

УДК 541.138.3:547.1'13:546.711:546.97

Electrochemical Study of $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MnRh}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{acac})$ Complex

Galina V. Burmakina^{*a,b}, Victor V. Verpekin^a,

Dmitry V. Zimonin^a, Oleg S. Chudin^a,

Tatyana S. Nedelina^b and Anatoly I. Rubaylo^{a,b}

^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

Received 09.02.2017, received in revised form 11.03.2017, accepted 06.06.2017

Redox properties of binuclear $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MnRh}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{acac})$ complex were studied by electrochemical methods at platinum, glassed carbon and dropping mercury electrodes in acetonitrile. It was found that a reduction of the complex resulted in the formation of $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ and rhodium Rh^0 compounds whereas an oxidation gave $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ and Rh^{III} compounds.

Keywords: electrochemistry, redox properties, binuclear complex, manganese, rhodium, carbonyl, vinylidene, acetylacetonate.

DOI: 10.17516/1998-2836-0019.

© Siberian Federal University. All rights reserved

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

Электрохимическое изучение комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{MnRh}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{acac})$

Г.В. Бурмакина^{а,б*}, В.В. Верпекин^а, Д.В. Зимонин^а,
О.С. Чудин^а, Т.С. Неделина^б, А.И. Рубайло^{а,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

Электрохимическими методами изучены редокс-свойства биядерного комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{MnRh}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{acac})$ на платиновом, стеклоуглеродном и ртутном капельном электродах в ацетонитриле. Установлено, что как окисление, так и восстановление этого комплекса приводит к образованию $\text{CrMn}(\text{CO})_3$ и комплексов родия Rh^0 при восстановлении или Rh^{III} при окислении.

Ключевые слова: электрохимия, редокс-свойства, биядерный комплекс, марганец, родий, карбонил, винилиден, ацетилацетонат.

Введение

Комплексные соединения родия в настоящее время широко используются в качестве промышленных катализаторов. Они являются эффективными гомогенными катализаторами процессов карбонилирования, гидрирования, гидроформилирования органических субстратов [1-11]. В основе всех этих каталитических процессов лежит образование вакансий за счет элиминирования одного из карбонильных лигандов в плоскоквадратных комплексах родия (I) или их окисление до октаэдрических комплексов родия (III), однако чаще всего в каталитическом цикле наблюдаются оба эти процесса [1-11]. Для понимания механизмов таких реакций необходимо изучение природы промежуточных соединений, через которые протекают каталитические превращения, в том числе и окислительно-восстановительные.

Большое внимание в последнее время уделяется карбонильным комплексам родия (I) с хелатными β -дикетонатными и оксихинолятными лигандами, являющихся перспективными катализаторами антимарковниковского присоединения различных молекул к терминальным алкинам [12-16]. Одним из ключевых процессов в этих реакциях считают образование моно- и биядерных винилиденовых комплексов родия [16, 17]. Однако, такие интермедиаты удалось зафиксировать в очень редких случаях [17], а основная часть доказательств образования таких соединений основана на стереохимии продуктов реакций [15, 18] и квантово-химических расчетах [16].

Моноядерные винилиденовые комплексы родия и марганца способны образовывать гетероядерные соединения, вступая в реакции с различными комплексами переходных металлов [19-21], что позволяет зафиксировать различные координационно- и электронно-ненасыщенные

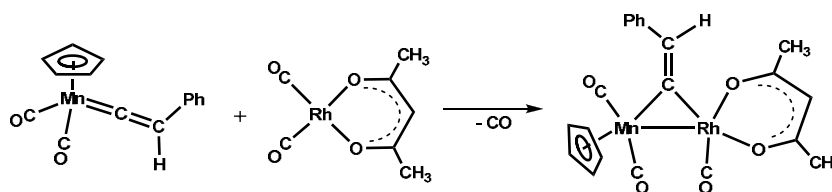
интермедиатные формы комплексов переходных металлов, потенциально обладающих каталитическими свойствами. Гетерометаллические винилиденовые комплексы являются прекурсорами и модельными соединениями в катализе [22].

