

УДК 541.138.3: 541.49:546.94

Redox Properties of Heterometallic Osmium Cluster Compounds

**Galina V. Burmakina^{*a,b}, Vladimir P. Kirin^{c,d},
Vladimir A. Maksakov^{c,d} and Anatoly I. Rubaylo^{a,b,e}**

*^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
FRC "Krasnoyarsk Science Center SB RAS"
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

^bSiberian Federal University

79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia

*^cNikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS
3 Acad. Lavrentiev, Novosibirsk, 630090, Russia*

^dNovosibirsk State University

2 Pirogov, Novosibirsk, 630090, Russia

^eKrasnoyarsk Scientific Centre SB RAS

50 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia

Received 13.08.2016, received in revised form 09.10.2016, accepted 21.11.2016

The redox properties of heterometallic anionic $[\text{Os}_3\text{Fe}(\mu\text{-H})(\text{CO})_{13}]^-$, $[\text{Os}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}]^-$ and neutral $\text{Cp}^\text{MOs}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) clusters were studied by electrochemical methods at platinum, glassed carbon and dropping mercury electrodes in acetonitrile and dichloromethane solutions. It was established that redox transformations of these heterometallic clusters results in the elimination of M -containing ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) fragments and the formation of homometallic trinuclear osmium clusters, which undergoes further electrochemical reactions.*

Keywords: electrochemistry, redox properties, heterometallic clusters, osmium, iron, cobalt, rhodium, iridium.

DOI: 10.17516/1998-2836-2016-9-4-483-495.

© Siberian Federal University. All rights reserved

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

Редокс-свойства гетерометаллических кластерных соединений осмия

Г.В. Бурмакина^{а,б}, В.П. Кирин^{в,г},
В.А. Максаков^{в,г}, А.И. Рубайло^{а,б,д}

^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 неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Россия, 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3

^гНовосибирский государственный университет
Россия, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

^дФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50

Электрохимическими методами изучены редокс-свойства гетерометаллических четырехъядерных анионных $[\text{Os}_3\text{Fe}(\mu\text{-H})(\text{CO})_{13}]^-$, $[\text{Os}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}]^-$ и нейтральных $\text{Cr}^*\text{MOs}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) кластеров в ацетонитриле и дихлорметане на платиновом, стеклоуглеродном и ртутном капельном электродах. Показано, что в результате редокс-превращений всех изученных гетерометаллических кластеров происходит элиминирование M -содержащих ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) фрагментов и образование гомометаллических трехъядерных кластеров осмия, участвующих в дальнейших электрохимических реакциях.

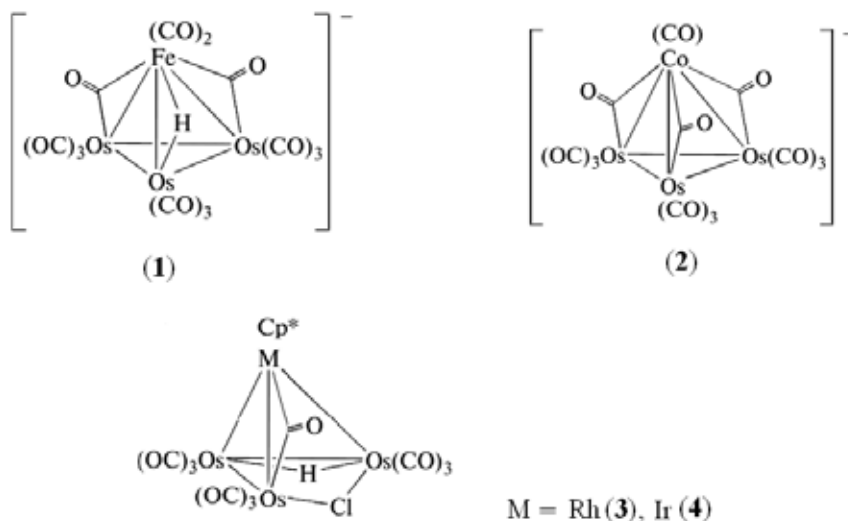
Ключевые слова: электрохимия, редокс-свойства, гетерометаллические кластеры, осмий, железо, кобальт, родий, иридий.

Введение

Растворимые в органических растворителях кластерные соединения переходных металлов являются перспективными объектами для гомогенного окислительно-восстановительного катализа и хорошими моделями для изучения аналогичных процессов, происходящих на гетерогенных катализаторах [1-12]. Благодаря наличию обобщенной системы электронов металлополиэдров сохраняются во многих химических и электрохимических реакциях с их участием [8, 13-15]. Способность кластеров давать серии обратимых одноэлектронных переходов без разрушения структуры металлоостова, как и другие свойства кластеров, зависят от их строения. Особый интерес представляют гетерометаллические комплексы и кластеры, потенциально более перспективные с точки зрения каталитических свойств, особенно в асимметрическом катализе, по сравнению с аналогичными гомометаллическими комплексами [7-11, 16-19]. Наличие в таких кластерах гетерометаллических металл-металл связей приводит к увеличению полярности молекул и повышению их каталитической активности.

