

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК – ОБОСОБЛЕННОЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЕ  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО НАУЧНОГО  
УЧРЕЖДЕНИЯ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР  
«КРАСНОЯРСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ  
АКАДЕМИИ НАУК»

На правах рукописи



Зимонин Дмитрий Валерьевич

**РЕДОКС-СВОЙСТВА БИ- И ТРЕХЪЯДЕРНЫХ  
ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФЕНИЛВИНИЛИДЕНОВЫХ  
КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА И РЕНИЯ**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
с.н.с. Бурмакина Г.В.

Красноярск – 2019

## СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. Литературный обзор	10
1.1 Электрохимические методы исследования металлоорганических соединений в неводных средах	10
1.2 Редокс-свойства моно-, би- и трехъядерных соединений переходных металлов	10
1.2.1 Редокс-свойства моноядерных комплексов марганца и рения с непредельными органическими лигандами	11
1.2.2 Редокс-свойства гомо- и гетерометаллических биядерных комплексов переходных металлов с непредельными органическими лигандами	15
1.2.3 Редокс-свойства трехъядерных соединений переходных металлов линейного и циклического строения, содержащих различные органические лиганды	25
ГЛАВА 2. Экспериментальная часть	44
2.1 Очистка растворителей и получение фоновой соли	44
2.2 Аппаратура и методы исследования	45
2.3 ЭПР спектроскопическое исследование трехъядерных соединений	47
ГЛАВА 3. Результаты и обсуждение	48
3.1 Редокс-свойства биядерных фенилвинилиденовых комплексов с металлоостовами $MM'$ ( $M = Mn, Re; M' = Pt, Pd, Rh, Fe, Cu$ ).	48
3.1.1 Комплексы с металлоостовом $MRh$ ( $M = Re, Mn$ ) и кислородсодержащими хелатными лигандами	48
3.1.2 Комплексы с металлоостовом $MM'$ ( $M = Re, Mn; M' = Pt, Pd$ ) и терминальными или хелатными фосфорсодержащими лигандами	55
3.1.3 Комплекс $Cr(CO)_2ReFe(\mu-C=CHPh)(CO)_4$	63

3.1.4	Комплекс $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReCu}(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-Cl})]_2$	66
3.2	Редокс-свойства трехъядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых кластеров с металлоостовом <b>ReFeM</b> ( <b>M = Pt, Pd, Fe</b> )	70
	ВЫВОДЫ	86
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	87
	ПРИЛОЖЕНИЕ	112

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

МО – молекулярная орбиталь;

АО – атомная орбиталь;

ВЗМО – верхняя заполненная молекулярная орбиталь;

НВМО – нижняя вакантная молекулярная орбиталь;

Ср –  $\eta^5$ -циклопентадиенил,  $C_5H_5$ ;

РСА – рентгеноструктурный анализ;

ЦТМ –  $\eta^5$ -циклопентадиенил(трикарбонил) марганец,  $(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_3$ ;

ЦТР –  $\eta^5$ -циклопентадиенил(трикарбонил)рений,  $(\eta^5-C_5H_5)Re(CO)_3$ ;

ЯМР – ядерный магнитный резонанс;

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс;

СТС – сверхтонкая структура;

ИК – инфракрасная спектроскопия;

ЦВА – циклическая вольтамперометрия;

ЭКП – электролиз при контролируемом потенциале;

р.к.э. – ртутный капельный электрод;

СУ – стеклоуглеродный электрод;

:C=CHPh – фенилвинилиден;

dppt – бис(дифенилфосфино)метан,  $Ph_2PCH_2PPh_2$ ;

dppe – бис(дифенилфосфино)этан,  $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ ;

dppr – бис(дифенилфосфино)пропан,  $Ph_2PCH_2CH_2CH_2PPh_2$ ;

асас – ацетилацетонат,  $C_5H_7O_2$ ;

ба – бензоилацетон,  $C_{10}H_{10}O_2$ ;

dbm – дибензоилметан,  $C_{15}H_{12}O_2$ ;

tta – трифторацетилацетон,  $C_5H_5O_2F_3$ .

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Полиядерные соединения переходных металлов, содержащие органические лиганды, представляют интерес в связи с их использованием в качестве исходных веществ при синтезе новых соединений с заранее заданными свойствами: противоопухолевых препаратов и радиометок [1-3], молекулярных проводников [4], предшественников рентгено-контрастных, оптических [5, 6] и наноструктурных материалов [7, 8], а также интермедиатов в различных каталитических процессах превращения органических молекул на металлических центрах [9-16], моделей металлоферментов [17-19]. Известно, что гетерометаллические катализаторы во многих каталитических процессах более эффективны, чем катализаторы на основе одного металла [20-23]. Например, рений-платиновые биметаллические катализаторы, используемые в промышленных процессах риформинга нефти для получения высокооктанового бензина, обладают повышенной механической стойкостью и высокой селективностью по сравнению с катализаторами на основе одного металла [24].

Реакционная способность металлокомплексов в различных процессах определяется электронным состоянием металлического центра и его лигандного окружения. Основными методами изучения электронного состояния любых соединений, особенно металлокомплексов, и его изменения в редокс-реакциях являются электрохимические [25, 26]. Совместное их применение со структурными и спектроскопическими методами позволяет изучить пути редокс-реакций, выявить короткоживущие продукты электрохимических превращений, определить устойчивость изучаемых соединений в редокс-реакциях и установить связь редокс-свойств комплексов с их составом и строением. Электрохимические данные необходимы для выбора химического окислителя или восстановителя при проведении реакций, в которых металлокомплексы могут быть реакционноспособными только после их активации путем переноса электрона.

Наиболее интересны для изучения методами электрохимии такие классы гетерометаллических соединений, окислительно-восстановительные и другие физико-химические свойства которых можно изменять в широких пределах, варьируя состав металлоостова и/или его лигандное окружение, но при этом сохраняя основной структурный мотив. К таким соединениям относятся гетерометаллические фенилвинилиденовые комплексы и кластеры [28-31]. Методы их синтеза, основанные на способности моноядерных винилиденовых комплексов марганца, рения  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}=\text{CHR}$  и родия  $\text{Cr}(\text{PPr}^i)\text{Rh}=\text{C}=\text{CH}_2$  последовательно и селективно присоединять координационно- и электронно-ненасыщенные металлосодержащие фрагменты, позволяют целенаправленно получать соединения, содержащие в своем составе различные металлы и лиганды, но при этом имеющие аналогичное строение центральных фрагментов  $\text{MM}'(\mu\text{-C}=\text{CRR}')$  или  $\text{MM}'\text{M}''(\mu_3\text{-C}=\text{CRR}')$ . Подобные соединения могут служить прекурсорами для получения новых полиметаллических материалов. Несмотря на успехи в их синтезе, количество работ по изучению окислительно-восстановительных свойств этих соединений ограничено. Получение новых сведений о редокс-свойствах комплексов расширяет перспективы их научного и практического использования. Поэтому изучение редокс-свойств гетерометаллических комплексов переходных металлов, в том числе марганца и рения, является актуальным.