Электронное состояние металлического центра комплекса и его лигандного окружения определяют реакционную способность комплексов переходных металлов в различных процессах. Одними из методов, позволяющих изучать электронное состояние комплексов и его изменение в ходе реакции, являются электрохимические методы.

Электрохимическое поведение моноядерных карбонильных комплексов родия (I) с β -дикетонатными лигандами в ацетонитриле и дихлорметане хорошо изучено J. Conradie, A.J.L. Rombeiro с сотр. и др. [23-34]. Показано, что в зависимости от условий эксперимента наблюдается или необратимое двухэлектронное окисление комплексов родия (I) до родия (III) [23-32], или одноэлектронное окисление (необратимое или квазиобратимое) с образованием нестабильных комплексов родия (II), окисляющихся далее при более отрицательных значениях потенциалов до родия (III) [33, 34]. Окисление моноядерных комплексов родия (I) до родия (II) может приводить к их димеризации с образованием Rh-Rh-связи в соответствии с тенденцией родия (II) к образованию металл-металл связи [35]. Электрохимия гомо- и гетерометаллических комплексов родия, содержащих винилиденовые лиганды, практически не изучена.

Настоящая работа посвящена электрохимическому изучению редокс-свойств гетерометаллического биядерного комплекса $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MnRh}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{acac})$ (**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** образуется в результате реакции ацетилацетонатного комплекса родия (I) $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ (**2**) с винилиденовым комплексом марганца $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$ (**3**) [36]:



Структура комплекса $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MnRh}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{acac})$ (**1**) установлена методом рентгеноструктурного анализа [36] (рис. 1).

Для установления схемы редокс-превращений биядерного комплекса **1** дополнительно в таких же экспериментальных условиях изучены редокс-свойства исходных моноядерных комплексов родия $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ (**2**) и марганца $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$ (**3**), а также $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ (**4**). Электрохимия и свойства комплексов **3** и **4** подробно изучены в работах [37, 38].

Экспериментальная часть

Комплексы **2** и **3** синтезированы по методикам [39, 40]. Биядерный μ -винилиденовый комплекс **1** получен при взаимодействии комплексов **2** и **3** [36].

Электрохимические измерения проводили с использованием свежеприготовленных растворов соединений в ацетонитриле, очищенном по методике [41], в атмосфере аргона при ком-

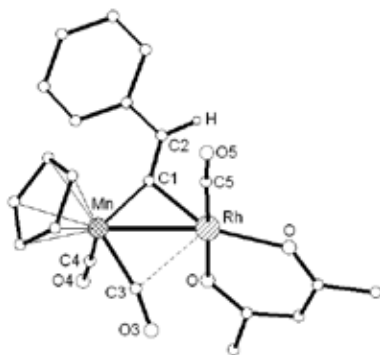


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{MnRh}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{acac})$ (**1**) [36]

натной температуре. В качестве фонового электролита использовали 0.1 М Et_4NBF_4 . Полярограммы и циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали на потенциостате IPC-Pro М (Вольга, 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 или стеклоуглеродный электрод диаметром 5 мм, в тефлоновых корпусах (10 мм). Электродом сравнения служил полуэлемент $\text{Ag}/0.1$ М AgNO_3 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 каждой стадии восстановления, определяли сравнением высот волн исследуемых соединений с высотой одноэлектронной волны хорошо изученных комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$ (**3**) [37] и $\text{CrMn}(\text{CO})_5$ (**4**) [38]. Электролиз при контролируемом потенциале (ЭКП) проводили на потенциостате IPC-Pro М по трехэлектродной схеме. Рабочим электродом служила платиновая пластина, площадью 4 см². Электрод сравнения – $\text{Ag}/0.1$ М AgNO_3 в MeCN , вспомогательный – Pt. Электролиз проводили при интенсивном барботировании аргоном.