Для исследования влияния строения, состава, природы атомов металлов и их лигандного окружения на редокс-свойства металлоорганических соединений, их превращений и устойчивости в редокс-реакциях широко используются современные электрохимические методы [20, 21]. Поэтому изучение электрохимического поведения кластерных соединений переходных металлов является важным и практически необходимым условием для прогнозирования их свойств и дальнейшего применения таких соединений [13, 14, 22-24]. Исследованию редокс-свойств гетерометаллических кластерных соединений осмия электрохимическими методами посвящён ряд публикаций, в том числе кластеров с металлоостовами Os_3Fe [25], Os_3Co_2 [26], MnOs_3 [27], Os_4Au_n ($n = 1-4$) [28, 29], Os_5Pd [30], Os_9Rh_3 [31], $\text{Os}_{18}\text{Pd}_3$ [32], $\text{Os}_{18}\text{Hg}_3$ [33]. Анализ опубликованных данных показывает, что в кластерах с одним гетероатомом, таких как $\text{CrMnOs}_3(\mu\text{-CH=CHPh})(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{11}$, при редокс-превращениях происходит отрыв фрагмента с гетерометаллом и образование гомометаллического трехъядерного кластера осмия [27]. Для кластеров с более высокой нуклеарностью наблюдаются серии обратимых одноэлектронных переходов [15, 31-34].

Цель настоящей работы – изучение редокс-свойств гетерометаллических четырёхъядерных анионных $[\text{Os}_3\text{Fe}(\mu\text{-H})(\text{CO})_{13}]^-$ (**1**), $[\text{Os}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}]^-$ (**2**) с противоионом dabcoH^+ (dabco – 1,4-диазабцикло[2.2.2]октан) и нейтральных $\text{Cp}^*\text{MOS}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})$ [$\text{M} = \text{Rh}$ (**3**), Ir (**4**)] кластеров электрохимическими методами в ацетонитриле и дихлорметане на платиновом, стеклоуглеродном (СУ) и ртутном капельном электродах (р.к.э.). Для установления схемы редокс-превращений кластеров **3**, **4** в этих же экспериментальных условиях изучен гомометаллический трехъядерный кластер $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_{10}$ (**5**). Структуры кластеров **1-4** установлены методом рентгеноструктурного анализа [35, 36]:



Экспериментальная часть

Кластерные соединения **1-4** [35], **5** [37] получены по опубликованным ранее методикам. Электрохимические измерения проводили в свежеприготовленных растворах кластеров в ацетонитриле или дихлорметане, очищенных по известным методикам [38], с добавлением 0.1 M Et_4NBF_4 в качестве фонового электролита, в атмосфере аргона при комнатной температуре. По-

лярограммы и циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали на потенциостате IPC-Pro с компьютерным и программным обеспечением (ООО НТФ «Вольта», СПб.). В качестве рабочих электродов использовали 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 диаметром 4 мм, в тефлоновых корпусах (10 мм)¹. Электродом сравнения служил полуэлемент Ag/0.1 М AgNO₃ в MeCN, соединенный с ячейкой электролитическим мостом, заполненным фоновым электролитом. 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 одноэлектронной волны хорошо изученного кластера Os₃(CO)₁₂ [39].

Регистрацию ИК-спектров проводили на ИК-Фурье-спектрометре Vector 22 м (фирмы Bruker) в области валентных колебаний СО-групп (1600 – 2200 см⁻¹) в кюветах КВг с толщиной слоя 0.646 мм. Кюветы предварительно продували аргоном.

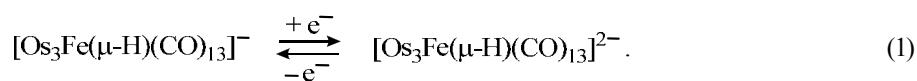
Результаты и их обсуждение

Результаты, полученные при сравнении ИК-спектров кластерных соединений **1-5**, зарегистрированных в дихлорметане и в ацетонитриле, до и после выдерживания кластеров в их растворах в течение 2 ч под аргоном, показывают, что ИК-спектры кластеров **1-5** в CH₂Cl₂ и MeCN практически идентичны (с учетом растворителя) и соответствуют ИК-спектрам кластеров **1-5** в CH₂Cl₂, приведенным в работах [35, 36]. Это свидетельствует о том, что при растворении кластеров **1-5** в этих растворителях не происходит каких-либо химических взаимодействий кластеров с растворителем или их распада с образованием ацетонитрильных производных до электрохимических превращений. Электрохимические характеристики кластерных соединений **1-5** в ацетонитриле приведены в таблице.

Анионный кластер [Os₃Fe(μ-H)(CO)₁₃]⁻ (**1**) восстанавливается на Pt-электроде в ацетонитриле в две стадии (табл., рис. 1а). Отношение предельных токов анодного и катодного пиков первой одноэлектронной стадии $I_{pa}/I_{pc} = 0.72$, $\Delta E = |E_{pa} - E_{pc}| = 94$ мВ (рис. 1а, пики А'₁, А₁), что соответствует квазиобратимому процессу переноса электрона [40].

В дихлорметане на Pt-электроде наблюдается одна волна восстановления кластера **1** при $E_{1/2} = -1.81$ В (рис. 1б), отношение предельных токов анодного и катодного пиков которой составляет $I_{pa}/I_{pc} = 0.89$, $\Delta E = |E_{pa} - E_{pc}| = 100$ мВ (рис. 1б, пики Б'₁, Б₁). На СУ-электроде в ацетонитриле отношение предельных токов анодного и катодного пиков одноэлектронной стадии восстановления кластера **1** (табл.) составляет $I_{pa}/I_{pc} = 0.74$, $\Delta E = |E_{pa} - E_{pc}| = 170$ мВ.