**Цель** работы – электрохимическое исследование редокс-свойств би- и трехъядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых комплексов марганца и рения и установление их связи с составом и строением.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

– изучение би- и трехъядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых комплексов марганца и рения, содержащих атомы родия, платины, палладия, железа и меди, с различными терминальными и хелатными лигандами электрохимическими методами;

– установление схем их редокс-превращений при совместном использовании электрохимических и спектроскопических методов исследования;

– выявление закономерностей электрохимического поведения изученных соединений в зависимости от их строения, природы металлов и лигандов.

**Научная новизна.** Изучены редокс-свойства би- и трехъядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых комплексов марганца и рения, содержащих атомы родия, платины, палладия, железа и меди, с различными терминальными (карбонильными, фосфорсодержащими) и хелатными (кислород- и фосфорсодержащими) лигандами. На основании результатов электрохимического поведения (количество стадий, значения их редокс-потенциалов, обратимость редокс-процессов) и идентификации продуктов редокс-реакций комплексов методами ИК и ЭПР спектроскопии установлены схемы их редокс-превращений, выявлены закономерности влияния нуклеарности металлоостова, природы металлов и лигандов на редокс-свойства изученных соединений.

**Практическая значимость работы.** Полученные автором результаты могут быть использованы для модифицирования существующих или целенаправленного синтеза новых соединений и материалов с заданными строением и свойствами.

**На защиту выносятся:**

– результаты электрохимических исследований редокс-свойств би- и трехъядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых комплексов марганца и рения, содержащих атомы родия, платины, палладия, железа и меди, с различными терминальными и хелатными лигандами;

– особенности электрохимического поведения изученных соединений и выявленные закономерности влияния состава и строения металлоостова, природы металлов и лигандов на редокс-свойства комплексов.

**Личный вклад автора:** непосредственное участие в постановке цели и задач исследования, планировании и проведении электрохимических исследований, обработке и обсуждении результатов, подготовке материалов для публикаций, формулировании общих положений, выносимых на защиту, и выводов.

**Апробация работы.** Результаты работы представлены на XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Суздаль, 2011), VII Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров “Кластер-2012” (Новосибирск, 2012), IV Всероссийской молодежной школе-конференции “Химия под знаком Сигма: исследования, инновации и технологии” (Омск, 2014), конференциях-конкурсах молодых ученых ИХХТ СО РАН (Красноярск 2013, 2014, 2015, 2016, 2019), конференции “Химия Элементоорганических Соединений и Полимеров 2014” (Москва, 2014), XXI Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Екатеринбург, 2016), XXVII Международной Чугаевской конференция по координационной химии (Нижний Новгород, 2017), II Международной конференции “Полифункциональные химические материалы и технологии” (Томск, 2019).

Работа выполнялась в соответствии с планами НИР ИХХТ СО РАН по проектам: “Спектроскопические, квантово-химические и электрохимические методы в исследовании структуры и моделировании процессов образования новых соединений, включая комплексы переходных и благородных металлов, и материалов на их основе” (№ 0357-2014-0001) и “Экспериментальные и теоретические исследования процессов образования новых соединений с заданными свойствами, включая комплексы и кластеры благородных металлов и мезопористые материалы” (№ 0357-2016-0001), в рамках проекта президиума РАН № 8.15 (2012-2015 г) и комплексной программы фундаментальных исследований СО РАН № П.2П/V.44-13. «Интеграция и развитие» (2016-2017 г).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 22 печатных работ, в том числе 8 статей в журналах, рекомендованных перечнем ВАК.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Работа изложена на 124 страницах и включает 20 рисунков, 5 схем и 22 таблицы, библиография насчитывает 181 наименование.

# ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Электрохимические методы исследования металлоорганических соединений в неводных средах

Электрохимия представляет большой интерес для химии металлоорганических соединений как инструмент изучения механизмов окислительно-восстановительных, в том числе и каталитических, реакций [32]. Огромный экспериментальный материал по электрохимии координационных и металлоорганических соединений, накопленный к настоящему времени, показывает, что в большинстве случаев электрохимические процессы протекают по сложному механизму. Для выявления механизмов редокс-реакций используются данные, полученные различными электрохимическими методами: полярографическим, циклической вольтамерометрии, электролиза при контролируемом потенциале [33-35], с привлечением других физико-химических методов исследования.

Особенностью электрохимических исследований редокс-свойств металлоорганических соединений является использование в качестве сред органических растворителей [32]. Это обусловлено двумя основными причинами. Во-первых, многие металлоорганические соединения не устойчивы в водной среде. Во-вторых, рабочая область потенциалов может быть существенно увеличена при использовании органических растворителей.

## 1.2 Редокс-свойства моно-, би- и трехъядерных металлоорганических соединений переходных металлов

В настоящее время металлоорганические комплексы (МК) с непердельными лигандами привлекают большое внимание как промежуточные соединения в ряде важнейших каталитических

промышленных процессах, например, гидратации и циклополимеризации ацетиленов, полимеризации олефинов и диенов, карбонилировании непредельных соединений. Каталитические реакции, в которых участвуют МК, являются окислительно-восстановительными. Ниже рассмотрены литературные данные по редокс-свойствам МК с непредельными лигандами за последние десятилетия.

### **1.2.1 Редокс-свойства моноядерных комплексов марганца и рения с непредельными органическими лигандами**

Редокс-реакции моноядерных металлоорганических соединений марганца и рения по типу электрохимических превращений можно разделить на две группы: реакции, протекающие с отщеплением лиганда или с сохранением связи металл-лиганд на первых окислительно-восстановительных стадиях. Для соединений из первой группы наблюдаются необратимые редокс-превращения, для второй, как правило, обратимые.