ИК-спектры комплексов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия) в области валентных колебаний CO-групп (1600 – 2200 см⁻¹) в кюветах KBr с толщиной слоя 0.646 мм. Кюветы предварительно продували аргоном.

Результаты и обсуждение

Электрохимические характеристики комплексов **1-4** в ацетонитриле на Pt, Cu и р.к.э. электродах приведены в таблице.

На рис. 2 изображена циклическая вольтамперограмма биядерного комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{MnRh}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{acac})$ (**1**) на Pt-электроде. Как видно из рисунка, комплекс **1** на Pt электроде окисляется в несколько стадий, а восстанавливается в одну. Все стадии необратимы.

На ЦВА комплекса **1**, зарегистрированной на Cu электроде в отличие от ЦВА на Pt электроде, наблюдаются две стадии восстановления и три окисления (рис. 3а), причем первая и вторая редокс-стадии квазиобратимы (отношение предельных токов анодного и катодного пиков первой стадии восстановления $I_{pa}/I_{pc} = 0.60$, $\Delta E = |E_{pa} - E_{pc}| = 200$ мВ (рис. 3а, пики A', A₁),

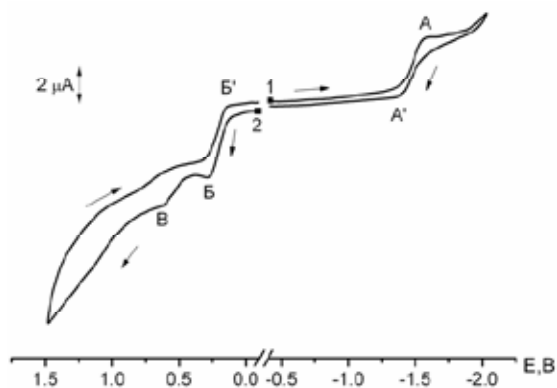


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма комплекса $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MnRh}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{acac})$ (**1**), начало сканирования потенциалов: 1 – в катодную область; 2 – в анодную область (Pt, MeCN, 0.1 M Et_4NBF_4 , Ag/0.1 M AgNO_3 в MeCN, $C = 2$ mM, $V = 25$ mV/c)

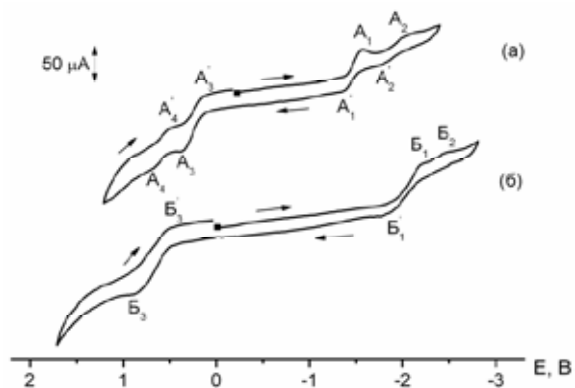


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы комплексов: а – $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MnRh}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{acac})$ (**1**); б – $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ (**2**) (Cu, MeCN, 0.1 M Et_4NBF_4 , Ag/0.1 M AgNO_3 в MeCN, $C = 2$ mM, $V = 25$ mV/c)

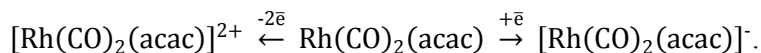
второй $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} \sim 1$, $\Delta E = |E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}| = 240$ мВ (рис. 3а, пики A'_2 , A_2), катодного и анодного и пиков первой стадии окисления $I_{\text{pc}}/I_{\text{pa}} = 0.49$, $\Delta E = |E_{\text{pc}} - E_{\text{pa}}| = 254$ мВ (рис. 3а, пики A'_3 , A_3); второй $I_{\text{pc}}/I_{\text{pa}} = 0.92$, $\Delta E = |E_{\text{pc}} - E_{\text{pa}}| = 250$ мВ (рис. 3а, пики A'_4 , A_4).