Таким образом, присоединение электрона к кластеру **1** протекает квазиобратимо и приводит к образованию дианиона:



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 кластерных соединений осмия (MeCN, 0.1 М Et₄NBF₄, 1 мМ, Ag/0.1 М AgNO₃ в MeCN)

Соединение	E _{1/2} , В (n)				
	Окисление		Восстановление		
	Pt	СУ	Pt	СУ	Р.к.э
[Os ₃ Fe(H)(CO) ₁₃] ⁻ (1)	0.01 (>1) 0.26 (<1)	0.02 (2)	-1.83 (1) -2.18 (<1)	-1.90 (1)	-1.91 (1) -2.33 (1) -2.68 (<1) -2.93 (<1)
[Os ₃ Co(CO) ₁₃] ⁻ (2)	0.07 (1) 0.27 (>1)	0.05 (1) 0.27 (1)	-1.87 (1)	-1.91 (1)	-1.96 (1) -2.35 (1) -2.68 (<1) -2.93 (<1)
Cp [*] RhOs ₃ (CO) ₁₀ (H)(Cl) (3)	0.26 (1) 0.52 (>1) 0.92 (<<1)	0.33 (2) 0.68 (1) 0.92 (<1)	-1.28 (<1) -1.45 (<1) -1.92 (1)	-1.26 (<1) -1.36 (>1) -2.00 (1)	-1.28 (1) -1.42 (1) -1.73 (1) -1.85 (<1) -2.00 (<1) -2.45 (<1) -2.68 (<1) -2.93 (<1)
Cp [*] IrOs ₃ (CO) ₁₀ (H)(Cl) (4)	0.32 (1) 0.52 (1) 0.62 (1) 0.92 (<1)	0.37 (2) 0.66 (1) 0.92 (<1)	-1.21 (1) -1.92 (1)	-1.20 (1) -1.72 (1)	-1.20 (1) -1.71 (1) -1.86 (<1) -2.00 (<1) -2.32 (<1) -2.70 (<1) -2.95 (<1)
(H)Os ₃ (Cl)(CO) ₁₀ (5)	0.62 (1) 0.92 (1)	0.68 (1) 0.92 (1)	-1.62 (1) -1.92 (1) -2.20 (<1)	-1.51 (1) -1.90 (1) -2.42 (<1)	-1.65 (1) -1.85 (1) -2.00 (<1) -2.43 (<1) -2.93 (<1)

Примечание. n – число электронов, участвующих в электрохимической стадии (знаки «>» и «<<» означают, что высота волны исследуемого соединения больше или меньше, чем высота одноэлектронной волны).

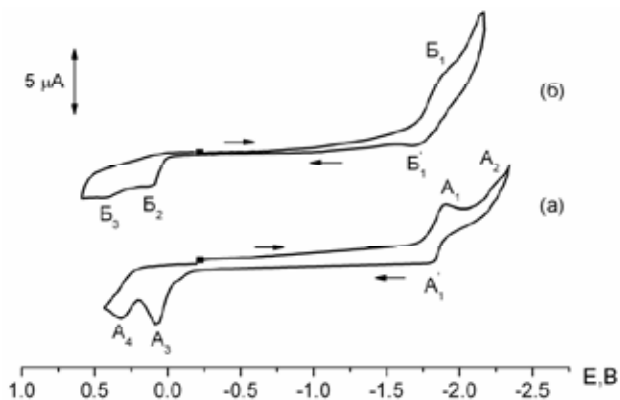


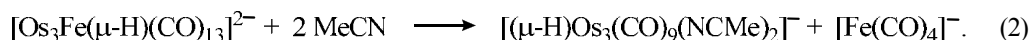
Рис. 1. Циклические вольтамперограмма [Os₃Fe(μ-H)(CO)₁₃]⁻ (1): а – в MeCN; б – в CH₂Cl₂ (Pt, 0.1 М Et₄NBF₄, Ag/0.1 М AgNO₃ в MeCN, C = 1 мМ, V = 25 мВ/с)

Однако, как видно из приведенных выше результатов и табличных данных, устойчивость образующегося в электрохимической реакции дианиона зависит как от природы растворителя, так и от материала рабочего электрода. Значения редокс-потенциалов кластера **1** в дихлорметане несколько смещены в анодную область по сравнению с ацетонитрилом, что согласуется с ранее полученными данными [41].

На полярограмме кластера **1** в ацетонитриле наблюдается две волны окисления (рис. 2А, Б) и несколько волн восстановления (табл.), первая и вторая – одноэлектронные (рис. 2В, Г).

Значение потенциала второй волны восстановления кластера **1** (табл., рис. 2Г) совпадает с $E_{1/2}$ одноэлектронного восстановления гомометаллического анионного кластера $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{11}]^-$ на р.к.э. ($E_{1/2} = -2.33$ В), изученного нами ранее в таких же экспериментальных условиях [27]. Следовательно, одноэлектронное восстановление кластера **1** приводит к образованию аниона гомометаллического трехъядерного кластера осмия, восстанавливающегося на второй стадии.

Полученные результаты, а также их сравнение с электрохимическим поведением ранее изученного нами кластера $\text{CpMnOs}_3(\mu\text{-CH=CHPh})(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{11}$ [27] позволяют сделать вывод о том, что образующийся на первой стадии восстановления кластера **1** дианион распадается на анион гомометаллического трехъядерного кластера осмия и анион $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^-$:



Известно, что образующиеся координационно-ненасыщенные соединения осмия в ацетонитриле дают ацетонитрильные производные, которые часто используются как прекурсоры в синтезе новых гомо- и гетерометаллических кластеров [42].

