

Редокс-свойства гетерометаллических кластерных соединений осмия

Г.В. Бурмакина^{а,б*1}, В. П. Кирин^{в,г},
В.А. Максаков^{в,г}, А.И. Рубайло^{а,б,с}

^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, д. 2.

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

Электрохимическими методами изучены редокс-свойства гетерометаллических четырехъядерных анионных $[Os_3Fe(\mu-H)(CO)_{13}]^-$, $[Os_3Co(CO)_{13}]^-$ и нейтральных $Sr^*MOs_3(CO)_{10}(\mu-H)(\mu-Cl)$ ($M = Rh, Ir$) кластеров в ацетонитриле и дихлорметане на платиновом, стеклоуглеродном и ртутном капельном электродах. Показано, что в результате электрохимических превращений всех изученных гетерометаллических кластеров происходит элиминирование M-содержащих ($M = Fe, Co, Rh, Ir$) фрагментов и образование гомометаллических трехъядерных кластеров осмия.

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

Введение

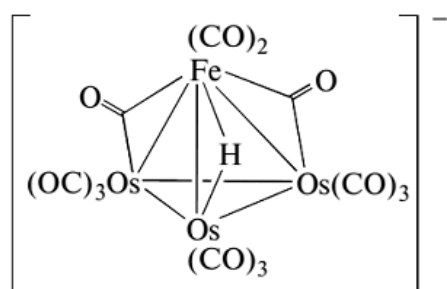
Растворимые в органических растворителях кластерные соединения переходных металлов являются перспективными объектами для гомогенного окислительно-восстановительного катализа и хорошими моделями для изучения аналогичных

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

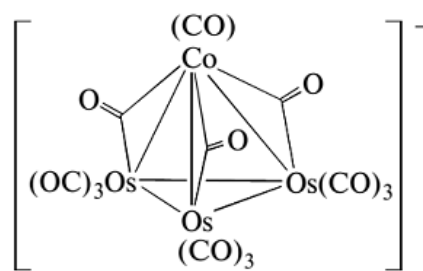
процессов, происходящих на гетерогенных катализаторах [1-12]. Благодаря наличию обобщенной системы электронов металлополиэдры сохраняются во многих химических и электрохимических реакциях с их участием [8, 13-15]. Способность кластеров давать серии обратимых одноэлектронных переходов без разрушения структуры 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 устойчивость 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]. Электрохимии гетерометаллических кластерных соединений осмия посвящён ряд публикаций, в том числе исследованию кластеров с металлоостовами Os₃Fe [25], Os₃Co₂ [26], MnOs₃ [27], Os₄Au_n (n = 1-4) [28, 29], Os₅Pd [30], Os₉Rh₃ [31], Os₁₈Pd₃ [32], Os₁₈Hg₃ [33]. Анализ опубликованных данных показывает, что в кластерах с одним гетероатомом, таких как CrMnOs₃(μ-CH=CHPh)(μ-H)(μ-CO)(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].

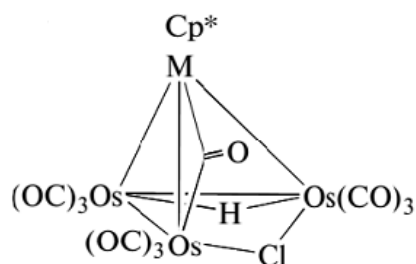
Целью настоящей работы является электрохимическое изучение гетерометаллических четырёхъядерных анионных [Os₃Fe(μ-H)(CO)₁₃]⁻ (**1**), [Os₃Co(CO)₁₃]⁻ (**2**) с противоионом dabcoH⁺ (dabco - 1,4-диазабцикло[2.2.2]октан) и нейтральных Cr^{*}MOs₃(CO)₁₀(μ-H)(μ-Cl) [M = Rh (**3**), Ir (**4**)] кластеров в ацетонитриле 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 (μ-H)Os₃(μ-Cl)(CO)₁₀ (**5**). Структуры кластеров **1-4** установлены методом рентгеноструктурного анализа [35, 36]:



(1)



(2)



M = Rh (3), Ir (4)

Экспериментальная часть

Кластерные соединения **1-4** [35], **5** [36] получены по опубликованным ранее методикам. Электрохимические измерения проводили в свежеприготовленных растворах кластеров в ацетонитриле или дихлорметане, очищенных по известным методикам [37, 38], с добавлением 0.1 М Et₄NBF₄ в качестве фонового электролита, в атмосфере аргона при комнатной температуре. Полярограммы 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)². 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].

² 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.

Регистрацию ИК спектров проводили на ИК-Фурье спектрометре Vector 22м (фирмы Bruker) в области валентных колебаний СО-групп ($1600 - 2200 \text{ см}^{-1}$) 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 часов под аргоном, показывают, что ИК спектры кластеров **1-5** в CH_2Cl_2 и MeCN практически идентичны (с учетом растворителя) и соответствуют ИК спектрам кластеров **1-5** в CH_2Cl_2 , 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 $[\text{Os}_3\text{Fe}(\mu\text{-H})(\text{CO})_{13}]^-$ (**1**) восстанавливается на Pt-электроде в ацетонитриле в две стадии (табл., рис. 1а). Отношение предельных токов анодного и катодного пиков первой одноэлектронной стадии $I_{pa}/I_{pc} = 0.72$, $\Delta E = |E_{pc} - E_{pa}| = 94 \text{ мВ}$ (рис. 1а, пики A'_1, A_1), что соответствует квазиобратимому процессу переноса электрона [40].

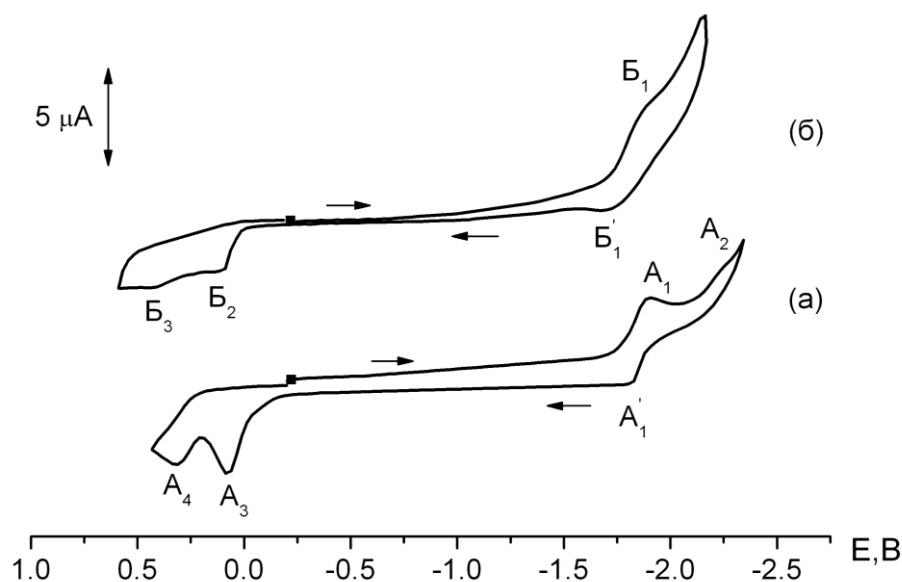
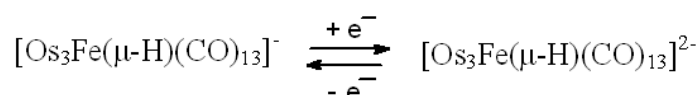