Например, моноядерный  $\eta^5$ -циклопентадиенил(трикарбонил) марганца  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  (ЦТМ) восстанавливается на р.к.э. в две одноэлектронные стадии, причем первая стадия ( $E_{1/2} = -2.70$  В) частично обратима и приводит к образованию относительно устойчивого анион-радикала  $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]^-$ , а вторая стадия ( $E_{1/2} = -2.90$  В) необратима и сопровождается отщеплением одной из карбонильных групп [36].

Замена одного из карбонильных лигандов в ЦТМ на фенилацетилен  $\text{RC}\equiv\text{CPh}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Ph}, \text{Ph}_3\text{Si}, \text{Ph}_3\text{Ge}$ ) приводит к сдвигу  $E_{1/2}$  первой одноэлектронной волны восстановления  $\eta^2$ -фенилацетиленовых производных цимантрена  $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{RC}\equiv\text{CPh})$  в анодную область  $\sim 0.4$  В. Процесс присоединения электрона протекает необратимо и приводит к элиминированию фенилацетиленового лиганда, что объясняется тем, что электрон занимает  $\pi^*$ -разрыхляющую орбиталь ацетиленового лиганда и значительно снижает ее энергию [37].

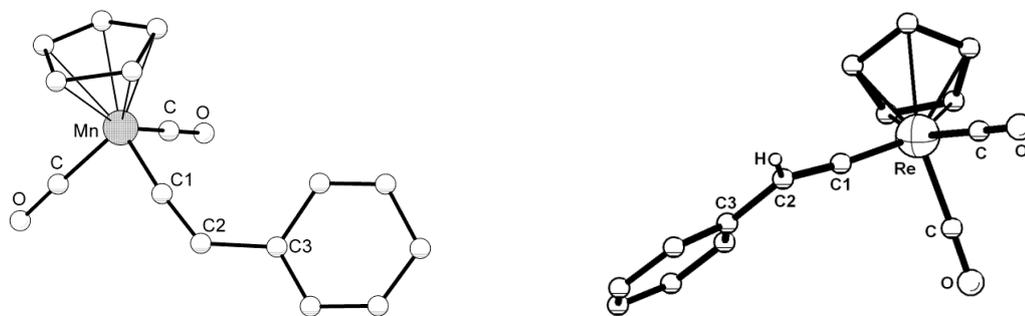
Необычные редокс-свойства проявляют  $\eta^1$ -винилиденные моноядерные комплексы, что связано с особенностями их строения.

Винилидены (этенилидены)  $[:C=CHR]$ ,  $[:C=CRR']$ ,  $[:C=CR_2]$  (R и R' = алкил, арил, галоген, H, OH, CN, NR<sub>2</sub> и другие заместители) – это ненасыщенные, высокорекреационноспособные, короткоживущие частицы, основной структурной характеристикой которых является наличие двойной связи между атомами C<sup>1</sup> и C<sup>2</sup> и неподеленной пары электронов у атома на sp-гибризованном атоме углерода C<sup>1</sup>.

Время жизни свободных винилиденов составляет  $10^{-10}$  –  $10^{-11}$  секунд [33]. Неустойчивый в свободном состоянии винилиден может быть стабилизирован в результате координации с атомами переходных металлов V – VIII групп в низких степенях окисления [32]. Образующиеся в результате винилиденные комплексы (ВК), представляют собой кристаллические соединения, вполне устойчивые при обычных условиях.

Основной структурной характеристикой этих комплексов является наличие линейной группировки кратных связей металлоалленовой системы  $M=C^1=C^2$ , которая пространственно слабо защищена другими лигандами, что является одной из причин высокой реакционной способности этих соединений [32]. Наличие различных заместителей при атоме C<sup>2</sup> обеспечивает стабильность соединений при обычных условиях.

Строение фенилвинилиденных комплексов  $Cr(CO)_2Mn=C=CHPh$  [38] и  $Cr(CO)_2Re=C=CHPh$  [39, 40] установлено методом РСА (рис. 1).



**Рисунок 1.** Структуры  $Cr(CO)_2Mn=C=CHPh$  [38] и  $Cr(CO)_2Re=C=CHPh$  [39, 40]

Молекулярные структуры соединений  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$  и  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$  близки (табл. 1). Как видно из таблицы 1, в молекулах  $\eta^1$ -винилиденовых комплексов расстояния  $\text{Mn}-\text{C}^1$  значительно короче, расстояний  $\text{Re}-\text{C}^1$ . Длины связей  $\text{C}^1=\text{C}^2$  в большинстве  $\eta^1$ -винилиденовых комплексов близки к расстояниям  $\text{C}=\text{C}$  в олефинах (1.34 Å) и алленах  $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2$  (1.31 Å) [41]. Для комплексов рения отмечено небольшое отклонение системы  $\text{Re}=\text{C}=\text{C}$  от линейности [33].

Таблица 1

Основные структурные характеристики винилиденовых комплексов марганца и рения

Комплекс $[\text{M}]=\text{C}=\text{CRR}'$	Длины связей, Å		Валентный угол, °	Ссылка
	$\text{M}=\text{C}^1$	$\text{C}^1=\text{C}^2$	$\angle\text{M}=\text{C}^1=\text{C}^2$	
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$	1.68(2)	1.34(3)	174(2)	[38]
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$	1.912(14)	1.296(18)	171.1(12)	[39]

Одноэлектронное восстановление фенилвинилиденового комплекса марганца протекает обратимо с образованием относительно устойчивого анион-радикала  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}]^{\bullet-}$  [42] (схема 1), что свидетельствует о большей устойчивости комплекса  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$  в редокс-реакциях по сравнению с  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  и  $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{HC}\equiv\text{CPh})$ . Вероятно, это связано с делокализацией электронной плотности в системе кратных связей  $\text{Mn}=\text{C}=\text{C}$ .