На второй электрохимической стадии восстанавливается гомометаллический анионный кластер $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{NCMe})_2]^-$:

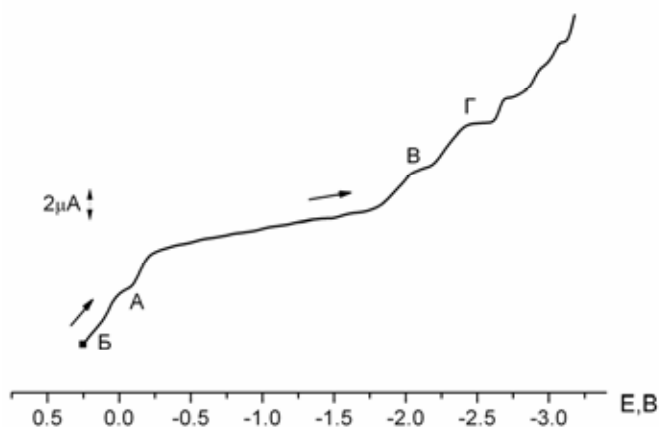
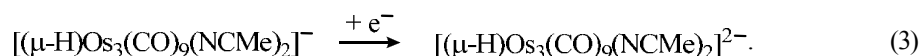


Рис. 2. Полярограмма $[\text{Os}_3\text{Fe}(\mu\text{-H})(\text{CO})_{13}]^{2-}$ (**1**) (р.к.э., MeCN, 0.1 М Et_4NBF_4 , Ag/0.1 М AgNO_3 в MeCN, $C = 1$ mM, $V = 25$ мВ/с)

Таким образом, восстановление кластера $[\text{Os}_3\text{Fe}(\mu\text{-H})(\text{CO})_{13}]^-$ (**1**) на р.к.э и Pt-электроре протекает по ECE-механизму: за электрохимической стадией (E) квазиобратимого одноэлектронного восстановления кластера **1** до дианиона (схема 1) следует химическая стадия (C) его распада с элиминированием аниона $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^-$ и образованием гомометаллического кластера $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{NCMe})_2]^-$ (схема 2), который далее восстанавливается (E) до дианиона (схема 3).

Окисление кластера **1** на Pt-электроре в ацетонитриле протекает в две необратимые стадии (табл., рис. 1а). Две волны окисления **1** наблюдаются и в дихлорметане (рис. 1б).

Анионный кластер $[\text{Os}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}]^-$ (**2**) восстанавливается на Pt-электроре в ацетонитриле и дихлорметане в одну, а окисляется в две стадии (табл., рис. 3). Отношение предельных токов анодного и катодного пиков одноэлектронной стадии восстановления в ацетонитриле $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} = 0.65$, $\Delta E = |E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}| = 142$ мВ (рис. 3а, пики A'_3, A_3), в дихлорметане $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} = 0.77$, $\Delta E = |E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}| = 180$ мВ (рис. 3а, пики B'_3, B_3), что соответствует квазиобратимому процессу переноса электрона [40]. Волны окисления кластера **2** в ацетонитриле и дихлорметане необратимы (рис. 3).

Значения $E_{1/2}$ восстановления кластера **2** немного смещены в катодную, а окисления – в анодную область потенциалов по сравнению с редокс-потенциалами кластера **1** (табл.), в то же время формы ЦВА кластеров **1** и **2**, как видно на рис. 1 и 3, значительно отличаются, особенно окисление.

На полярограмме кластера **2** в ацетонитриле наблюдается несколько волн восстановления (табл.). Значение потенциала второй одноэлектронной стадии восстановления **2** (табл.) близко к $E_{1/2}$ восстановления $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{11}]^-$ на р.к.э. ($E_{1/2} = -2.33$ В), но несколько смещено в катодную область потенциалов ($E_{1/2} = -2.35$ В). Такое поведение свидетельствует об образовании после одноэлектронного восстановления **2** аниона гомометаллического трехъядерного кластера осмия, незначительное смещение значения $E_{1/2}$ которого по сравнению с потенциа-

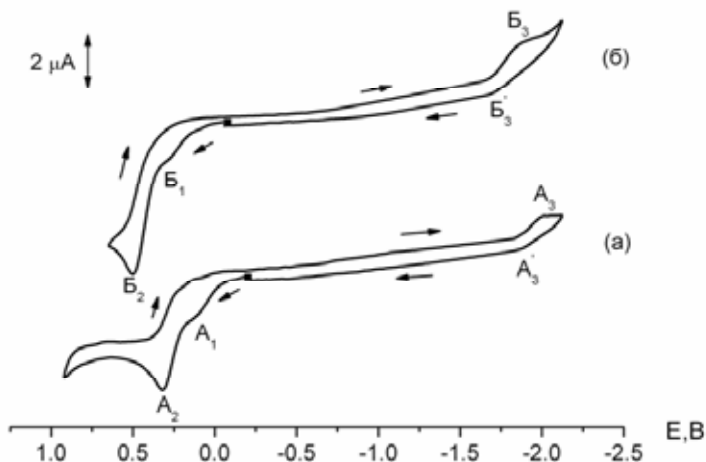
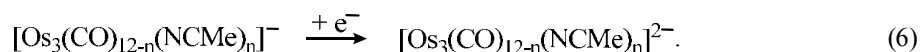
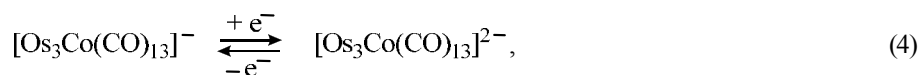


Рис. 3. Циклические вольтамперограмма $[\text{Os}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}]^-$ (**2**): а – в MeCN; б – в CH_2Cl_2 (Pt, MeCN, 0.1 М Et_4NBF_4 , Ag/0.1 М AgNO_3 в MeCN, С = 1 мМ, V = 25 мВ/с)

лом восстановления $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{11}]^-$ обусловлено отсутствием в нем мостикового гидридного лиганда. Известно, что восстановление кластеров с $(\mu\text{-H})$ -лигандом протекает при более положительных значениях потенциалов, чем аналогичных кластеров, не содержащих мостиковый гидридный лиганд [39].