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма $[\text{Os}_3\text{Fe}(\mu\text{-H})(\text{CO})_{13}]^-$ (**1**): (а) – в MeCN, (б) – в CH_2Cl_2 (Pt, 0.1 М Et_4NBF_4 , Ag/0.1 М AgNO_3 в MeCN, $C = 1 \text{ мМ}$, $V = 25 \text{ мВ/с}$)

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 $I_{pa}/I_{pc} = 0.89$, $\Delta E = |E_{pc} - E_{pa}| = 100$ мВ (рис. 1б, пики Б₁, Б₁). На СУ электроде в ацетонитриле отношение предельных токов анодного и катодного пиков первой одноэлектронной стадии восстановления кластера **1** (табл.) составляет $I_{pa}/I_{pc} = 0.74$, $\Delta E = |E_{pc} - E_{pa}| = 170$ мВ.

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



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

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

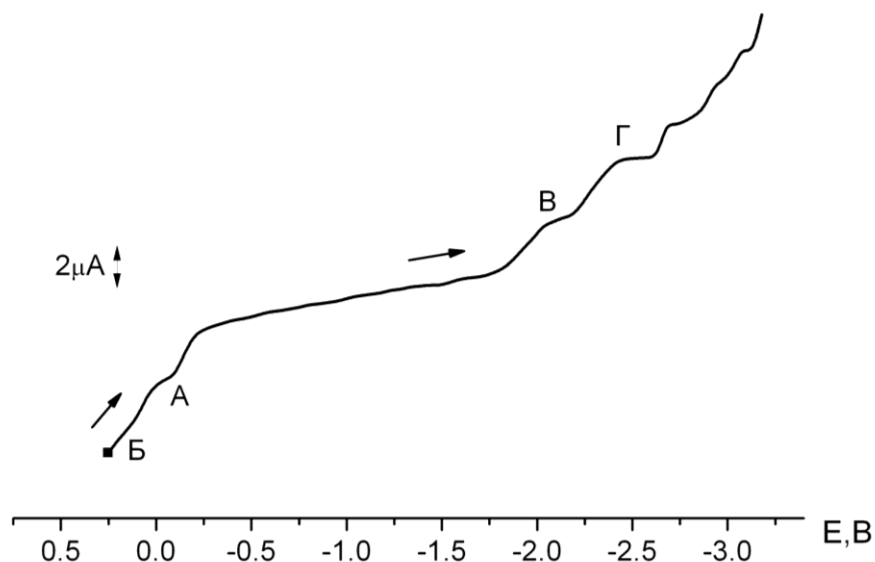
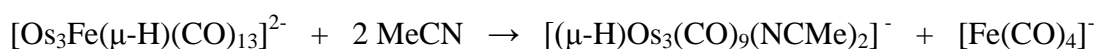


Рис. 2. Полярограмма $[\text{Os}_3\text{Fe}(\mu\text{-H})(\text{CO})_{13}]^-$ (**1**) (р.к.э., MeCN, 0.1 М Et_4NBF_4 , Ag/0.1 М AgNO_3 в MeCN, С = 1 мМ, V = 25 мВ/с)

Значение потенциала второй волны восстановления кластера **1** (табл., рис. 2, Г) 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].

Окисление кластера **1** на Pt-электроре в ацетонитриле протекает в две необратимые стадии: первая одноэлектронная, за которой следует вторая небольшая волна (табл., рис.1а). Две небольших волны окисления наблюдаются и в дихлорметане, однако их высоты волн значительно меньше (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).