Первые стадии восстановления и окисления комплекса **1** на Pt и Cu электродах одноэлектронные (рис. 2 и 3а). Высоты волн вторых редокс-волн меньше, чем высота одноэлектронной волны. Такое поведение обусловлено распадом продуктов, образующихся на первых стадиях одноэлектронного восстановления и окисления комплекса **1**. По аналогии с ранее изученными биядерными гетерометаллическими винилиденовыми комплексами переходных металлов [42, 43] сделано предположение, что редокс-превращения комплекса **1** приводят к моноядерным комплексам марганца и родия. Для подтверждения этого предположения изучены редокс-свойства вероятных продуктов распада: моноядерные комплексы родия $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ (**2**) и марганца $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$ (**3**), $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ (**4**).

На рис. 3б циклическая вольтамперограмма комплекса **2** на Cu электроде. Как видно из рисунка, комплекс **2** окисляется в одну двухэлектронную стадию, восстанавливается в две ста-

дии, высота волны первой стадии больше, чем высота одноэлектронной волны. Отношение предельных токов катодного и анодного и пиков стадии окисления $I_{\text{pc}}/I_{\text{pa}} = 0.44$, $\Delta E = |E_{\text{pc}} - E_{\text{pa}}| = 342$ мВ, (рис. 3б, пики B_3, B'_3), анодного и катодного пиков первой стадии восстановления $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} = 0.54$, $\Delta E = |E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}| = 280$ мВ (рис. 3б, пики B'_1, B_1) соответствуют квазиобратимому процессу переноса электрона [44].

Известно [25, 28, 32], что редокс-превращения моноядерных комплексов родия с β -дикетонатными лигандами протекают по следующей схеме:



Сравнение редокс-потенциалов комплексов **1** и **2** на СУ электроде (рис. 3, табл.) показывает, что значения $E_{1/2}$ вторых волн окисления и восстановления биядерного комплекса **1** близки к редокс-потенциалам моноядерного комплекса $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ (**2**) (рис. 3, табл.), что свидетельствует об образовании моноядерного комплекса родия как после одноэлектронного окисления, так и после восстановления комплекса **1**.

Проведение ЭКП предельного тока первой волны окисления комплекса **1** на Pt электроде с последующей идентификацией продуктов электролиза методами ИК спектроскопии показало, что в ИК-спектрах раствора, отобранного из электрохимической ячейки после ЭКП, в области валентных колебаний СО-групп наблюдаются полосы с частотами (2035с, 1953ос cm^{-1}), соответствующими колебаниям карбонильных групп комплекса **4**. Полученные данные доказывают, что в результате одноэлектронного окисления биядерного комплекса **1** образуется комплекс $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ (**4**).

Электрохимическое восстановление комплексов **1-4** изучено на р.к.э. На рис. 4 приведены полярограммы этих комплексов. Значения $E_{1/2}$ второй и четвертой волн восстановления биядерного комплекса **1** (рис. 4в, пики B_2, B_4) близки к потенциалам восстановления моноядерного

Таблица. Электрохимические характеристики комплексов марганца и родия (MeCN , 0.1 М Et_4NBF_4 , 2 мМ, $\text{Ag}/0.1 \text{ MAgNO}_3$ в MeCN)

Соединение	$E_{1/2}$, В (n)				
	Pt		СУ		Р.к.э.
	Ох	Red	Ох	Red	Red
$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MnRh}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{acac})$ (1)	0.18(1) 0.53(<1) 1.0 (>1)	-1.43(1)	0.22(1) ^a 0.63(<1) 0.98(<<1)	-1.50(1) ^a -1.93(<1)	-1.52(1) -1.92(1) -2.27(1) -2.73(1) -2.90(1)
$\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ (2)	0.52(1)	-1.98(1)	0.66(2)	-2.04(1) -2.30(<1)	-1.81(1) -2.65(1)
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$ (3)	0.36(1)	—	0.42(1)	-2.18(1)	-1.99(1) ^a
$\text{CpMn}(\text{CO})_3$ (4)	0.88(1) 1.28(1) 1.55(<1)	—	0.99(2)	—	-2.73(1) -2.90(1)

Примечание. n – Число электронов, участвующих в электродной реакции; а – квазиобратимая стадия.