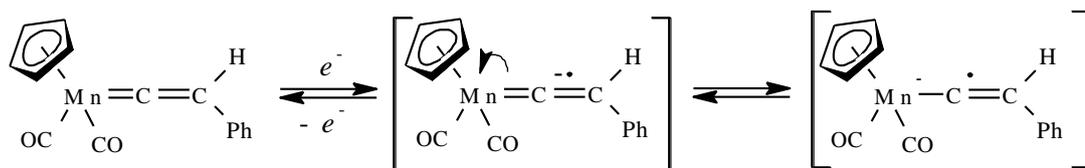


Схема 1

Окисление моноядерного фенилвинилиденового комплекса марганца  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$  на СУ электроде в хлористом метиле протекает в две последовательные обратимые одноэлектронные стадии ( $E_{1/2} = 0.48$  и  $0.78$  В, относительно нас.к.э.) [43] с образованием катион-радикала  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}]^{\bullet+}$  и дикатиона  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}]^{2+}$ , соответственно. При этом катион-радикал  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}]^{\bullet+}$  также может претерпевать гомолитический разрыв связи  $\text{C}_\beta\text{-H}$  с образованием катиона  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{C}-\text{CPh}=\text{CPh}-\text{C}\equiv\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cr}]^+$  (схема 2). Аналогичные процессы наблюдаются при исследовании окислительных свойств комплексов  $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})(\text{L})\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$  [ $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{L} = \text{CO}$ ;  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{L} = \text{PPh}_3$ ] [43].

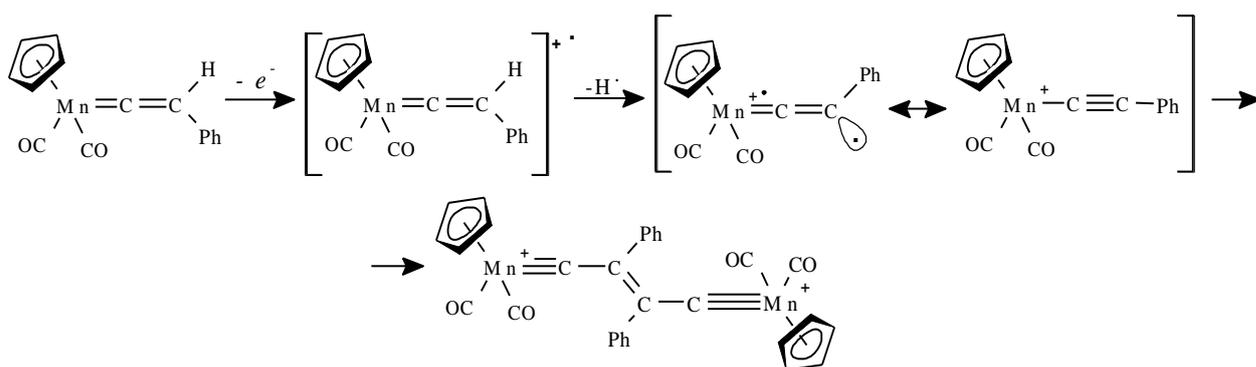


Схема 2

Замена атома марганца на рений в моноядерном фенилвинилиденовом комплексе приводит к значительному изменению редокс-свойств комплекса  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$ . Во-первых, значения редокс-потенциалов этого комплекса смещены в катодную область в соответствии с электронодонорной способностью атома рения. Во-вторых, рениевый комплекс окисляется и восстанавливается в растворе ацетонитрила на СУ электроде в одну необратимую одноэлектронную стадию ( $E_{1/2} = 0.36$  и  $-2.38$  В, соответственно) [44]. При этом связи металл-лиганд сохраняются, а образование дикатиона не происходит. Следует отметить, что для моноядерного фенилвинилиденового

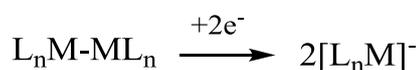
рениевого комплекса, в отличие от марганцевого, не наблюдается процесс гомолитического отщепления атома водорода.

Таким образом, литературные данные свидетельствуют о том, что редокс-превращения винилиденовых комплексов марганца и рения протекают с сохранением связи металл-лиганд, что свидетельствует об их большей устойчивости по сравнению с карбонильными и ацетиленовыми комплексами.

### **1.2.2 Редокс-свойства гомо- и гетерометаллических биядерных комплексов переходных металлов с непредельными органическими лигандами**

В отличие от моноядерных комплексов, в рассматриваемых биядерных гомо- и гетерометаллических комплексах переходных металлов присутствует связь металл-металл, а непредельный лиганд чаще всего становится мостиковым. Поэтому редокс-реакции этих биядерных комплексов по типу электрохимических превращений можно разделить на две группы: реакции протекающие с разрывом или без разрыва связи М-М' на первой редокс-стадии.

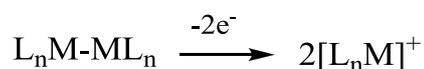
Гомодиметаллические соединения, не содержащие мостиковые лиганды, полярографически расщепляются на два металлокарбонильных аниона после присоединения двух электронов по следующей схеме:



( $L_nM = CpM(CO)_3$ ,  $M = Cr, Mo, W$ ;  $M(CO)_5$ ,  $M = Mn, Re$ ;  $CpM(CO)_2$ ,  $M = Fe, Ru$ ;  $CpNiCO$ ;  $Co(CO)_3L'$ ,  $L' = CO, P(OPh)_3; PPh_3, P(OEt)_3, PMe_2Ph, PMe_3, PEt_3$ ) [45-52].

Окисление этих гомодиметаллических соединений на Pt-электроде в ацетонитриле и ацетоне протекает необратимо с отрывом двух электронов,

разрывом  $\sigma$ -связи М-М и последующим образованием двух металлоорганических катионов [53-58]:



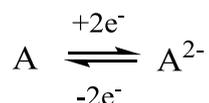
Механизм электрохимического расщепления гомодиметаллических комплексов, не содержащих мостиковые лиганды, подробно изучен методами электрохимии и ЭПР спектроскопии [53, 54]. Установлено, что редокс-процессы этих комплексов протекают по ЕСЕ механизму: за реакцией переноса электрона (Е) следует быстрая реакция химического превращения (С), продукт которой снова участвует в электрохимической реакции (Е).

Следует отметить электрохимическое поведение комплексов  $[CpM(CO)_2(PMe_3)]_2$  (M = Mo, W), для которых наблюдаются обратимые процессы окисления (E = -0.35 и -0.43 В, соответственно) с сохранением связи М-М [59]. Вероятно, удаление электрона приводит к перераспределению электронной плотности с лигандов  $PMe_3$ , что увеличивает кратность связи М-М с 1 до 1.5, что повышает стабильность катион-радикалов. Таким образом, терминальные фосфорсодержащие лиганды  $PMe_3$  могут стабилизировать катион-радикалы и изменять редокс-свойства комплексов.

