



Новосибирск, 14 марта

**КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С РЕДОКС-  
АКТИВНЫМИ АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ,  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

А.Л. Гуцин, Я.С. Фоменко, Н.Ф. Ромашев, П.А. Абрамов, Л.С. Шульпина, Г.Б. Шульпин





## Редокс-активные лиганды

---

**Редокс-активные** лиганды демонстрируют обратимые окислительно-восстановительные изменения между несколькими стабильными окислительными состояниями.

- *Катализ*
- *Молекулярная электроника*
- *Молекулярный магнетизм*
- *Спинтроника*
- *Оптика*

Катализ, основанный на редокс-превращениях

Валентная таутомерия в комплексах переходных металлов



## Redox-Active Ligands in Catalysis

Vijayendran K. K. Praneeth, Mark R. Ringenberg, and Thomas R. Ward\*

Chem Soc Rev

T. R. Ward et al.

Dynamic Article Links

DOI: 10.1002/anie.201204101 Cite this: DOI: 10.1039/c2cs35228a

[www.rsc.org/csr](http://www.rsc.org/csr)

REVIEW ARTICLE

Redox-active ligands in catalysis†

Oana R. Luca and Robert H. Crabtree\*

Природа использует редокс-активные группы в сочетании с ионами 3d-переходных металлов, и это является мощной стратегией для стимулирования многоэлектронных каталитических реакций. 3d-металлы (например, Fe, Mn, Cu) способны вступать только в одноэлектронные редокс-процессы. Редокс-активные фрагменты используются в природе для хранения и передачи электронов к металлическим центрам, тем самым придавая характер благородного металла этим неблагородным металлам.

**Редокс-активные лиганды помогают повысить эффективность протекания многоэлектронных каталитических реакций**

Praneeth V.K.K., Ringenberg M.R., Ward T.R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, 2

Luca O. R., Crabtree R. H. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42(4), 1440



# Валентная таутомерия (редокс-изомерия)



ELSEVIER

Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Coordination Chemistry Reviews

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/ccr](http://www.elsevier.com/locate/ccr)



Review

Valence tautomerism in metal complexes: Stimulated and reversible intramolecular electron transfer between metal centers and organic ligands



Tina Tezgerevska, Kerwyn G. Alley, Colette Boskovic\*

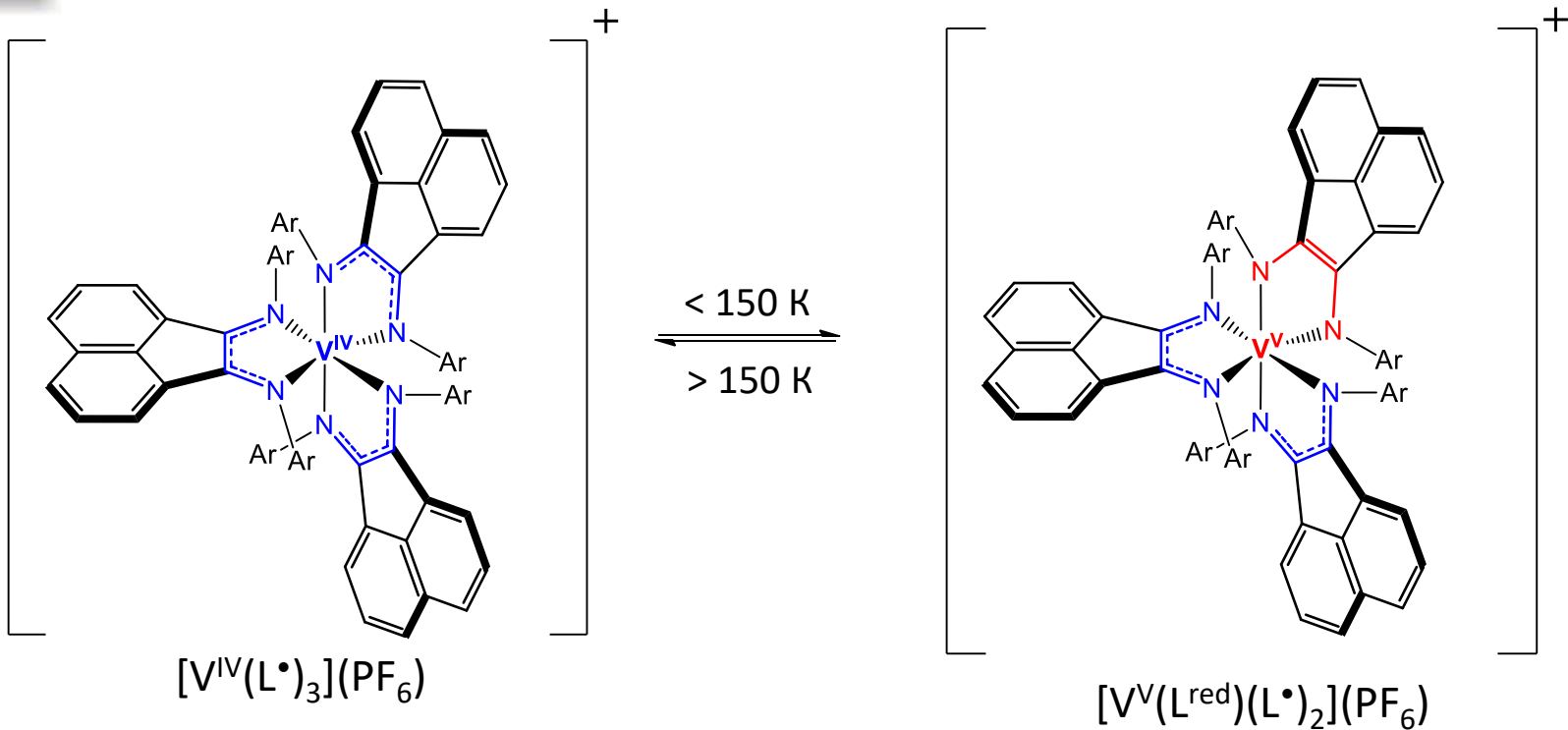
*School of Chemistry, University of Melbourne, Victoria 3010, Australia*

*Coord. Chem. Rev.* 2014, 268, 23

**Валентные таутомерные** комплексы сочетают в себе редокс-активные лиганды и ионы переходных металлов с двумя или более доступными окислительными состояниями и демонстрируют два вырожденных электронных состояния с локализованными электронными структурами. Распределение заряда в таких электронных изомерах имеет заметную чувствительность к внешнему возмущению и может привести к **внутримолекулярному переносу электрона** между обеими редокс-единицами и, следовательно, к обратимому взаимопревращению между двумя вырожденными электронными состояниями. Более того, поскольку каждый электронный изомер проявляет разные оптические, электронные и магнитные свойства, эти комплексы предлагаются в качестве кандидатов для использования в **молекулярных электронных устройствах и переключателях**.