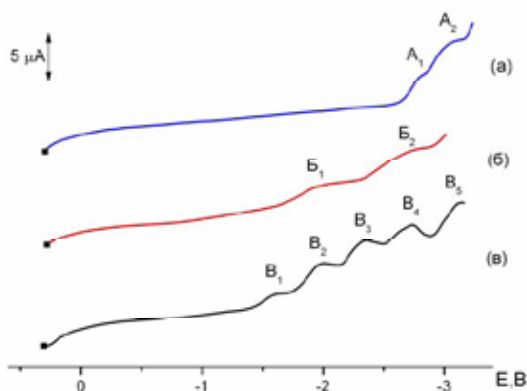
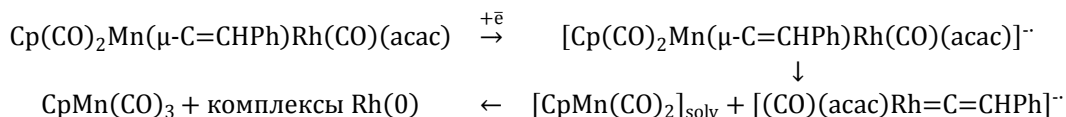


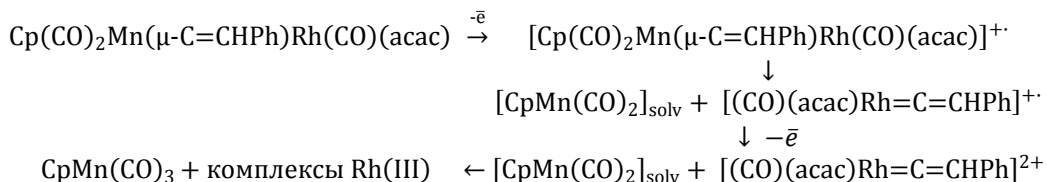
Рис. 4. Полярограммы комплексов: а – CpMn(CO)₃ (4); б – Rh(CO)₂(acac) (2), в – Cp(CO)₃MnRh(μ-C=CHPh)(acac) (1) (р.к.э., MeCN, 0.1 M Et₄NBF₄, Ag/0.1 M AgNO₃ в MeCN, C = 2 mM, V = 25 мВ/с)

комплекса родия **2** (рис. 4б, пики B₁, B₂), а четвертой и пятой (рис. 4в, пики B₄, B₅) – моноядерного комплекса марганца **4** (рис. 4а, пики A₁, A₂).

Таким образом, электрохимические данные, полученные на р.к.э. и СУ, свидетельствуют о том, что одноэлектронное восстановление биядерного комплекса **1** приводит к образованию моноядерных комплексов родия и CpMn(CO)₃ (**4**). На основании полученных результатов и общих представлений о поведении координационно- и электронно-ненасыщенных комплексов родия [14, 16, 17] предложена схема восстановления комплекса **1**:



На Pt и СУ электродах комплекс **1** окисляется по следующей схеме:



По результатам электрохимического изучения установлено, что как одноэлектронное окисление, так и восстановление биядерного комплекса Cp(CO)₃MnRh(μ-C=CHPh)(acac) (**1**) в ацетонитриле приводит к разрыву связей Mn-Rh, образованию CpMn(CO)₃ и комплексов родия Rh⁰ при восстановлении или Rh^{III} при окислении.