Таким образом, можно предположить, что квазиобратимое одноэлектронное восстановление гетерометаллического анионного кластера **2** также приводит к образованию дианиона, распадающегося на анион $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ и анион гомометаллического трехъядерного кластера осмия, который далее восстанавливается на второй электрохимической стадии. Следовательно, восстановление кластера **2** протекает по схемам, аналогичным восстановлению **1** (схемы 1-3), соответствующим ECE-механизму:



Восстановление и окисление нейтральных гетерометаллических кластеров $\text{Cr}^*\text{MOs}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})$ [Rh (**3**), Ir (**4**)] на Pt-, Cu- и р.к.э.-электродах в ацетонитриле протекает в несколько стадий (табл.). Как видно из таблицы, значения $E_{1/2}$ восстановления и окисления нейтральных кластеров **3** и **4**, как и следовало ожидать, смещены в анодную область по сравнению с редокс-потенциалами анионных кластеров **1** и **2**. Замена атома родия в кластере **3** на атом иридия приводит к смещению значений редокс-потенциалов кластера **4** в анодную область. На р.к.э. наблюдается еще большее количество волн восстановления кластеров **3** и **4** по сравнению с **1** и **2**, свидетельствующих об образовании многокомпонентной смеси продуктов их восстановления.

На рис. 4а приведена циклическая вольтамперограмма кластера **3** на Pt-электроде. Как видно из рисунка 4а, высоты первых двух волн восстановления кластера **3** при $E_{1/2} = -1.28, -1.45$ В (пики A_1, A_2) в сумме соответствуют высоте одноэлектронной волны. Такое электрохимическое поведение свидетельствует о наличии изомеров [43] в исходном растворе кластера **3**. Полученные результаты согласуются с данными ЯМР-спектроскопии, согласно которым кластер **3** в растворах существует в виде смеси изомеров [35].

Совпадение значений потенциалов третьей волны восстановления кластера **3** и второй кластера **4** на Pt-электроде (табл.) свидетельствует о том, что одноэлектронное восстановление этих кластеров приводит к одному продукту, вероятно, к аниону гомометаллического трехъядерного кластера осмия $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_{10}]^-$. Для подтверждения этого предположения изучены электрохимические свойства кластера $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_{10}$ (**5**).

Установлено, что кластер **5** окисляется на Pt-электроде в две, а восстанавливается в три стадии (табл., рис. 4б), причем первая и вторая одноэлектронные стадии восстановления квазиобратимы (отношение предельных токов анодного и катодного пиков первой волны $I_{pa}/I_{pc} = 0.78$, $\Delta E = |E_{pa} - E_{pc}| = 252$ мВ, второй $I_{pa}/I_{pc} = 0.87$, $\Delta E = |E_{pa} - E_{pc}| = 250$ мВ (рис. 4а, пики B_1, B'_1, B_2, B'_2):

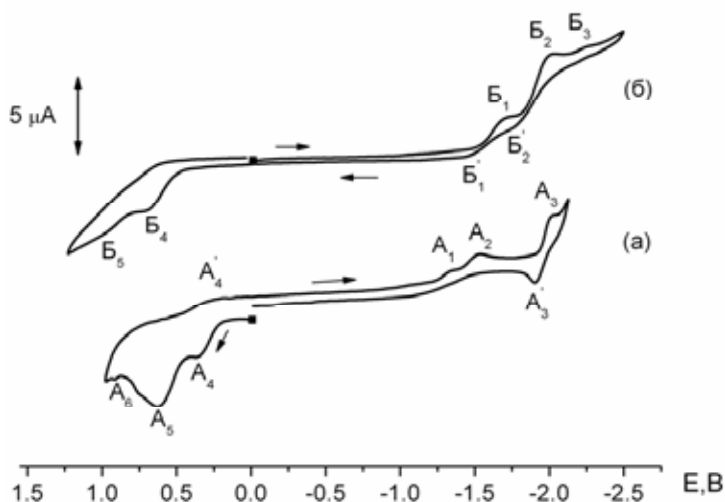
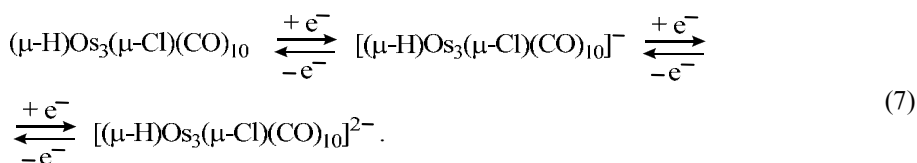
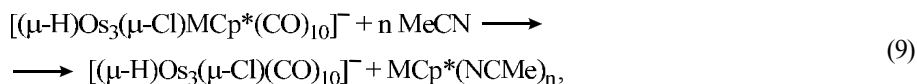
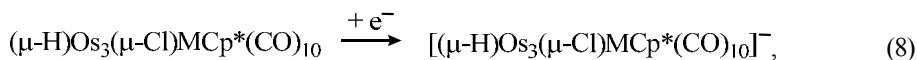