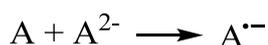
Гетеродиметаллические соединения  $L_nM - M'R_3$  ( $L_nM = CpM(CO)_3$ , M = Cr, Mo, W;  $(CO)_5M$ , M = Mn, Re;  $CpMo(CO)_3$ ,  $CpFe(CO)_2$ ,  $Co(CO)_4$ ; M' = Sn, Pb, R = Me, Ph), содержащие  $\sigma$ -связь М-М', восстанавливаются на ртутных электродах с присоединением одного электрона, а значения потенциалов этих комплексов находятся между потенциалами восстановления родственных гомодиметаллических соединений [47, 60, 61]. В результате присоединения электрона происходит образование аниона  $[L_nM]^-$  того гомодиметаллического соединения, которое восстанавливается при более

положительных значениях потенциала, и радикала  $[M'R_3]^*$ , который димеризуется с образованием гомодиметаллического соединения  $R_3M'-M'R_3$ , идентифицированного по соответствующей волне.

Биядерные комплексы, содержащие мостиковые лиганды, как правило, претерпевают обратимые редокс-процессы, что свидетельствует об их большей устойчивости в редокс-реакциях по сравнению с комплексами без мостиковых лигандов [58]. По числу стадий и количеству электронов, участвующих в каждой стадии, эти комплексы формально можно разделить на несколько групп. К первой группе относятся комплексы, восстанавливающиеся в одну двухэлектронную стадию:

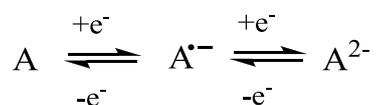


К таким соединениям относятся:  $[(CO)_4MEMe_2]_2$  ( $M = Cr, Mo, W; E = P, As$ );  $[Mn(CO)_4PPh_2]_2$ ,  $[(CO)_3FeEMe_2]_2$ ,  $E = P, As$ ;  $Fe_2(CO)_8L$ ,  $L = CO, Sb$ ;  $[(PBu)_2Rh(CO)_2]_2$ ;  $[Fe_2Cp_2(CO)(\mu-CO)\{\mu-\eta^1:\eta^3-C_\alpha=C_\beta(Ph)C(=O)\}]$  [50, 51, 60, 62, 63]. Однако, реакция восстановления обратима только при быстрых скоростях сканирования, вследствие способности дианионов (кроме  $[Fe_2Cp_2(CO)(\mu-CO)\{\mu-\eta^1:\eta^3-C_\alpha=C_\beta(Ph)C(=O)\}]^{2-}$ ) к взаимодействию с исходным соединением, что приводит к образованию двух анион-радикалов, зафиксированных методом ЭПР спектроскопии:



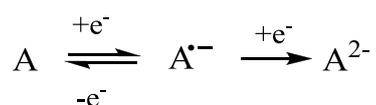
Во вторую группу входят соединения  $[Mn(CO)_3(SPh_2)]_2$ ,  $R_6C_6Co_2(CO)_4$  ( $R = CF_3$ , трет-Bu);  $[Fe_2Cp_2(CO)_2(\mu-CO)\{\mu-\eta^1:\eta^2-CH=CH(Ph)\}][BF_4]$ ,  $[Ru_2(O_2CMe)(DPhF)_3(CO)]BF_4$ , восстановление которых протекает с

последовательным обратимым присоединением двух электронов и образованием анион-радикалов и дианионов, соответственно [64-66]:



Для комплекса  $[Ru_2(O_2CMe)(DPhF)_3(CO)]BF_4$  также наблюдаются две одноэлектронные стадии окисления на СУ [65], что связано с равновесием между молекулярной и катионной формами в растворе.

К третьей группе относятся соединения, восстанавливающиеся в две одноэлектронные стадии, причем первая стадия обратима или квазиобратима, а вторая необратима:



Среди соединений, претерпевающих превращение по данной схеме, большую группу образуют комплексы с металлоостовом FeFe и дисульфидными мостиковыми лигандами [67-74]. Образование двух последовательных волн восстановления происходит вследствие присоединения по одному электрону на каждый атом железа. Окисляются эти соединения в одну необратимую одноэлектронную стадию с сохранением связи Fe-Fe. В тоже время, замена одного атома Fe на атом Mn приводит к обратимому одноэлектронному окислению и необратимому восстановлению [75].

Восстановление некоторые биядерных комплексов, например  $Re_2(CO)_8(bmf)$  (табл. 2) [76], может останавливаться после обратимой потери одного электрона или необратимой, как в случае биядерного комплекса

$\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{dppe})_2$  [77]. Окисление  $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{dppe})_2$  протекает в две одноэлектронные стадии, причем первая обратима.

Биядерные комплексы с  $\mu$ -метиленовыми мостиками  $[\text{CpM}(\text{CO})_2(\mu\text{-CH}_2)]$  ( $\text{M} = \text{Mn}$ ),  $[\text{CpM}(\text{CO})_2(\mu\text{-CR}_2)]$  ( $\text{M} = \text{Co}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ;  $\text{M} = \text{Rh}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ,  $\text{CR}_2 = \text{цикло-C}_7\text{H}_{12}$ ) и  $[(\text{CpM})_2(\mu\text{-CR}_2)(\mu\text{-CO})]$  ( $\text{M} = \text{Rh}$ ,  $\text{CR}_2 = \text{флуоренил}$ ) претерпевают обратимое одноэлектронное окисление до соответствующих метастабильных катион-радикалов, которые преобразуются в моноядерные комплексы [77]. Предполагается, что ослабление связей во фрагменте  $\text{M-CR}_2\text{-M}$  при окислении обусловлено переносом электрона со связывающей ВЗМО между  $\text{M}$  и  $\text{CH}_2$ -мостиком, а при восстановлении – переносом электрона на антисвязывающую НВМО комплексов.