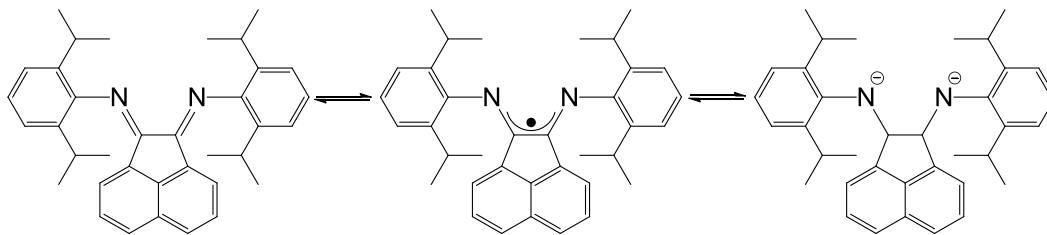
# Валентная таутомерия (редокс-изомерия)





# Аценафтен-1,2-диимины

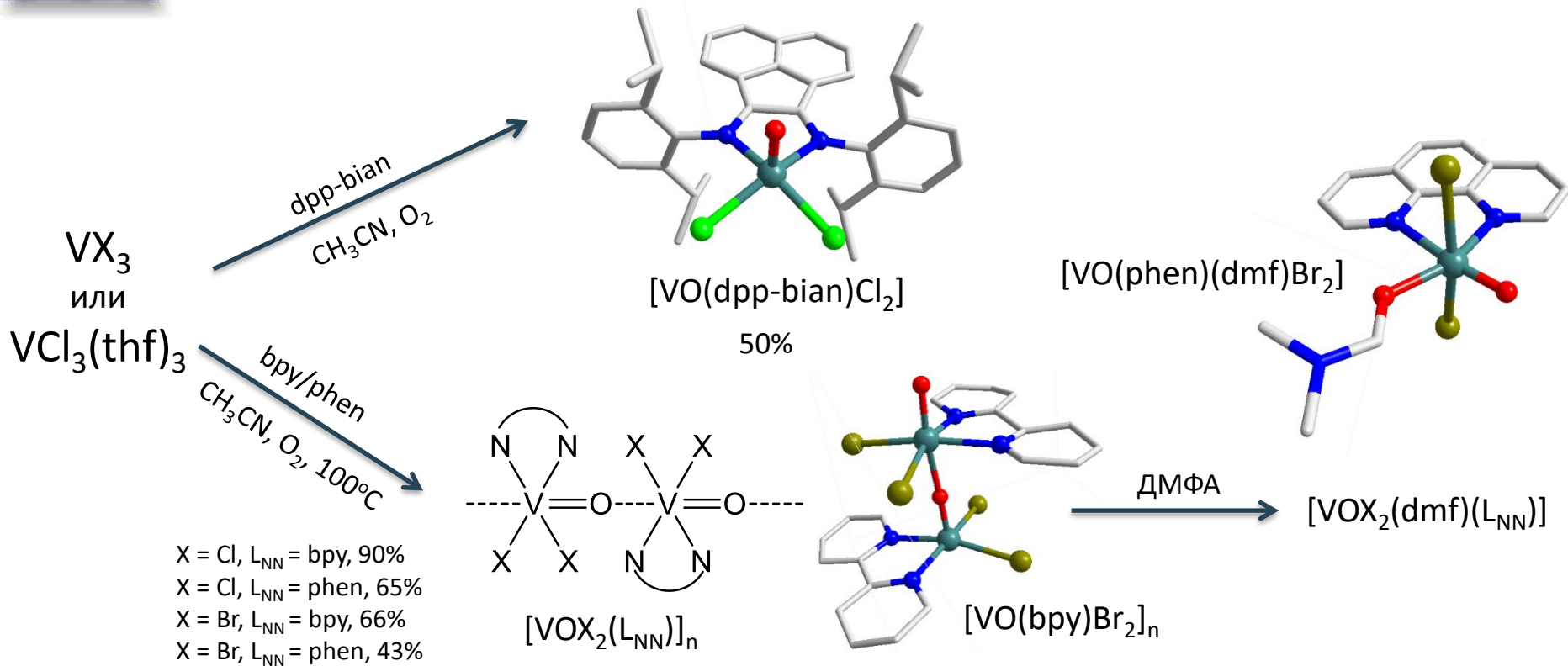
**Аценафтен-1,2-диимины** – стерически громоздкие  $\alpha$ -диимины, имеющие протяженную  $\pi$ -систему и способные выступать в качестве редокс-активных N,N-бидентатных лигандов.



Ключевой особенностью этих лигандов является их сильные  $\pi$ -акцепторные свойства, способность обратимо принимать до четырёх электронов и обратимо обмениваться ими с координирующим металлом, что может облегчать протекание многоэлектронных химических процессов. В таких металлокомплексах реализуется внутримолекулярный перенос электрона между металлом и лигандом (редокс-изомерия).



# Синтез оксо-комплексов ванадия

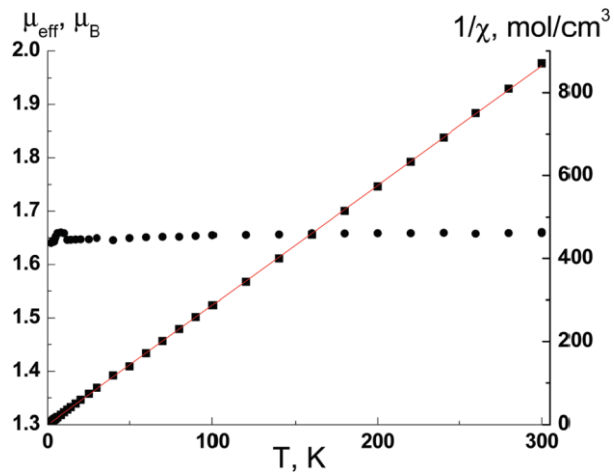


Fomenko I. S., Gushchin A. L., Shul'pina L. S., Abramov P. A., Romashev N. F., Shul'pin G.B., ... . *New J. Chem.*, 2018, 42(19), 16200

Fomenko, I. S., Gushchin, A. L., Abramov, P. A., Shul'pina, L. S., Shul'pin, G. B., ... . *Catalysts*, 2019, 9(3), 217