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы: а – $\text{Cp}^*\text{RhOs}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})$ (**3**); б – $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_{10}$ (**5**) (Pt, MeCN, 0.1 M Et_4NBF_4 , Ag/0.1 M AgNO_3 в MeCN, C = 1 mM, V = 25 мВ/с)

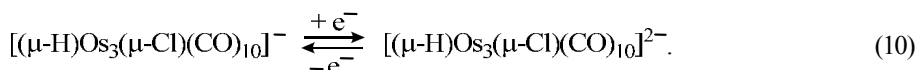


Сравнение значений потенциалов восстановления кластеров **3**, **4** и **5** на Pt-электроре (табл.) показывает, что величина $E_{1/2}$ третьей волны кластера **3** (рис. 4а, пик A_3) и второй кластера **4** (-1.92 В) совпадают с $E_{1/2}$ второй волны восстановления кластера **5** (рис. 4б, пик B_2). На р.к.э. значения $E_{1/2}$ четвертой и пятой волн восстановления кластера **3**, третьей и четвертой кластера **4** (-1.85, -2.00 В) практически совпадают с потенциалами второй и третьей волн восстановления кластера **5** (табл.). Следовательно, одноэлектронное восстановление кластеров **3** и **4** приводит к образованию аниона кластера **5**, восстанавливающегося далее при более отрицательных значениях потенциалов.

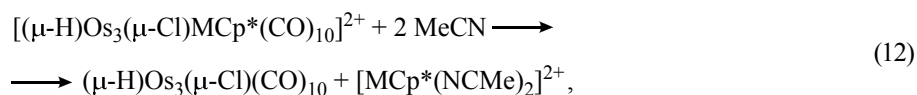
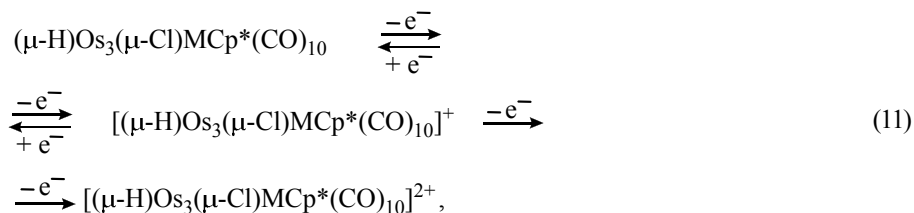
Таким образом, присоединение электрона к кластерам **3** и **4** приводит к образованию анионов, распадающихся на М-содержащие фрагменты (M = Rh, Ir) и анион гомометаллического кластера **5**, который далее (квазиобратимо, $I_{pa}/I_{pc} = 0.75$, $\Delta E = |E_{pa} - E_{pc}| = 80$ мВ, рис. 4а, пики A'_3 , A_3) восстанавливается до дианиона. Полученные результаты свидетельствуют о том, что электрохимическое восстановление кластеров **3** и **4** протекает по ЕСЕ-механизму:



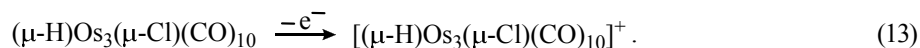
где n = 1, 2; M = Rh, Ir



Первая одноэлектронная стадия окисления кластеров **3** и **4** согласно расчетам (отношение предельных токов катодного и анодного пиков $I_{pc}/I_{pa} = 0.51$, $\Delta E = |E_{pc} - E_{pa}| = 169$ мВ, рис. 4а, пики A'_4, A_4) является квазиобратимой. Значения потенциалов второй и третьей волн окисления кластеров **3** (рис. 4а, пики A_5, A_6) (высота второй волны больше, чем одноэлектронная) и третьей и четвертой волн кластера **4** на Pt ($E_{1/2} = 0.62$ и 0.92 В) и СУ (табл.) близки к $E_{1/2}$ окисления нейтрального $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_{10}$ (**5**) (рис. 4б, пики B_4, B_5). Такое электрохимическое поведение свидетельствует о том, что последовательное двухэлектронное окисление гетерометаллических кластеров **3** и **4** приводит к отрыву М-содержащих фрагментов ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) и образованию нейтрального гомометаллического кластера **5**, окисляющегося на третьей электрохимической стадии до катиона. Следовательно, окисление кластеров **3** и **4** на Pt- и СУ- электродах протекает по ЕЕСЕ-механизму:



где $M = \text{Rh}, \text{Ir}$



Таким образом, электрохимическое изучение гетерометаллических четырехъядерных кластерных соединений с металлоостовом Os_3M ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) показывает, что в результате редокс-превращений всех изученных в данной работе Os_3M тетраэдрических кластеров (как анионов, так и нейтральных) происходит элиминирование М-содержащих фрагментов и образование гомометаллических трехъядерных кластеров осмия, участвующих в дальнейших электрохимических реакциях.

Список литературы

1. Gonzalez-Moraga G. Cluster Chemistry: Introduction to the chemistry of transition metal and main group element molecular clusters. Wiley-VCH: New York, 1993.
2. Rosenberg, Laine R. Concepts and models for characterizing homogeneous reactions catalyzed by transition metal cluster complexes. In catalysis by di- and polynuclear metal cluster complexes Eds. Adams R.D., Cotton F.A., Wiley-VCH: New York, 1998. Ch. 1, P. 1.
3. Gates B.C. Supported metal clusters: synthesis, structure, and catalysis. *Chem. Rev.* 1995. Vol. 95(3), P. 511-522.
4. Dossi C, Fusi A., Grilli E., Psaro R., Ugo R., Zanoni R. A molecular approach to heterogeneous catalysis: Part 2. 1-butene isomerization catalyzed by silica-anchored osmium carbonyls. *J. Catal.* 1990. Vol. 123(1), P. 181-194.