Список литературы

1. Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами. М.: Мир, 1983. 304 с. [Masters K. Homogeneous catalysis with transition metals. Moscow: Mir, 1983. 304 p. (In Russ.)]
2. Maitlis P.M., Haynes A., Sunley G.J., Howard M.J. Methanol carbonylation revisited: thirty years on. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1996. P. 2187–2196.

3. Cavallo L., Sola M. A theoretical study of steric and electronic effects in the rhodium-catalyzed carbonylation reactions. *J. Am. Chem. Soc.* 2001. Vol. 123, P. 12294–12302.
4. Cheong M., Ziegler T. Density functional study of oxidative addition step in the carbonylation of methanol catalyzed by [M(CO)₂I₂] (M = Rh, Ir). *Organometallics*. 2005. Vol. 24, P. 3053–3058.
5. Trzeciak A.M., Szterenber L., Wolszczak E., Ziolkowski J.J. Effect of ligand donor-acceptor properties on selectivity of catalytic olefin isomerization reaction. *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 1995. Vol. 99, P. 23–28.
6. Mieczynska E., Trzeciak A.M., Grzybek R., Ziolkowski J.J. New rhodium systems for biphasic hydrogenation and hydroformylation of 1-hexene. *J. Mol. Catal. A*. 1998. Vol. 123, P. 203–212.
7. Trzeciak A.M., Ziolkowski J.J. Perspectives of rhodium organometallic catalysis. Fundamental and applied aspects of hydroformylation. *Coord. Chem. Rev.* 1999. Vol. 190–192, P. 883–900.
8. Pruchnik F.P., Smolenski P., Wajda-Hermanowicz K. Rhodium(I) acetylacetonato complexes with functionalized phosphines. *J. Organomet. Chem.* 1998. Vol. 570, P. 63–69.
9. Zhang J., Sun X.-Z., Poliakov M., George M.W. Study of the reaction of Rh(acac)(CO)₂ with alkenes in polyethylene films under high-pressure hydrogen and the Rh-catalysed hydrogenation of alkenes. *J. Organomet. Chem.* 2003. Vol. 678, P. 128–133.
10. 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. Vol. 254, P. 696–706.
11. Pardeya A.J., Longo C. Catalysis by rhodium complexes bearing pyridine ligands: mechanistic aspects. *Coord. Chem. Rev.* 2010. Vol. 254, P. 254–272.
12. Varshavsky Y.S., Galding M.R., Cherkasova T.G., Smirnov S.N., Khrustalev V.N. First examples of [Rh(bident)(CO)(L)] complexes where L is N-donor ligand: Molecular structure of [Rh(8-oxiquinalinato)(CO)(NH₃)]. *J. Organomet. Chem.* 2007. Vol. 692, P. 5788–5794.
13. 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. Vol. 362, P. 519–530.
14. Lam R.H., Walker D.B., Tucker M.H., Gatus M.R.D., Bhadbhade M., Messerle B.A. Intermolecular hydroalkoxylation of terminal alkynes catalyzed by a dipyrinorhodium(I) complex with unusual selectivity. *Organometallics*. 2015. Vol. 34(17), P. 4312–4317.
15. Kondo M., Kochi T., Kakiuchi F. Rhodium-catalyzed anti-Markovnikov intermolecular hydroalkoxylation of terminal acetylenes. *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133(1), P. 32–34.
16. 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. Vol. 32, P. 2804–2813.
17. Takano S. Synthesis and reactivity of phosphine-quinolinolato rhodium complexes: intermediacy of vinylidene and (amino)carbene complexes in the catalytic hydroamination of terminal alkynes. *Organometallics*. 2016. Vol. 35, P. 4112–4125.
18. Sakai K. Rhodium-catalyzed anti-Markovnikov addition of secondary amines to arylacetylenes at room temperature. *Organic Letters*. Vol. 13, P. 3928–3931.
19. Buchwalter P., Rosé J., Braunstein P. Multimetallic catalysis based on heterometallic complexes and clusters. *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115, P. 28–126.