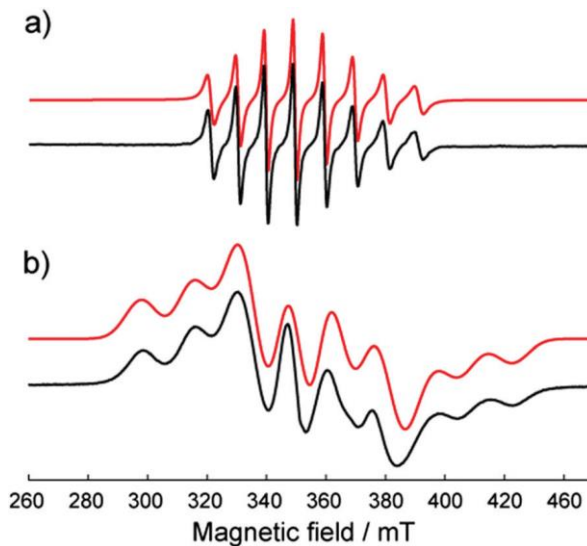
# Магнитные свойства



$$\mu_{\text{эфф}} = 1,67 \mu_B$$

$$\Theta = 0,1 \text{ K}$$

$$V^{4+} (d^1): S = 1/2, \mu_s = 1.73 \text{ М.Б.}$$



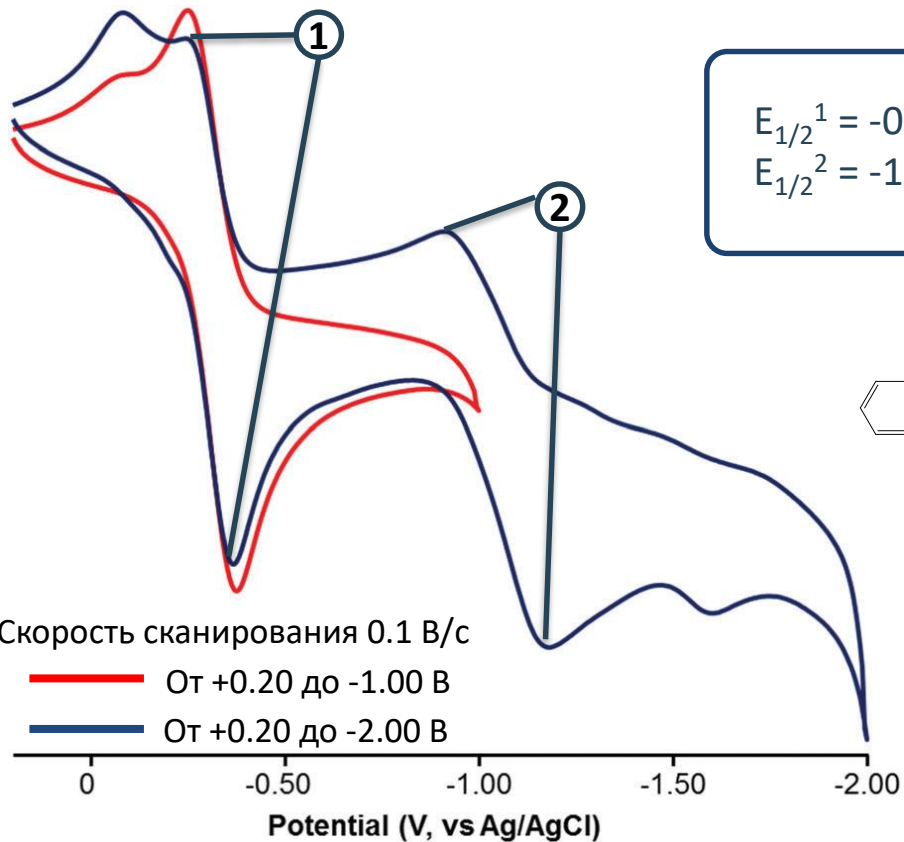
$$g = 1.972; g_{\parallel} = 1.954$$

$$A = 58.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}; A_{\parallel} = 162 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

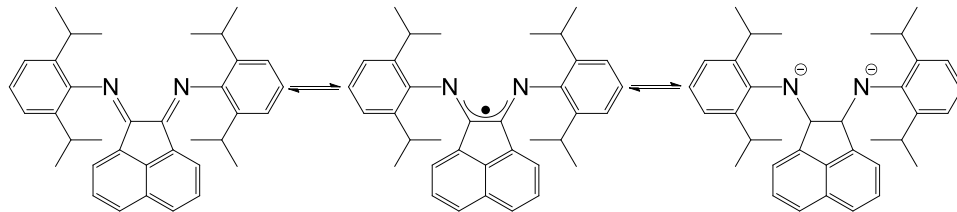
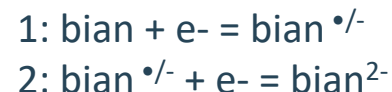




# Циклическая вольтамперометрия



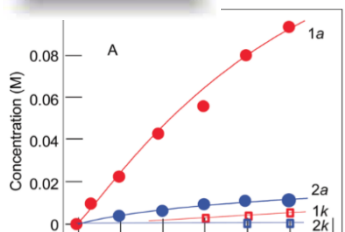
$$E_{1/2}^1 = -0.32 \text{ V } (\Delta E_1 = 0.10 \text{ V})$$
$$E_{1/2}^2 = -1.05 \text{ V } (\Delta E_2 = 0.23 \text{ V})$$



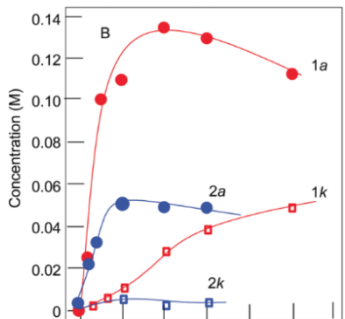
0.1 M раствор (TBA)PF<sub>6</sub> в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



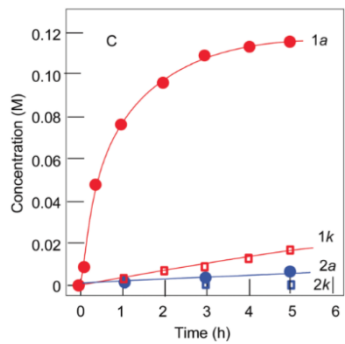
# Окисление алканов, катализируемое VO-комплексами



A:  $[\text{cat}]_0 = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$   
 $[\text{PCA}]_0 = 4.0 \times 10^{-4} \text{ M}$   
 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2.0 \text{ M (50\%)}$   
 $[\text{cyclohexane}]_0 = 0.46 \text{ M}$   
 $V(\text{CH}_3\text{CN}) = 5 \text{ мл}$

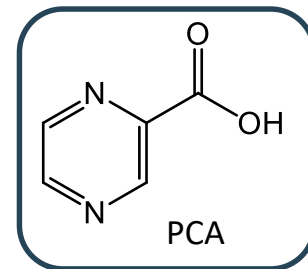
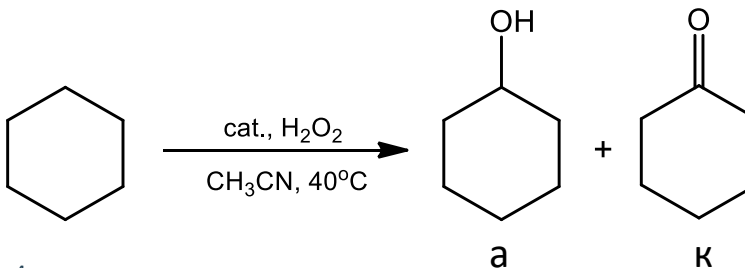
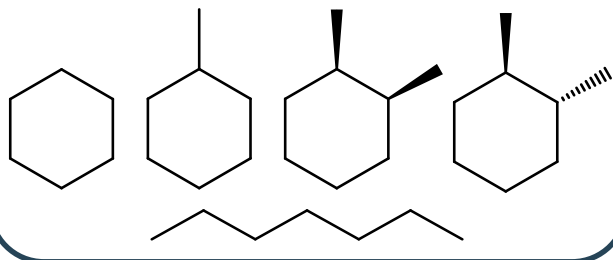


B:  $[\text{cat}]_0 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$   
 $[\text{PCA}]_0 = 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$   
 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2.0 \text{ M (50\%)}$   
 $[\text{cyclohexane}]_0 = 0.46 \text{ M}$   
 $V(\text{CH}_3\text{CN}) = 5 \text{ мл}$



C:  $\text{cat } [n\text{-Bu}_4\text{NVO}_3]_0 = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$   
 $[\text{PCA}]_0 = 4.0 \times 10^{-4} \text{ M}$   
 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2.0 \text{ M (50\%)}$   
 $[\text{cyclohexane}]_0 = 0.46 \text{ M}$   
 $V(\text{CH}_3\text{CN}) = 5 \text{ мл}$