5. Buchwalter P., Rosé J., Braunstein P. Multimetallic Catalysis Based on Heterometallic Complexes and Clusters. *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115, P. 28-126.
6. Braunstein P., Rose J. Heterometallic Cluster for heterogeneous catalysis. In catalysis by di- and polynuclear metal cluster complexes. Eds. Adams R.D., Cotton F.A., Wiley-VCH: New York, 1998. Ch. 13, P. 443.
7. Toshima N., Yonezawa T. Bimetallic nanoparticles – novel materials for chemical and physical applications. *New J. Chem.* 1998. Vol. 22, P.1179-1201.
8. Zanello P., Fabrizi de Biani. Bimetallic effects on the redox activity of transition-metal carbonyl clusters. In Metal clusters in chemistry. Eds. Braunstein P., Oro L.A., Raithby P.R., Wiley-VCH: New York, 1999. Vol. 2, P. 1104-1136.
9. Thomas J.M., Johnson B.F.G., Raja R., Sankar G., Midgley P.A. High-performance nanocatalysts for single-step hydrogenations. *Acc. Chem. Res.* 2003. Vol.36, P. 20-30.
10. Adams R. D., Captan B. Bimetallic cluster complexes: synthesis, structures and applications to catalysis. *J. Organomet. Chem.* 2004. Vol. 689(24), P. 4521-4529.
11. Adams R. D., Captan B. Hydrogen activation by unsaturated mixed-metal cluster complexes: new directions. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2008. Vol.47(2), P. 252-2573.
12. Tanaka S., Tsurugi H., Mashima K. Supramolecular assemblies of multi-nuclear transition metal complexes: Synthesis and redox properties. *Coord. Chem. Rev.* 2014. Vol. 265, P. 38-51.
13. Lemoine P. Electrochemistry of transition metal clusters. *Coord. Chem. Rev.* 1982. Vol. 47, P. 56-88.
14. Drake S.R. Electrochemical studies on iron, ruthenium and osmium carbonyl clusters. *Polyhedron.* 1990. Vol. 9(4), P. 455-474.
15. Rossi F. and Zanello P. Electron reservoir activity of high-nuclearity transition metal carbonyl clusters. *Portugaliae Electrochimica Acta.* 2011. Vol. 29, P. 309-327.
16. Adams R. D., Barnard T. S. Catalytic hydrosilylation of diarylalkynes by layer-segregated platinum-ruthenium cluster complexes $\text{Pt}_3\text{Ru}_6(\text{CO})_{20}(\mu_3\text{-RC}_2\text{R})(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-H})$. *Organometallics.* 1998. Vol. 17(12), P. 2567-2573.
17. Adams R. D., Barnard T. S. Does a metal to metal “ligand” effect influence the catalytic activity of bimetallic cluster complexes? Synthesis and catalytic activity of $\text{Pt}_3\text{Ru}_6(\text{CO})_{19}(\text{SMe}_2)(\mu_3\text{-PhC}_2\text{Ph})(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-H})$. *Organometallics.* 1998. Vol. 17(13), P. 2885-2890.
18. Adams R. D. Metal segregation in bimetallic clusters and its possible role in synergism and bifunctional catalysis. *J. Organomet. Chem.* 2000. Vol. 600, P. 1-6.
19. Adams R. D., Captan B., Zhu L. Facile activation of hydrogen by unsaturated platinum-osmium cluster. *J. Organomet. Chem.* 2008. Vol. 693, P. 819.
20. Geiger W. E. Organometallic electrochemistry: origins, development and future. *Organometallics.* 2007. Vol. 26 (24), P. 5738–5765.
21. Geiger W. E. Reflections on future directions in organometallic electrochemistry. *Organometallics.* 2011 Vol. 30 (1), P. 28–31.
22. Lemoine P. Progress in cluster electrochemistry. *Coord. Chem. Rev.* 1988. Vol. 83, P. 169-197.
23. Zanello P. Electrochemistry of metal-sulfur clusters: stereochemical consequences of thermodynamically characterized redox changes. Part II. Heterometal clusters. *Coord. Chem. Rev.* 1988. Vol. 87, P. 1.