20. Antonova A.B. Use of the Mn=C=C system in organometallic and organic synthesis. *Coord. Chem. Rev.* 2007. Vol. 251(12), P. 1521–1560.
21. Bruce M.I. Organometallic chemistry of vinylidene and related unsaturated carbenes. *Chem. Rev.* 1991. Vol. 91, P. 197–257.
22. Bruneau C. Metal Vinylidenes and allenylidenes in catalysis: Applications in anti-Markovnikov additions to terminal alkynes and alkene metathesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. Vol. 45, P. 2176–2203.
23. Conradie J., Swarts J.C. The relationship between the electrochemical and chemical oxidation of ferrocene-containing carbonyl phosphine β-diketonatorhodium(I) complexes; cytotoxicity of [Rh(FcCOCHCOPh)(CO)(PPh₃)]. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011. Vol. 13, P. 2439–2449.
24. Conradie J., Swarts J.C. Relationship between electrochemical potentials and substitution reaction rates of ferrocene-containing β-diketonatorhodium(I) complexes; cytotoxicity of [Rh(FcCOCHCOPh)(cod)]. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2011. Vol. 40, P. 5844–5851.
25. Erasmus J.J.C., Conradie J. Chemical and electrochemical oxidation of [Rh(β-diketonato)(CO)(P(OCH₂)₃CCH₃)]: an experimental and DFT study. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2013. Vol. 42, P. 8655–8666.
26. Erasmus J.J.C., Conradie J. Electrochemical study of β-diketonatobis(triphenylphosphite) rhodium(I) complexes. *Electrochimica Acta.* 2011. Vol. 56, P. 9287–9294.
27. Conradie J., Cameron T.S., Aquino M.A.S., Lamprecht G.J., Swarts J.C. Synthetic, electrochemical and structural aspects of a series of ferrocene-containing dicarbonylβ-diketonato rhodium(I) complexes. *Inorg. Chim. Acta.* 2005. Vol. 358, P. 2530–2542.
28. 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. Vol. 309, P. 72–76.
29. Conradie J. Prediction of chemical and electrochemical oxidation potentials of β-diketonatobis(triphenylphosphite)rhodium(I) complexes: a DFT study. *Inorg. Chim. Acta.* 2012. Vol. 392, P. 30–37.
30. Conradie J. Oxidation potential of [Rh(β-diketonato)(P(OPh)₃)₂] complexes – relationships with experimental, electronic and calculated parameters. *Electrochimica Acta.* 2013. Vol. 110, P. 718–725.
31. Conradie J., Reactivity of [Rh(β-diketonato)(cod)] complexes: a DFT approach. *J. Organomet. Chem.* 2012. Vol. 719, P. 8–13.
32. Ferreira H., Conradie M.M., Conradie J. Electrochemical study of carbonyl phosphine β-diketonato rhodium(I) complexes. *Electrochimica Acta.* 2013. Vol. 113, P. 519–526.
33. Guedes da Silva M.F.C., Trzeciak A.M., Ziolkowski J.J., Pombeiro A.J.L. Redox potential, ligand and structural effects in rhodium(I) complexes. *J. Organomet. Chem.* 2001. Vol. 620, P. 174–181.
34. Trzeciak A.M., Borak B., Ciunik Z., Ziolkowski J.J., Guedes da Silva M.F.C., Pombeiro A.J.L. Structure, electrochemistry and hydroformylation catalytic activity of the Bis(pyrazolylborato) rhodium(I) complexes [RhBp(CO)P] [P = P(NC₄H₄)₃, PPh₃, PCy₃, P(C₆H₄OMe-₄)₃]. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004. P. 1411–1419.
35. Greenwood N.N., Earnshaw A. Chemistry of the elements. Oxford: Pergamon, 1984. 1311 p.
36. Антонова А.Б., Коваленко С.В., Иогансон А.А., Дейхина Н.А., Корниец Е.Д., Стручков Ю.Т., Яновский А.И. Химия винилиденовых комплексов. VIII. Биядерные фенилвинилиденовые комплексы со связью Mn-Rh. Кристаллическая и молекулярная структура (η⁵-C₅H₅)