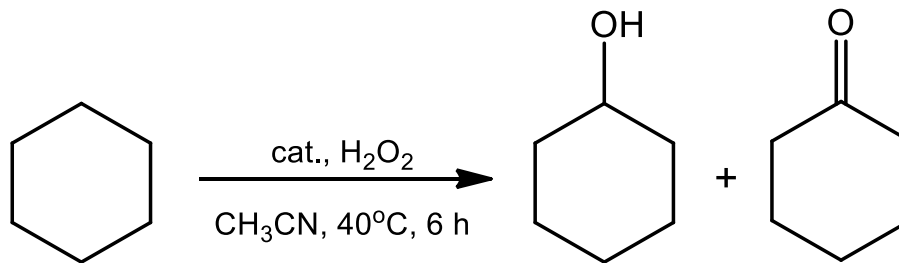
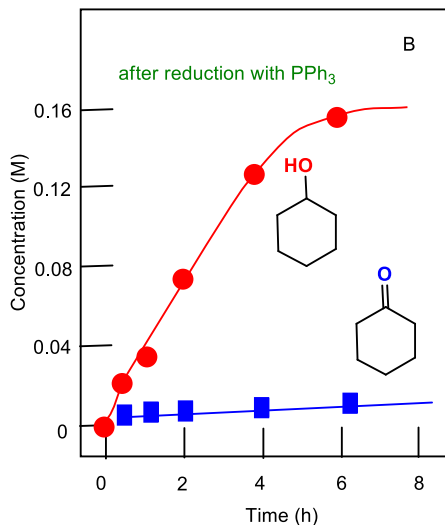
## Используемые субстраты



Окисление эффективно и сравнимо с окислением в системе  $\text{H}_2\text{O}_2/n\text{-Bu}_4\text{NVO}_3/\text{PCA}$



# Окисление алканов, катализируемое VO-комплексами



34.7%	4.3%	[VOCl <sub>2</sub> (bpy)] <sub>n</sub>
24.3%	2.2%	[VOCl <sub>2</sub> (phen)] <sub>n</sub>

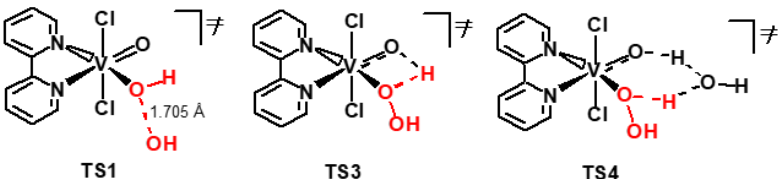
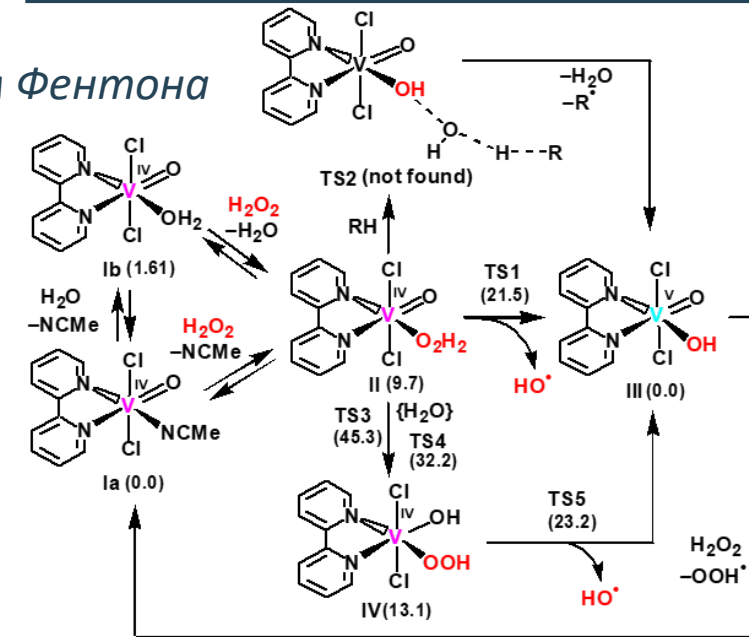
[cat]<sub>0</sub> = 5.0×10<sup>-4</sup> M  
[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 2.0 M (50%)  
[cyclohexane]<sub>0</sub> = 0.46 M  
V(CH<sub>3</sub>CN) = 5мл

Комплекс [VOCl<sub>2</sub>(bpy)]<sub>n</sub> проявляет наибольшую активность

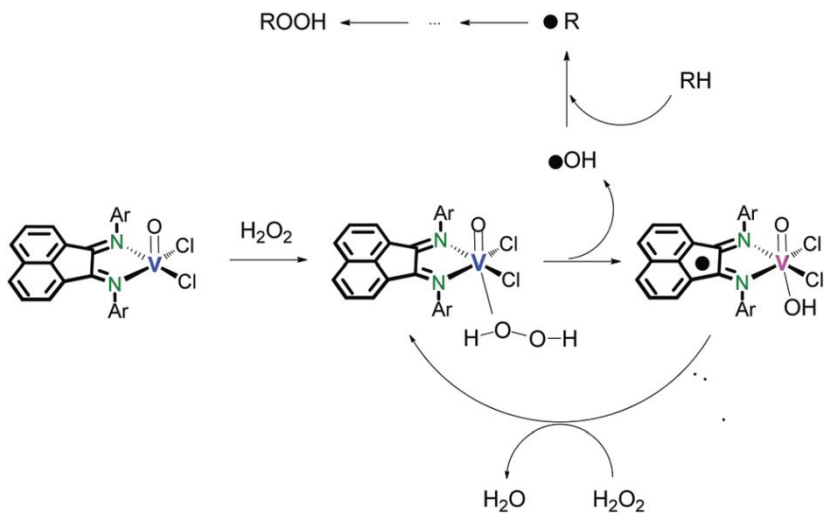


# Возможные механизмы образования радикалов HO•

## Механизм Фентона



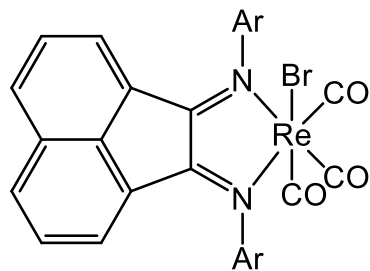
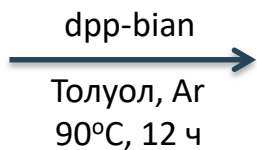
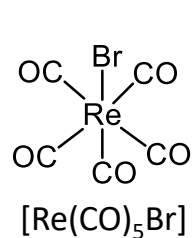
## [VO(dpp-bian)Cl<sub>2</sub>]



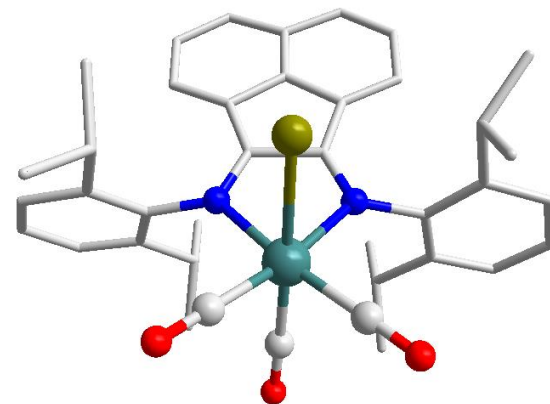
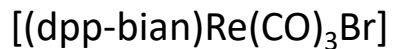
Fomenko I. S., Gushchin A. L., Shul'pina L. S., Abramov P. A., Romashev N. F., Shul'pin G.B., ... . *New J. Chem.*, 2018, 42(19), 16200