24. Geiger W.E.. *Prog. Inorg. Chem.* 1985. Vol. 33, P. 275-352.
25. Alonso B., Alvarez-Toledano C. A., Delgado E., Hernandez E., Garcia-Orozco I., Toscano R. A. Triosmium compounds containing the oxametallacycle $[\text{Os}(\text{CO})_3\{\text{C}(\text{R})=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{H})\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5\}]$ moiety. Synthesis and electrochemical studies. *J. Organomet. Chem.* 2007. Vol. 692, P. 5117-5124.
26. Moreno C., Marcos M.-L., Macazaga M.-J., et al. Synthesis, characterization, and redox behavior of mixed 1,3-diyne dicobalt/triosmium and dicobalt/triruthenium carbonyl clusters. *Organometallics.* 2007. Vol. 26(21), P. 5199-5208.
27. Бурмакина Г.В., Иогансон А.А., Антонова А.Б., Павленко Н.И., Рубайло А.И. Окислительно-восстановительные свойства трехъядерных карбонилгидридных кластеров осмия с непердельными лигандами. *Журн. общей химии.* 2004. Т. 74(6), С. 881-887. [Burmakina G. V., Ioganson A. A., Antonova A. B., Pavlenko N. I., Rubailo A. I. Redox Properties of Trinuclear Osmium Carbonylhydride Clusters with Unsaturated Ligands. *Russian Journal of General Chemistry.* 2004. Vol. 74(6), P. 811-817. (In Russ.)]
28. Li Y., Pan W.-X., Wong W.-T. The X-ray structure, electrochemistry and catalytic reactivity of $\text{Os}_4\text{Au}(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)$ towards the oxidative carbonylation of aniline. *J. Clust. Sci.* 2002. Vol. 13(2), P. 223-233.
29. Li Y., Wong W.-T. Syntheses, reactivity studies and the catalytic properties of a series of tetraosmium gold mixed-metal clusters. *Eur. J. Inorg.Chem.* 2003, P. 2651-2662.
30. Hui J.W.S., Wong W-T. Synthesis, characterisation, electrochemistry and reactivity of osmium–palladium carbonyl complexes containing 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene (dppf); molecular structures of $[\text{Os}_5\text{PdC}(\text{CO})_{14}(\mu\text{-dppf})]$, $[\text{OsPd}(\mu\text{-I})_2\text{I}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-dppf})_2]$ and $[\{\text{Os}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\}_2(\mu\text{-dppf})]$. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1997. Vol. 14, P. 2445-2450.
31. Lau J. Po-K., Gu Y.-J., Wong W.-T. High-yield synthesis of a new layered high-nuclearity carbonyl osmium-rhodium cluster complex – synthesis, structural characterization, and electrochemistry of $[\text{PPN}][\text{Os}_9\text{Rh}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{26}]$. *Eur. J. Inorg.Chem.* 2007, P. 3011-3014.
32. Yung Ka-Fu, Wong W.-T. $[\{\text{N}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{Os}_{18}\text{Pd}_3(\mu_6\text{-C})_2(\text{CO})_{42}\}]$: An osmium-palladium mixed-metal high-nuclearity carbonyl cluster *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. Vol.42(5), P. 553-555.
33. Gade L.H., Johnson B.F.G., Lewis J., Conole G., McPartlin M. Redox-chemical core manipulation of $[\text{Os}_{18}\text{Hg}_3\text{C}_2(\text{CO})_{42}]^{2-}$; synthesis and crystal structure of the cluster $[\text{Os}_{18}\text{Hg}_2\text{C}_2(\text{CO})_{42}]^{4-}$. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1992, P. 3249-3254.
34. Zanello P., Unusual structures and physical properties in organometallic chemistry, John Wiley & Sons Ltd, 2002, P. 2-45.
35. Кири́н В. П., Афонин М. Ю., Вировец А. В., Максаков В. А. Карбонилат-анион $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{L}]^-$ как прекурсор в синтезе гетерометаллических Os_3M кластеров. *Коорд. химия.* 2012. Т. 38(2), С. 1–7. [Kirin V. P., Afonin M. Yu., Virovets A. V., Maksakov V. A. Carbonylate anion $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{L}]^-$ as a precursor in the synthesis of heterometallic Os_3M clusters. *Russian Journal of Coordination Chemistry* 2012. Vol. 38(4), P. 273-278. (In Russ.)]
36. Lee Y.-B., Wong W.-T. Iridium insertion to triosmium cluster containing unsaturated Os–Os bonds. *J. Cluster Sci.* 2008. Vol. 19(1). P. 133-145.
37. Deeming A.J., Hasso S. Addition reactions of a polynuclear osmium hydrido compound leading to associative carbonyl substitution and catalytic alkene isomerisation. *J. Organometal. Chem.* 1976. Vol. 114(27), P. 313-324.

38. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Иностран. лит., 1958. 519 с. [Weissberger A., Proskauer E.S., Riddick J.A., Toops E.E. Organic solvents. Physical properties and methods of purification. New York: Interscience publishers, 1955.]

39. Бурмакина Г.В., Губин С.П., Максаков В.А., Трухачева В.А. Электрохимическое изучение трехъядерных кластеров осмия, содержащих реберно-координированные лиганды. *Коорд. химия*. 1990. Т. 16(10), С. 1393-1399. [Burmakina G.V., Gubin S.P., Maksakov V.A., Trukhacheva V.A. Electrochemical study of trinuclear osmium clusters containing an edge-coordinated ligands. *Soviet Journal of Coordination Chemistry*. 1990. Vol. 16(10), P. 1393-1399.]

40. A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical methods, fundamentals and applications, Wiley, New York, 2001.

41. Бурмакина Г.В., Павленко Н.И., Рубайло А.И. Влияние растворителей на устойчивость продуктов электрохимических реакций карбонильных кластерных соединений железа, рутения и осмия. *Журн. неорган. химии*. 2012. Т.57(8), С. 1234-1237. [Burmakina G. V., Pavlenko N. I., Rubailo A. I. The Effect of Solvents on the Stability of the Products of Electrochemical Reactions of Iron, Ruthenium, and Osmium Carbonyl Cluster Compounds. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 2012. Vol. 57(8), P. 1154–1157. (In Russ.)]

42. Bran F.G., Lewis J., Pippard D.A. The preparation, characterization and some reaction of $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{NCMe})]$. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981. Vol. 2, P. 407-412.

43. Osella D., Pospisil L. and Fiedler J. Electrochemical evidence of the reorientation of alkynes on trimetallic clusters during a two-electron reduction. *Organometallics*. 1993. Vol. 12(8), P. 3140-3144.