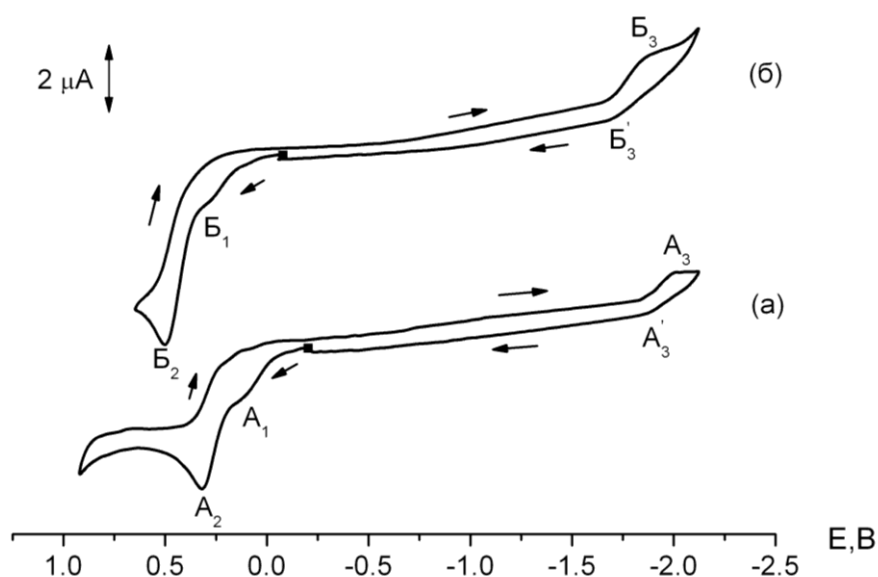
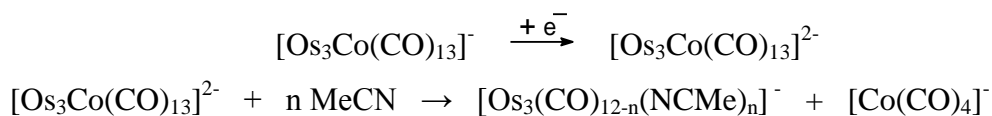


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма $[\text{Os}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}]^-$ (**2**): (а) – в MeCN, (б) – в CH_2Cl_2 (Pt, MeCN, 0.1 М Et_4NBF_4 , Ag/0.1 М AgNO_3 в MeCN, С = 1 мМ, V = 25 мВ/с)

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 тоже время формы ЦВА кластеров **1** и **2**, как видно из рисунков 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), что свидетельствует об образовании после одноэлектронного восстановления **2** аниона гомометаллического трехъядерного кластера осмия. Совпадение значений потенциалов третьей ($E_{1/2} = -2.68$ В) и четвертой ($E_{1/2} = -2.93$ В) стадий восстановления кластеров **1** и **2** подтверждает образование в результате их редокс-превращений гомометаллических комплексов осмия. Таким образом, можно предположить, что одноэлектронное восстановление гетерометаллического анионного кластера **2** приводит к образованию дианиона, распадающегося на анион гомометаллического трехъядерного кластера осмия и анион $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$:



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, нейтральные кластеры **3** и **4**, как и следовало ожидать, восстанавливаются легче, а окисляются труднее, чем анионные кластеры **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 о разнообразии их продуктов восстановления.

На рис. 4а приведена циклическая вольтамперограмма кластера **3** на Pt-электроде.