# Синтез комплекса Re(I) с dpp-bian

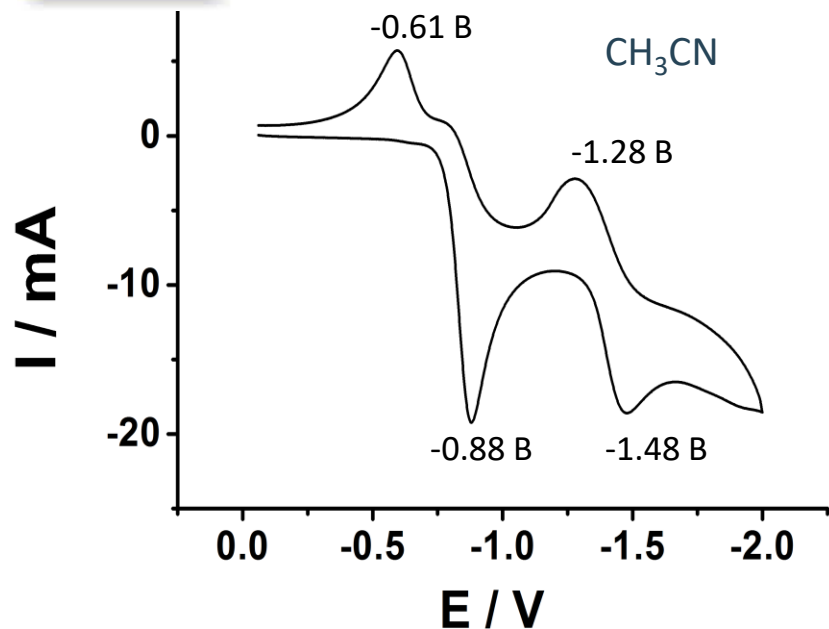


Выход 80%

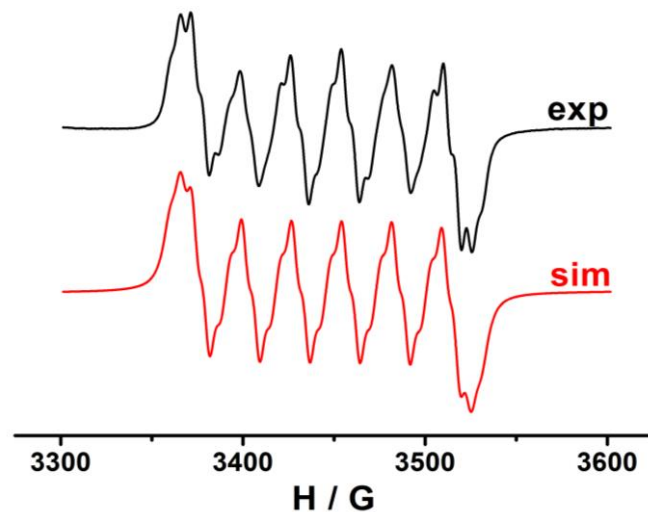




# Спектроэлектрохимические эксперименты

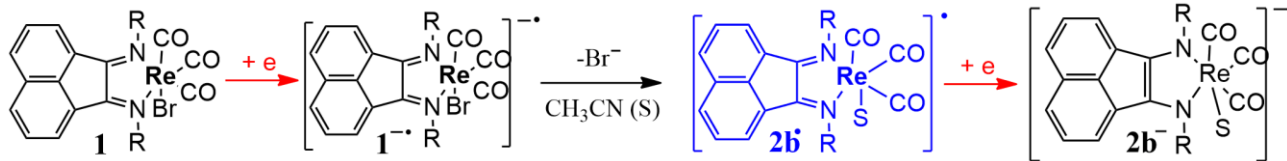


*in situ* ЭПР



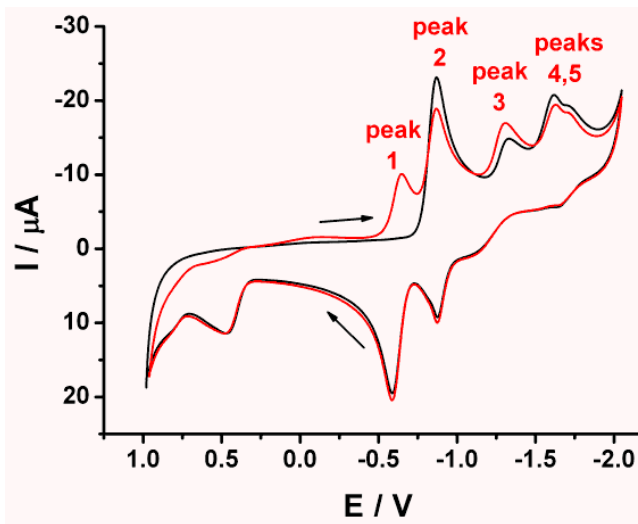
Спектр ЭПР комплекса, полученного восстановлением  $[(dpp-bian)Re(CO)_3Br]$  при  $-0.8\text{ V}$ ;  $g = 2.0052$ ,  $a(^{185,187}Re) = 27.5\text{ G}$ ,  $a(^{14}N1) = a(^{14}N2) = 6.0\text{ G}$ ,  $a(^{14}N, CH_3CN) = 3.2\text{ G}$

ЦВА комплекса  $[(dpp-bian)Re(CO)_3Br]$   
( $5 \times 10^{-3}\text{ M}$ ) в  $CH_3CN/0.1\text{ M } Bu_4NBF_4$  при  
скорости сканирования  $100\text{ mV/c}$

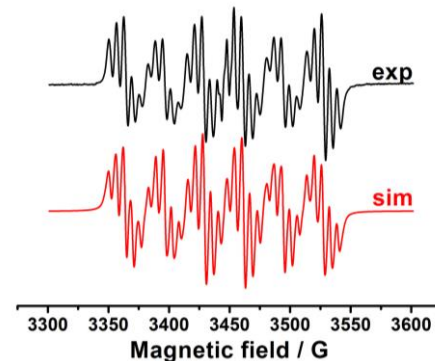
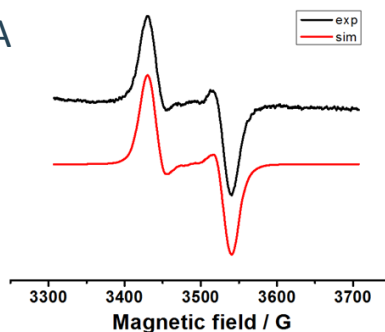