В этой главе вместе с биядерными комплексами можно рассмотреть и редокс-свойства некоторых трех-, четырех- и пятиядерных комплексных соединений, в которых содержатся биядерные фрагменты. Соединения  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\{\text{phen-C}\{\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{dppm})\}\text{C-tolyl}\}](\text{PF}_6)_2$  и  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\{\text{tolyl-C}\{\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{dppm})\}\text{C-phen-C}\{\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{dppm})\}\text{C-tolyl}\}](\text{PF}_6)_2$  окисляются в две одноэлектронные стадии [78]. Причем первые стадии необратимые, а вторые - обратимые. Комплексы  $[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-dmpm})]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{C}\equiv\text{CR}$  ( $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ,  $\text{H}$ ) претерпевают две близкие последовательные обратимые одноэлектронные стадии окисления и восстановления (табл. 3) [79]. Близкое значение потенциала окисления объясняется незначительными электронными взаимодействиями между двумя блоками и, как следствие, равноценностью дикобальтовых частей. В отличие от  $[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-dmpm})]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{C}\equiv\text{CR}$  ( $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ,  $\text{H}$ ), в комплексе  $3\text{-}[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-dppa})\{\mu_2\text{-}\eta^2\text{-(HC}_2\text{)}\}]_2\text{-}4\text{-}[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu_2\text{-g}^2\text{-(HC}_2\text{)}\}]\text{C}_4\text{H}_2\text{S}$  дикобальтовые центры  $\text{C}_2\text{Co}_2(\text{CO})_4$  и  $\text{C}_2\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{dppa})$  неравноценны, вследствие чего для этого соединения наблюдается по два необратимых и обратимых процесса окисления и восстановления [79]. Необратимые редокс-процессы, как предполагают авторы, протекают на первом дикобальтовом центре, обратимые - на втором.

В некоторых соединениях мостиковые лиганды настолько прочно укрепляют связь М-М, что редокс-превращения протекают только на лигандах. Так, соединения  $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-1,4-Fc}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{O}\}]$  и  $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-1,5-Fc}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{O}\}]$  окисляются в две обратимые одноэлектронные стадии, связанные с удалением электрона с атома железа в ферроценсодержащем лиганде [80]. Волны окисления  $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-1,4-Fc}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{O}\}]$  отчетливо разделены, в то время как волны  $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-1,5-Fc}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{O}\}]$  почти сливаются в одну. Это, вероятно, связано с электрохимической эквивалентностью ферроценовых лигандов в первом соединении и неэквивалентностью лигандов во втором комплексе. Аналогичная картина наблюдается для  $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^3\text{-C=N(Me)(R)CHC(Fc)\}\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})(\text{Cp})_2][\text{SO}_3\text{CF}_3]$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R} = \text{Xyl}$ ) [81].

Следует отметить электрохимическое поведение кластера  $[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{30}]$ , молекула которого состоит из двух октаэдрических фрагментов  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}$ , связанных друг с другом связью Rh-Rh и двумя мостиковыми СО-лигандами [82]. Строение этого кластера можно рассматривать как суперпозицию двух шестиядерных комплексов. Восстановление  $[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{30}]^{2-}$  протекает в две одноэлектронные необратимые стадии с разрывом связи Rh-Rh. Окисление кластера  $[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{30}]^{2-}$  протекает в одну необратимую двухэлектронную стадию до незаряженного продукта. Необратимый характер окисления соединения  $[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{30}]^{2-}$  связан с протеканием быстрых последующих химических реакций, включающих, вероятно, разрыв связи М-М. Таким образом, общие закономерности электрохимического поведения биядерных соединений могут быть применены и к кластерным молекулам в тех случаях, когда в последних имеются структурно- (и электронно-) аналогичные фрагменты.

Интересные редокс-свойства проявляют биядерные комплексы с мостиковым фенилвинилиденовым лигандом, что связано с особенностями их строения. Центральным фрагментом  $\mu$ -винилиденовых биядерных комплексов является метилендиметаллациклопропановая система,

геометрические параметры которой (длина связей  $M-C^1$ ,  $M'-C^1$ ,  $M-M'$ ; углы  $MC^1M'$ ,  $MC^1C^2$ ) сильно зависят от природы атомов  $M$  и  $M'$ , их лигандного окружения.

В зависимости от электронных свойств металлсодержащих фрагментов различают 4 основных типа взаимодействия между системой  $M=C^1=C^2$  и  $M'$  в  $\mu$ -ВК (схема 3) [33].

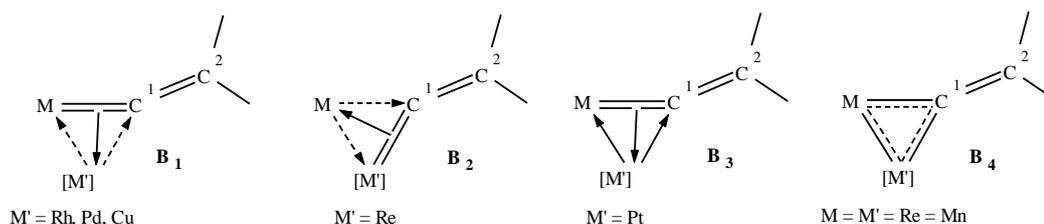


Схема 3

Наибольшей химической устойчивостью обладают гомометаллические комплексы, в которых взаимодействие между металлсодержащими фрагментами с одинаковой симметрией атомных орбиталей осуществляется по  $B_4$  типу.

В гетерометаллических  $\mu$ -винилиденовых комплексах размеры и электронные свойства атомов  $M$  и  $M'$  различаются, поэтому их рассматривают как металлоалленовые  $\pi$ -комплексы [33, 83]. При таком подходе считается, что система  $MM'C^1=C^2$  образуется в результате донорно-акцепторного взаимодействия, то есть переноса электронной плотности с  $\pi$ -МО связи  $M=C^1$  на вакантные  $d$ -орбитали атома  $M'$  ( $\sigma$ -компонента), и обратного донорного взаимодействия ( $\pi$ -компонента)  $d_{\pi}(M') \rightarrow \pi^*(M=C^1)$ .

В случае  $\mu$ -винилиденовых комплексов вклад  $\pi$ -компоненты можно оценить по величине угла  $M-C^1-C^2$ : чем ближе этот угол к  $180^\circ$ , тем меньше  $\pi$ -вклад (структура  $B_2$  на схеме 3). Относительный вклад  $\sigma$ - и  $\pi$ -компонент может определяться совокупностью таких факторов, как природа, степень

окисления и размеры атомов М и М', их лигандное окружение, заместители у атома С<sup>2</sup> и др. [3].