$(\text{CO})_2\text{MnRh}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)(\text{CO})$. *Металлоорг. химия*. 1989. Т. 2, С. 1014–1023 [Antonova A.B., Kovalenko S.V., Ioganson A.A., Deykhina N.A., Korniyets E.D., Struchkov Yu.T., Yanovsky A.I. Chemistry of vinylidene complexes. VIII. Binuclear phenylvinylidene complexes with the Mn-Rh bond. Crystal and molecular structure of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnRh}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)(\text{CO})$. *Organomet. Chem. in the SSSR*. 1989. Vol. 2, P. 1014-1023]

37. Иогансон А.А., Антонова А.Б., Трухачева В.А., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И., Максимов Н.Г., Коваленко С.В., Дейхина Н.А. Химия винилиденовых комплексов. Сообщ. 6. Электрохимическое восстановление и УФ-спектры винилиденовых производных цимантрена и комплексов со связью Mn-Pt. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1987. № 1, С. 56–62 [Ioganson A.A., Antonova A.B., Trukhacheva V.A., Burmakina G.V., Rubaylo A.I., Maksimov N.G., Kovalenko S.V., Deykhina N.A. Chemistry of vinylidene complexes. VI. Electrochemical reduction and UV spectra of vinylidene derivatives of cymantrene and complexes with the Mn-Pt bond. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1987. N. 1, P. 56-62]

38. Трухачева В.А., Бурмакина Г.В., Гульбис Г.Р., Коваленко С.В., Антонова А.Б., Иогансон А.А. Полярграфическое изучение η^2 -ацетиленовых производных цимантрена. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1985. № 1, С. 200–202 [Trukhacheva V.A., Burmakina G.V., Gulbis G.R., Kovalenko S.V., Antonova A.B., Ioganson A.A. Polarographic study of η^2 -acetylene derivatives of cymantrene. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1985. N. 1, P. 200-202]

39. Варшавский Ю.С., Черкасова Т.Г. Простой метод получения ацетилацетонатадикарбонил родия (I). *Журн. неорганич. химии*. 1967. Т. 12, С. 1709 [Varshavsky Yu.S., Cherkasova T.G. A simple method for preparation of acetylacetonatedicarbonyl rhodium (I). *Russ. J. of Inorg. Chem.* 1967. Vol. 12, P. 1709]

40. Antonova A.B., Kolobova N.E., Petrovsky P.V., Lokshin B.V., Obezyuk N.S. Vinylidene complexes of transition metals. II. A new method of synthesis of vinylidene complexes. Cymantrene derivatives containing phenylvinylidene ligands. *J. Organomet. Chem.* 1977. Vol. 137(1), P. 55–67.

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

42. 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. *Журн. Сибирского федерального университета. Химия*. 2013. Т. 6(1). С. 51-59. [Burmakina G.V., Verpekin V.V., Chudin O.S., Zimonin D. V., Pavlenko N.I., Antonova A.B., Rubaylo A.I. Electrochemical Study of New Binuclear Heterometallic Vinylidene Complexes with the Re-Pt Bond. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2013. Vol. 6(1), P. 51-59. (In Russ.)].

43. 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. *Журн. Сибирского федерального университета. Химия*. 2016. Т. 9(1), С. 13-19. [Burmakina G.V., Verpekin V.V., Zimonin D. V., Chudin O.S., Ergaev R.O., Rubaylo A.I. Redox properties of binuclear rhenium-platinum vinylidene complexes with phosphorus containing ligands. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2016. Vol. 9(1), P. 13-19. (In Russ.)]

44. Gritzner G., Kuta J. Recommendations on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents. *Pure Applied Chemistry*. 1984. Vol. 56, P. 461.