# Спектроэлектрохимические эксперименты

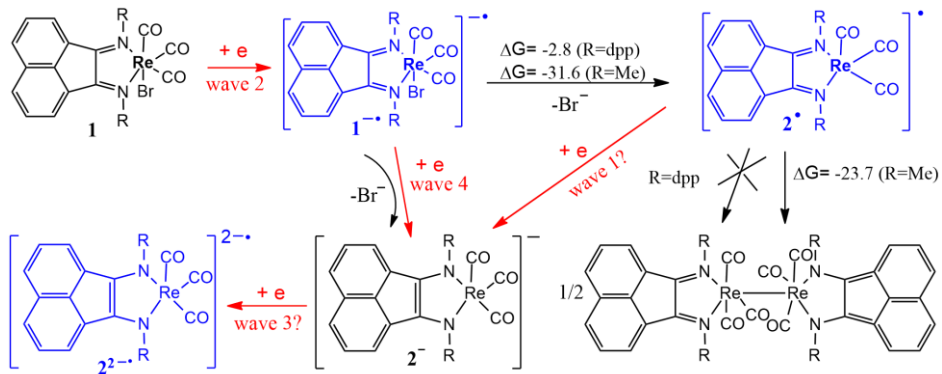


ДМФА



Спектры ЭПР комплексов, генерируемых восстановлением [(dpp-bian)Re(CO)<sub>3</sub>Br] при -0.8 В (слева) и -1.7 В (справа) в ДМФА

ЦВА комплекса [(dpp-bian)Re(CO)<sub>3</sub>Br] ( $5 \times 10^{-3}$  М) в ДМФА/0.1М Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> при скорости сканирования 100 мВ/с

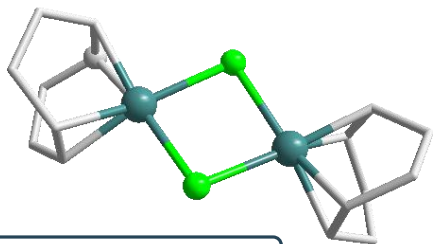




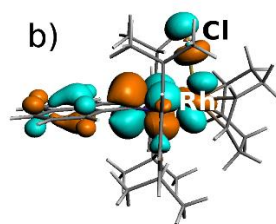
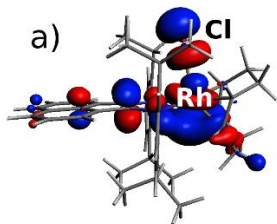
# Синтез $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{dpp-bian})(\text{COD})\text{Cl}]$



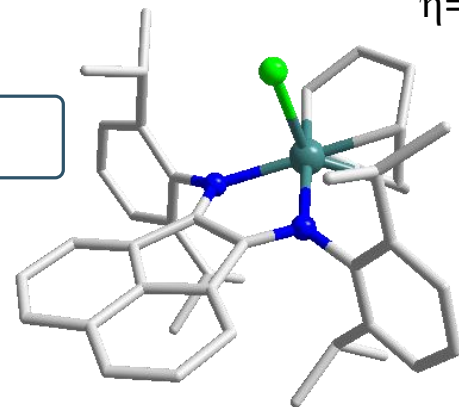
Giordano G., Crabtree R.H., *Inorg. Synth.* 1979, 19, 218



$L(\text{Rh}-\text{Cl}) = 2.4 \text{ \AA}$

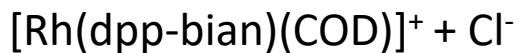


$L(\text{Rh}-\text{Cl}) = 2.58 \text{ \AA}$



$\eta=45\%$

Выигрыш в энергии  
5.2 кДж/моль





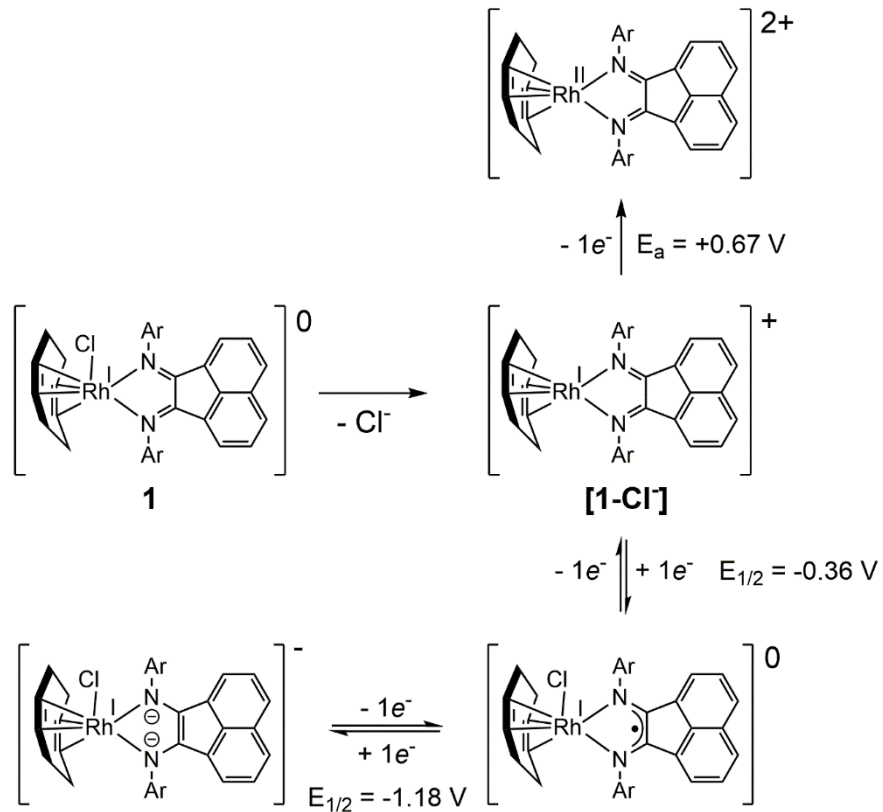
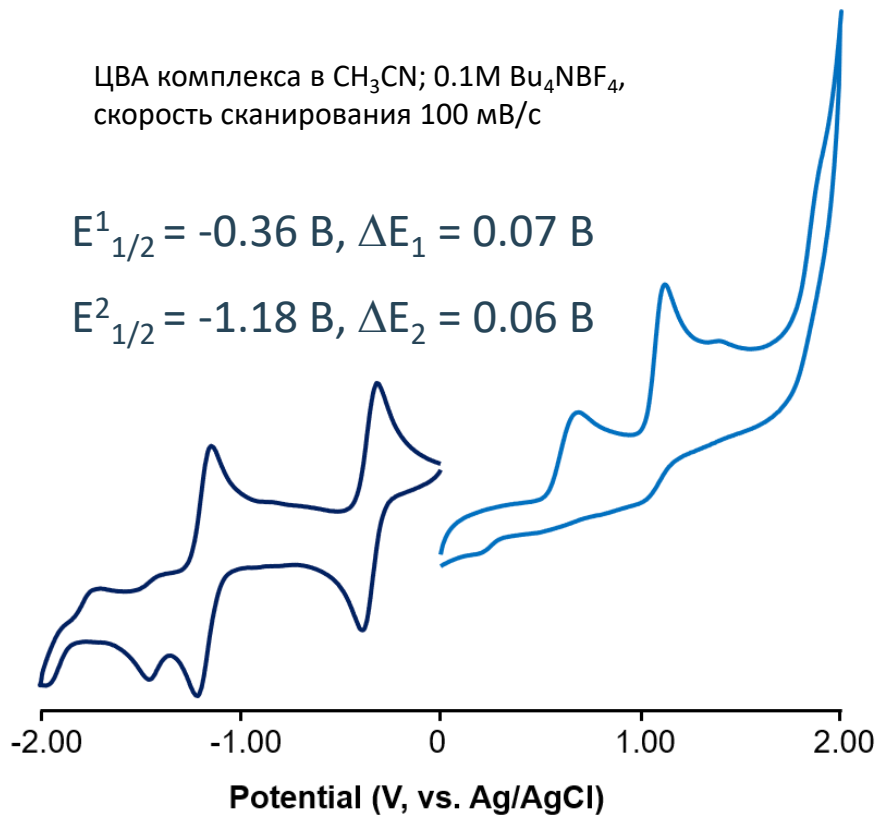