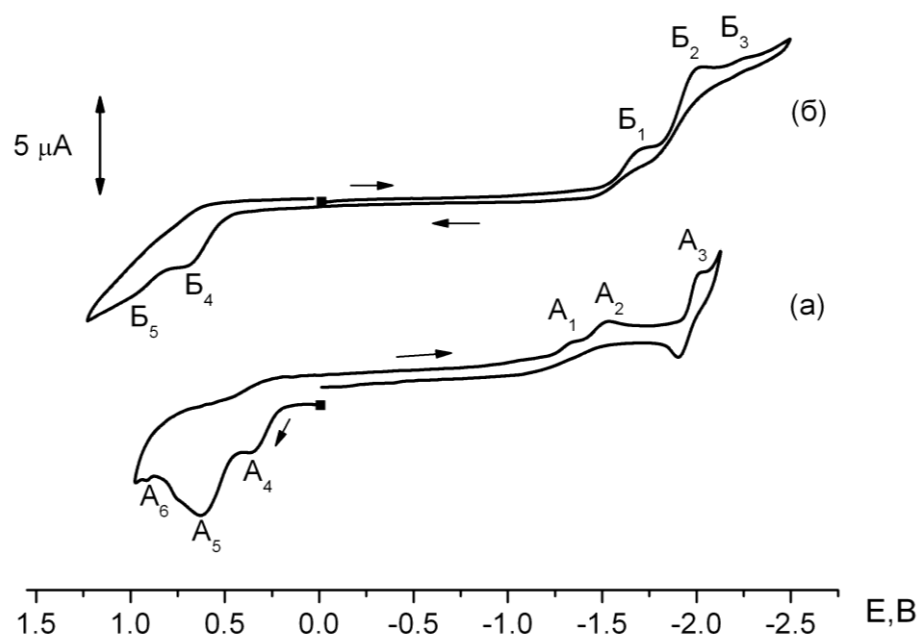


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы: (а) - $\text{Cp}^*\text{RhOs}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})$ (**3**); (б) - $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_{10}$ (**5**) (Pt, MeCN, 0.1 M Et_4NBF_4 , Ag/0.1 M AgNO_3 в MeCN, C = 1 mM, V = 25 мВ/с)

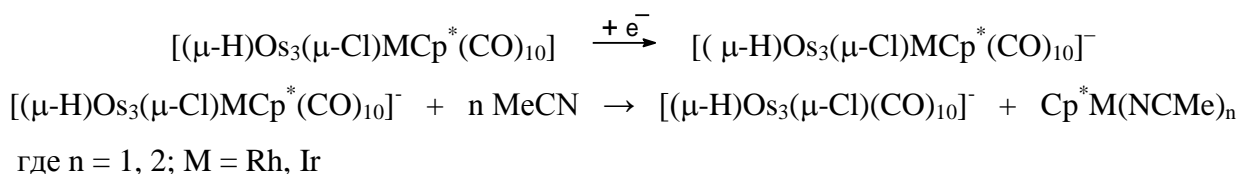
Высоты первых двух волн восстановления кластера **3** при $E_{1/2} = -1.28, -1.45$ В (рис. 4а, пики A_1, A_2) в сумме соответствуют высоте одноэлектронной волны. Такое электрохимическое поведение свидетельствует о наличии изомеров [43] в исходном растворе кластера **3**. Полученные результаты согласуются 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** (табл.) свидетельствует о том, что одноэлектронное восстановление этих кластеров приводит к одинаковым продуктам, вероятно, к гомометаллическому трехъядерному кластеру 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**).

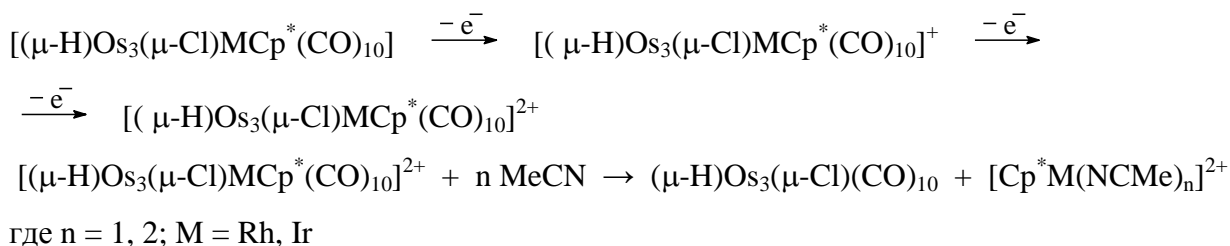
Установлено, что кластер **5** восстанавливается на Pt-электроде в три стадии, окисляется в две одноэлектронные стадии (табл., рис. 4б).

Сравнение значений потенциалов восстановления кластеров **3**, **4** и **5** на Pt-электроде (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**.