Восстановление гомометаллического фенилвинилиденового комплекса  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2(\mu\text{-C}=\text{CHPh})$  протекает в две стадии, причем первая двухэлектронная стадия обратима (табл. 4), в отличие от необратимой одноэлектронной редокс-стадии  $\text{Cr}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ , так как осуществляется по В<sub>4</sub> типу, но протекает с разрывом связи Mn-Mn. Предполагаемый механизм восстановления  $\mu$ -винилиденового комплекса  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2(\mu\text{-C}=\text{CHPh})$ , хорошо согласуется с результатами расчета электронной структуры родственного  $\mu$ -карбенового комплекса  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2(\mu\text{-CH}_2)$ , которые показали, что НВМО этого соединения является разрыхляющая  $\sigma^*$ -орбиталь, основной вклад в которую вносят АО металлов. Присоединение третьего электрона протекает необратимо, так как приводит к разрыву связи Mn- $\mu\text{-C}^1$  (схема 4) [36, 84].

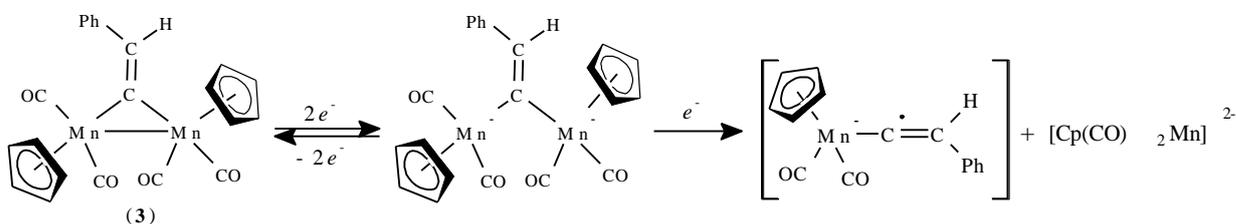


Схема 4

Электрохимические данные согласуются с результатами рентгеноструктурных исследований, согласно которым связь Mn-Mn в комплексе  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2(\mu\text{-C}=\text{CHPh})$  короче ( $2.734 \text{ \AA}$  [85]), а значит и прочнее, чем в  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  ( $2.904 \text{ \AA}$  [86]).

Замена одного марганецсодержащего фрагмента  $\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cr}$  в гомометаллическом винилиденовом комплексе на более электронодонорный фрагмент  $\text{M}(\text{LL}')$  ( $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ ) с терминальными фосфорсодержащими лигандами LL' приводит к смещению значений редокс-потенциалов в катодную область [36, 84]. Восстановление этих гетерометаллических

комплексов, в отличие от  $\text{Cr}_2(\text{CO})_4\text{Mn}_2(\mu\text{-C}=\text{CPh})$ , протекает в одну необратимую одноэлектронную стадию. Следовательно, металлосодержащий фрагмент  $\text{MLL}'$  ( $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ ) настолько увеличивает энергию НВМО биядерных комплексов, что уже присоединение первого электрона приводит к разрыву связи  $\text{Mn-M}$ .

Следует отметить, что увеличение размера фосфорсодержащих лигандов происходит в ряду  $\text{P}(\text{OPh})_3 < \text{P}(\text{OPr}^i)_3 < \text{PPh}_3$  [87, 88]. В таком же ряду должно происходить и смещение редокс-потенциалов биядерных комплексов. Однако,  $\text{MnPt}$  комплексы, содержащие  $\text{PPh}_3$ -лиганд, выпадают из общей закономерности и восстанавливаются легче, чем аналогичные соединения с лигандами  $\text{P}(\text{OPh})_3$  и  $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$ . Это свидетельствует об увеличении электрофильного характера атома  $\text{Pt}$  при переходе от фосфитсодержащих к трифенилфосфиновым комплексам, причиной которого является перенос избыточной электронной плотности с атома платины на  $\pi^*$ -орбитали одного из карбонильных лигандов при соседнем атоме марганца. Результатом переноса электронной плотности является образование полумостикового взаимодействия  $\text{CO}_{\text{Mn}} \cdots \text{Pt}$ . Полученные электрохимические данные подтверждаются результатами РСА и ИК спектроскопии [89-91].

Замена терминальных фосфорсодержащих лигандов  $\text{LL}'$  при атоме  $\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) на хелатные дифосфиновые  $\text{P-P} = \text{dppm}, \text{dppr}, \text{dppr}$  приводит к еще большему смещению редокс-потенциалов в катодную область [92, 93]. Одноэлектронное восстановление биядерных фенилвинилиденовых комплексов с хелатными дифосфиновыми лигандами протекает квазиобратимо, что свидетельствует об их большей устойчивости в редокс-реакциях по сравнению с комплексами с терминальными лигандами. Это связано с тем, что  $\text{CO}$ -группа при атоме  $\text{Mn}$  становится мостиковой (схема 5), увеличивая прочность связи металл-металл [94]. При этом, возможно перераспределение зарядов в металлах за счет смещения электронной плотности от атома второго металла к атому марганца [95].

Следует отметить, что значение потенциала первой волны восстановления биядерного комплекса  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{dppm})$  совпадает с потенциалом восстановления комплекса  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ . Вероятно, это связано с размыканием четырехчленного цикла  $\text{PtP}(\text{CH}_2)\text{P}$  и переходом  $\text{dppm}$  из хелатной в монодентатную координацию в условиях проведения электрохимической реакции [91]. Напротив, пяти- и шестичленные циклы  $\text{Pt-P}(\text{CH}_2)_n\text{P}$  при химических превращениях биядерных комплексов  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{dppe})$  и  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{dppp})$  сохраняются [91, 96]. Также наличием этих циклов объясняется аномальное редокс-поведение комплексов  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnM}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{P-P})$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ;  $\text{P-P} = \text{dppe}, \text{dppp}$ ), связанное с тем, что значения редокс-потенциалов и схемы их редокс-превращений не зависят от лиганда  $\text{dppe}$  и  $\text{dppp}$  и атома второго металла  $\text{Pd}$  и  $\text{Pt}$  [91].