# Редокс-свойства

ЦВА комплекса в  $\text{CH}_3\text{CN}$ ;  $0.1\text{M Bu}_4\text{NBF}_4$ ,  
скорость сканирования  $100\text{ мВ/с}$

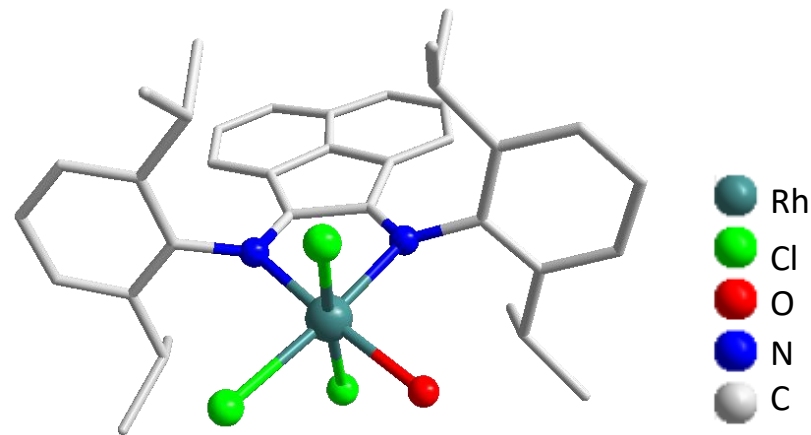
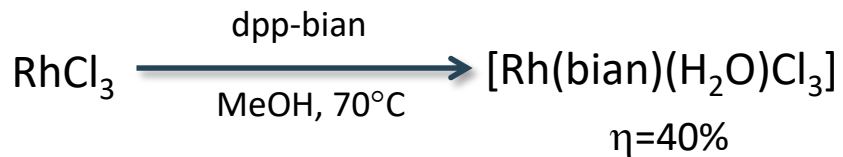
$$E_{1/2}^1 = -0.36\text{ В}, \Delta E_1 = 0.07\text{ В}$$

$$E_{1/2}^2 = -1.18\text{ В}, \Delta E_2 = 0.06\text{ В}$$





# Синтез $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dpp-bian})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$



	Rh-N	Rh-Cl <sub>1</sub>	Rh-Cl <sub>2</sub>	Rh-Cl <sub>3</sub>	C-C	C=N
$[\text{Rh}(\text{bian})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$	2.06	2.31	2.33	2.34	1.49	1.30



# Электрохимическое восстановление CO<sub>2</sub>

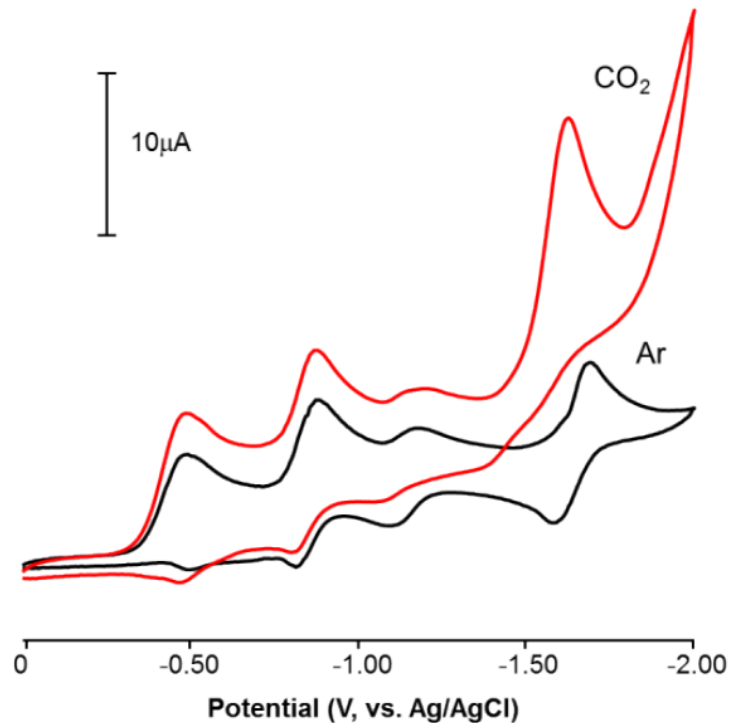
$$E_{c1} = -0.46 \text{ V}$$

$$E_{1/2}^2 = -0.83 \text{ V}, \Delta E_1 = 0.07 \text{ V}$$

$$E_{1/2}^3 = -1.63 \text{ V}, \Delta E_2 = 0.11 \text{ V}$$

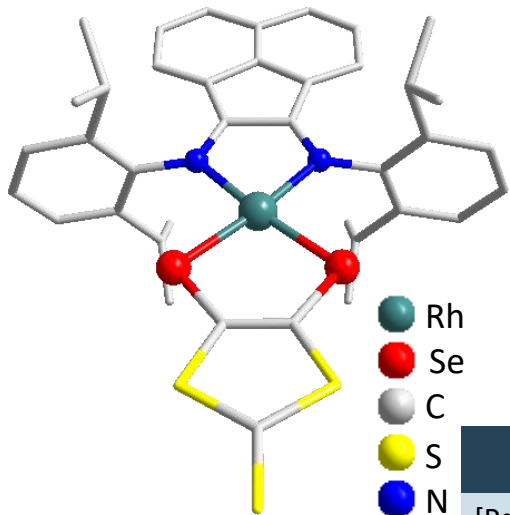
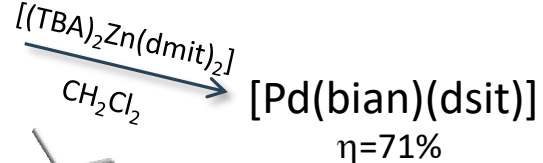
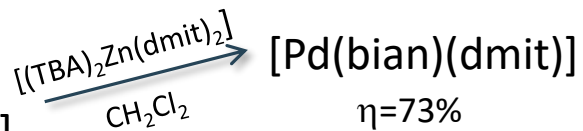
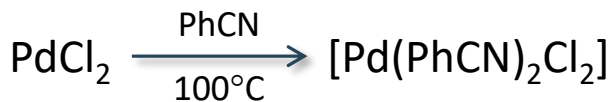


Восстановление CO<sub>2</sub> происходит при -1,62 В, что указывает на значительный каталитический эффект, поскольку восстановление CO<sub>2</sub> в CH<sub>3</sub>CN в отсутствие катализатора наблюдается только при -2,10 В

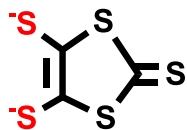




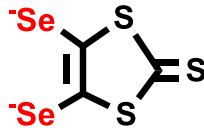
# Пуш-пульные комплексы палладия и платины