Таким образом, присоединение электрона к кластерам **3** и **4** приводит к образованию аниона, распадающегося на анион гомометаллического кластера **5** и M-содержащих фрагментов по схеме:



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 M-содержащих фрагментов ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) и образованию нейтрального гомометаллического кластера **5**:



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 M-содержащих фрагментов и образование гомометаллических трехъядерных кластеров осмия.

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., F.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. V. 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 $Pt_3Ru_6(CO)_{20}(\mu_3-RC_2R)(\mu_3-H)(\mu-H)$ // *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

- Pt₃Ru₆(CO)₁₉(SMe₂)(μ₃-PhC₂Ph)(μ₃-H)(μ-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 [Os(CO)₃{C(R)=CHC(O)CH=C(H)C₅H₄FeC₅H₅}] 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 неперделельными 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 Os₄Au(μ-H)₃(CO)₁₂(PPh₃) 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 [Os₅PdC(CO)₁₄(μ-dppf)], [OsPd(μ-I)₂I₂(CO)₂(μ-dppf)]₂ and [[Os₅C(CO)₁₄]₂(μ-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 [PPN][Os₉Rh₃(μ-CO)₂(CO)₂₆] // *Eur. J. Inorg.Chem.* 2007, P. 3011-3014.
32. Yung Ka-Fu, Wong W.-T. [{N(PPh₃)₂}₂{Os₁₈Pd₃(μ₆-C)₂(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 [Os₁₈Hg₃C₂(CO)₄₂]²⁻; synthesis and crystal structure of the cluster [Os₁₈Hg₂C₂(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 [(μ-H)Os₃(CO)₁₀L]⁻ как прекурсор в синтезе гетерометаллических Os₃M кластеров // *Коорд. химия.* 2012. Т. 38(2), С. 1–7. [Kirin V. P., Afonin M. Yu., Virovets A. V., Maksakov V. A. Carbonylate anion [(μ-H)Os₃(CO)₁₀L]⁻ as a precursor in the synthesis of heterometallic Os₃M clusters. *Russian Journal of Coordination Chemistry* 2012. Vol. 38(4), P. 273-278. (In Russ.)]
36. 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.
37. O'Donnell J.T., Ayres J.T., Mann C.K. Preparation of high purity acetonitrile // *Anal. Chem.* 1965. Vol. 37(9), P.1161-1162.
38. Вайсбергер Ф., Проскауэр Э., Диддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Иностран. лит. 1958. 519 с.
39. Бурмакина Г.В., Губин С.П., Максаков В.А., Трухачева В.А. Электрохимическое изучение трехъядерных кластеров осмия, содержащих реберно-кордированные лиганды // *Коорд. химия.* 1990. Т. 16(10), С. 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. [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 [Os₃(CO)₁₁(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.

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) -3.08 (<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) -2.22 (<1) -2.50 (<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)

Redox Properties of Heterometallic Osmium Cluster Compounds

**Galina V. Burmakina^{a,b}, Vladimir P. Kirin^c,
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
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences
3, Acad. Lavrentiev Ave., Novosibirsk, 630090, Russia*

*^dNovosibirsk State University,
2, Pirogov, Novosibirsk, 630090, Russia*

*^eKrasnoyarsk Scientific Centre, SB RAS
50 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

*The redox properties of heterometallic anionic $[Os_3Fe(\mu-H)(CO)_{13}]^-$, $[Os_3Co(CO)_{13}]^-$ and neutral $Cp^*MOs_3(CO)_{10}(\mu-H)(\mu-Cl)$ ($M = Rh, Ir$) clusters were studied by electrochemical methods at a platinum, a glassed carbon and a dropping mercury electrodes in acetonitrile and dichloromethane solutions. It was established that electrochemical transformations of these heterometallic clusters results in the elimination of M -containing ($M = Fe, Co, Rh, Ir$) fragments and the formation of homometallic trinuclear osmium clusters.*

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