCHCOR)(CO)(PPh₃)]: A NMR and computational study. R = CF₃, C₆H₅, C₄H₃S. *Inorg. Chim. Acta* 2009. 362, 519–530.
9. Lazzaronia R., Settambolob R., Alagonac G., Ghio C. Investigation of alkyl metal intermediate formation in the rhodium-catalyzed hydroformylation: experimental and theoretical approaches. *Coord. Chem. Rev.* 2010. 254, 696–706.
10. Kondo M., Kochi T., Kakiuchi F. Rhodium-catalyzed anti-Markovnikov intermolecular hydroalkoxylation of terminal acetylenes. *J. Am. Chem. Soc.* 2011. 133(1), 32–34.
11. Dang Y., Qu S., Wang Z., Wang X. Mechanism and origins of Z selectivity of the catalytic hydroalkoxylation of alkynes via Rhodium vinylidene complexes to produce enol ethers. *Organometallics* 2013. 32, 2804–2813.
12. Tominaga T., Mochida T. Multifunctional ionic liquids from Rhodium(I) isocyanide complexes: thermochromic, fluorescence, and chemochromic properties based on Rh–Rh interaction and oxidative addition. *Chem. Eur. J.* 2018. 24(23), 6239–6247.
13. Teets T. S., Nocera D. G. Oxygen reduction reactions of monometallic Rhodium hydride complexes. *Inorg. Chem.* 2012. 51(13), 7192–7201.
14. Guedes da Silva M. F. C., Trzeciak A. M., Ziolkowski J. J., Pompeiro A. J. L. Redox potential, ligand and structural effects in rhodium(I) complexes. *J. Organomet. Chem.* 2001. 620, 174–181.

15. Lamprecht D., Lamprecht G.J. Electrochemical oxidation of Rh(I) to Rh(III) in rhodium(I) β -diketonato carbonyl phosphine complexes. *Inorg. Chim. Acta* 2000. 309, 72–76.

16. Ferreira H., Conradie M.M., Conradie J. Electrochemical study of carbonyl phosphine β -diketonatorhodium(I) complexes. *Electrochim. Acta*. 2013. 113, 519–526.

17. Бурмакина Г.В., Верпекин В.В., Зимонин Д.В., Чудин О.С., Неделина Т.С., Рубайло А.И. Окислительно-восстановительные свойства моноядерных дикарбонильных и карбонилфосфиновых комплексов родия (I), содержащих β -дикетонатные лиганды. *Журн. Сиб. Фед. ун-та. Химия*. 2019. 12(3), 413–422. [Burmakina G. V., Verpekin V. V., Zimonin D. V., Chudin O. S., Nedelina T. S., Rubaylo A. I. Redox properties of mononuclear dicarbonyl and carbonylphosphine rhodium (I) complexes containing β -diketonate ligands. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2019. 12(3), 413–422.]

18. Патрушева А.А., Чудин О.С., Верпекин В.В., Неделина Т.С., Кондрасенко А.А., Рубайло А.И. Новые карбонил β -дикетонатные комплексы родия (I), содержащие 1-адамантилизотиоцианид. *Журн. Сиб. Фед. ун-та. Химия*. 2022. 15(3), 431–439 [Patrusheva A. A., Chudin O. S., Verpekin V. V., Nedelina T. S., Kondrasenko A. A., Rubaylo A. I. New carbonyl β -diketonate rhodium (I) complexes containing 1-adamantyl isocyanide. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2022. 15(3), 431–439].

19. Варшавский Ю.С., Черкасова Т.Г., Пашкевич К.И. Способ получения дикарбонильных комплексов родия (I) с бидентатными лигандами. *Журнал неорганической химии* 1967. 12, 1709. [Varshavsky Yu.S., Cherkasova T. G., Pashkevich K. I. Method for obtaining dicarbonyl complexes of rhodium (I) with bidentate ligands. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 1967. 12, 1709]

20. Zakrzewski J., Huras B., Kiełczewska A. Synthesis of isoselenocyanates. *Synthesis* 2016. 48(01), 85–96.

21. Lamprecht D., Lamprecht G.J., Botha J.M., Umakoshi K., Sasaki Y. Carbonyl(1,3-diphenyl-1,3-propanedionato-O, O')(triphenylphosphine-P)rhodium(I). *Acta Cryst. Sec.* 1997. C 53, 1403–1405.

22. Brink A., Roodt A., Steyl G., Visser H.G. Steric vs. electronic anomaly observed from iodomethane oxidative addition to tertiary phosphine modified rhodium(I) acetylacetonato complexes following progressive phenyl replacement by cyclohexyl[$PR_3 = PPh_3, PPh_2Cy, PPhCy_2$ and PCy_3]. *Dalton Trans.* 2010. 39, 5572–5578.