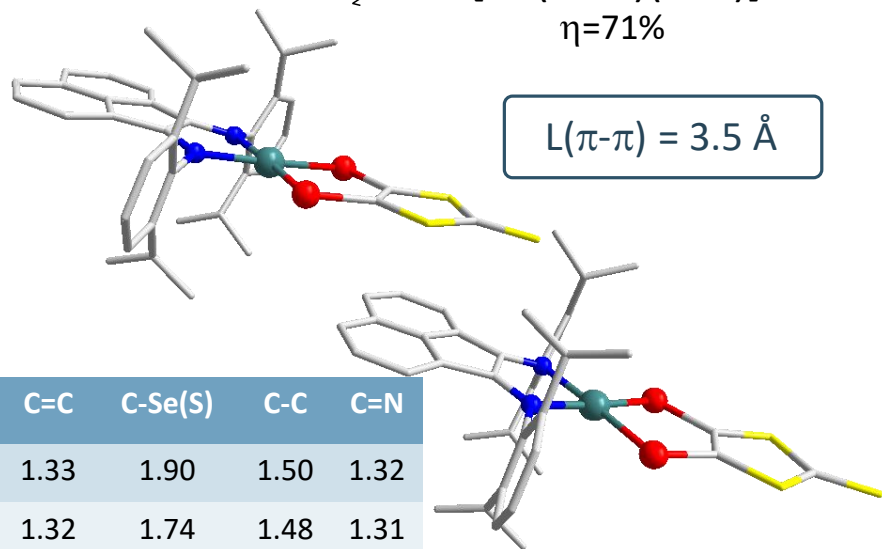
Rh  
Se  
C  
S  
N



dmit



dsit

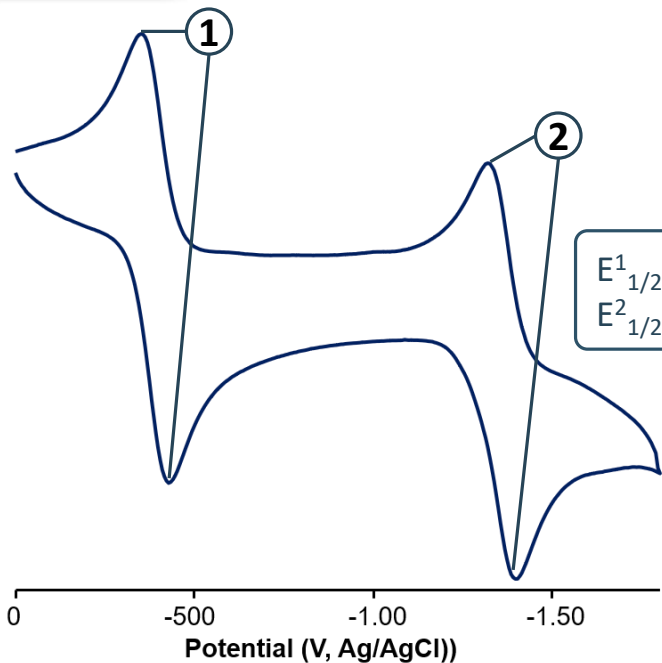


$L(\pi-\pi) = 3.5 \text{ \AA}$

	Pd-Se(S)	Pd-N	C=C	C-Se(S)	C-C	C=N
[Pd(bian)(dsit)]	2.36	2.09	1.33	1.90	1.50	1.32
[Pd(bian)(dmit)]	2.25	2.10	1.32	1.74	1.48	1.31

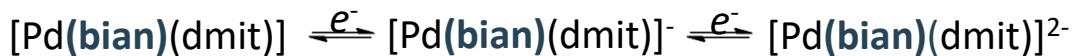


# Пуш-пульные комплексы палладия и платины

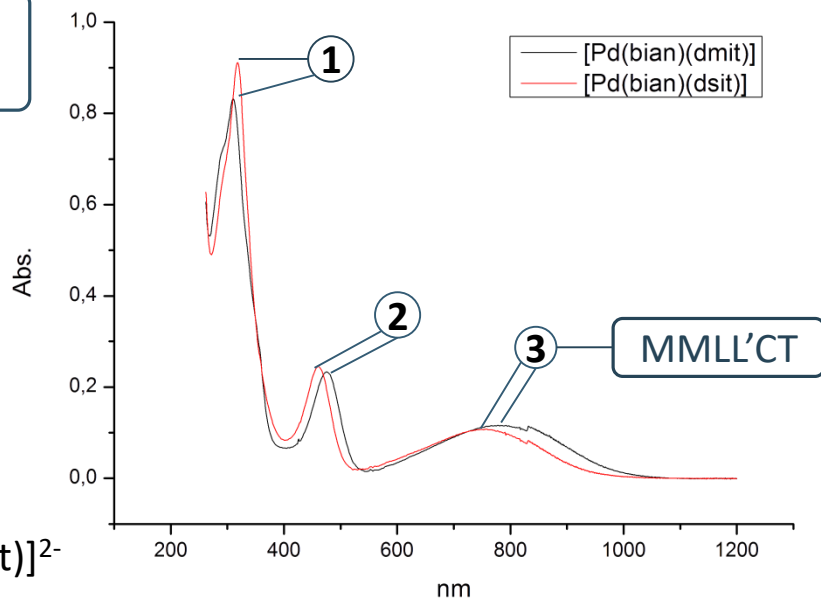


$E_{1/2}^1 = -0.40 \text{ V}, \Delta E_1 = 0.07 \text{ V}$   
 $E_{1/2}^2 = -1.37 \text{ V}, \Delta E_2 = 0.07 \text{ V}$

ЦВА [Pd(bian)(dmit)] в ДМФА, 0.1M TBAF<sub>6</sub>



ЭСП	$\lambda_1(\epsilon_1)$	$\lambda_2(\epsilon_2)$	$\lambda_3(\epsilon_3)$
[Pd(bian)(dmit)]	310 (4.2·10 <sup>4</sup> )	474 (1.2·10 <sup>4</sup> )	787 (5.8·10 <sup>3</sup> )
[Pd(bian)(dsit)]	318 (4.6·10 <sup>4</sup> )	461 (1.2·10 <sup>4</sup> )	756 (5.5·10 <sup>3</sup> )





## Заключение

---

- ❑ Продемонстрировано многообразие комплексных соединений ранних и поздних переходных металлов с редокс-активным аценафтен-1,2-дииминном
- ❑ Обнаружена способность полученных соединений к многоступенчатым процессам переноса электрона и образованию стабильных радикалов, что, несомненно, представляет интерес для фундаментальной науки и потенциальных практических приложений



## Публикации

---

- Fomenko I. S., Gushchin A. L., Shul'pina L. S., Ikonnikov N. S., Abramov P. A., Romashev N. F., Poryvaev A. S., Sheveleva A. A., Bogomyakov A. S., Shmelev N. Y., Fedin M. V., Shul'pin G.B., Sokolov M. N. ***New J. Chem.***, 2018, 42(19), 16200.
- Fomenko, I. S., Gushchin, A. L., Abramov, P. A., Sokolov M. N., Shul'pina, L. S., Ikonnikov N. S., Kuznetsov M. L., Pombeiro J. L., Kozlov Y. N., Shul'pin, G. B. ***Catalysts***, 2019, 9(3), 217.
- Abramov P. A., Dmitriev A. A., Kholin V. K., Gritsan N. P., Kadirov M. K., Gushchin A. L., Sokolov M. N. ***Electrochim. Acta***, 2018, 270, 526.

**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!**