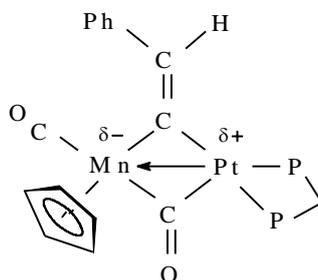


Схема 5

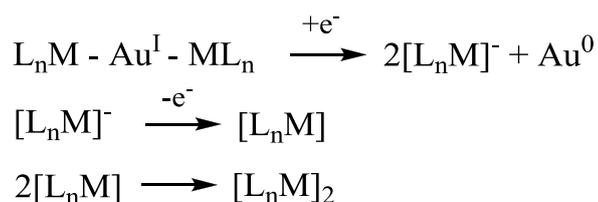
Таким образом, показано существенное отличие электрохимического поведения двух групп биядерных комплексов: соединения, не содержащие мостиковых лигандов, окисляются и восстанавливаются, как правило, с разрывом связи  $\text{M-M}$ ; соединения с мостиковыми лигандами сохраняют связь  $\text{M-M}$  в редокс-реакциях. Промежуточное положение занимают соединения с лабильными мостиковыми группами, такими, например, как  $\text{CO}$ -лиганд. Так, соединения  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  [48],  $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$  [97, 98],  $[\text{OsCp}(\text{CO})_2]_2$  [99] могут восстанавливаться по схеме аналогичной для биядерных карбониллов, не

содержащих мостиковые лиганды, что объясняется наличием равновесия между мостиковыми и немостиковыми формами в растворе.

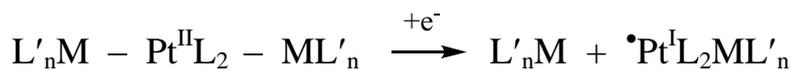
### 1.2.3 Редокс-свойства трехъядерных соединений переходных металлов линейного и циклического строения, содержащих различные органические лиганды

Восстановление открытых металлоцепей с двумя  $\sigma$ -связями металл-металл, как правило, протекает при более положительных значениях потенциалов, чем восстановление соответствующих гомодиметаллических соединений, и с разрывом по крайней мере одной из связей металл-металл.

Симметричные анионы  $[L_nM - Au^I - ML_n]^-$  ( $L_nM = CrM(CO)_3$ ,  $M = Cr, Mo, W$ ), содержащие две связи металл-золото, восстанавливаются в одну необратимую одноэлектронную стадию с разрывом обеих связей  $M-Au^I$  и образованием металлкарбонильных анионов и  $Au$  [100]. Металлокарбонильные анионы претерпевают дальнейшие электрохимические превращения и образуют гомометаллические биядерные комплексы по следующей схеме:



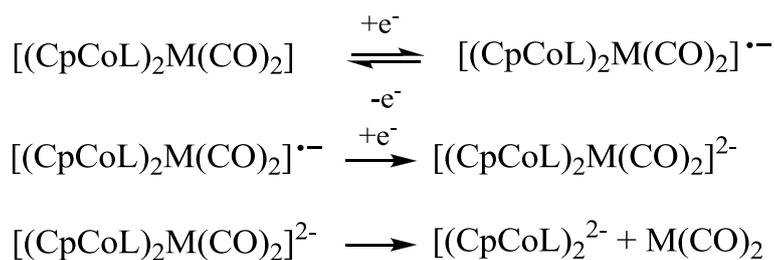
Электрохимически необратимое одноэлектронное восстановление линейных триметаллических  $Pt^{II}$  изоцианидных соединений  $L'_nM - Pt^{II}L_2 - ML'_n$  ( $L'_nM = CrM(CO)_3$ ,  $M = Cr, Mo, W$ ;  $Fe(CO)_3NO$ ,  $Co(CO)_4$ ,  $Mn(CO)_5$ ,  $L = BuCN, C_6H_{11}NC$ ) приводит к разрыву только одной связи  $M-Pt^{II}$  и образованию парамагнитного гетерометаллического радикала  $\cdot Pt^I L_2 ML'_n$  живущего при комнатной температуре в пропиленкарбонате необычно долго  $\sim 30$  мин [100]:



Таким образом, исследование электрохимического восстановления металлоцепей, не содержащих мостиковых лигандов, показало, что наличие в них нескольких  $\sigma$ -связей М-М не приводит к существенным изменениям в характере восстановления по сравнению с соответствующими биядерными комплексами.

Для металлоцепей с двумя  $\sigma$ -связями металл-металл характерны квазиобратимые и необратимые электрохимические превращения, приводящие к разрыву связи металл-металл или протекающие с сохранением металлоостова, что показывает большую устойчивость трехъядерных кластеров с мостиковыми лигандами в редокс-реакциях по сравнению с кластерами с открытыми металлоцепями.

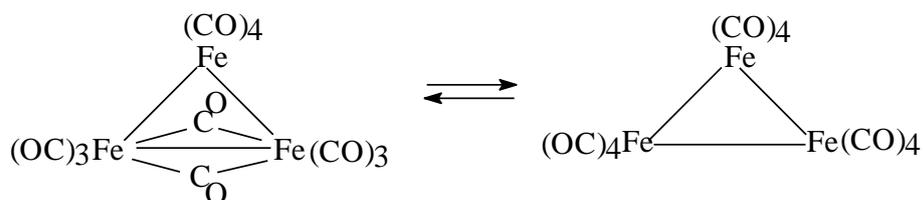
Трехъядерные кластеры  $[(CpCoL)_2M(CO)_2]$  ( $L = S_2C_6H_4, Se_2C_6H_4$ ;  $Cp = \eta^5-C_5H_5$ ;  $M = Mo, W$ ) восстанавливаются в две последовательные одноэлектронные стадии. Причем первая стадия квазиобратима, а вторая необратима и приводит к образованию дикобальтовых и М-содержащих частей ( $M = Mo, W$ ) по ЕЕС механизму [101]:



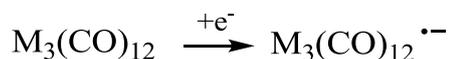
Кластеры с цепью Fe(I)-Fe(II)-Fe(I) и сульфидными мостиковыми лигандами претерпевают квазиобратимое окисление и необратимое восстановление с потерей или присоединением одного электрона в каждой стадии (табл. 5) [102]. Все редокс-процессы протекают с сохранением металлоостова, а необратимость обусловлена разрывом связи Fe-CO.

Координация лигандов в трехчленных металлоциклах, в отличие от комплексов металлов линейного строения, имеет больше вариантов и, как следствие этого, для этих соединений характерны различные типы электрохимических превращений.

Молекулы 48-электронных трехъядерных гомометаллических карбонильных кластеров  $M_3(CO)_{12}$  ( $M = Ru, Os$ ) имеют строение металлоостова в виде равностороннего треугольника, окруженного 12 терминальными CO-лигандами [103]. Спектроскопическое исследование комплексов показало, что строение металлоостова сохраняется при растворении соединений в органических растворителях [104]. В отличие от  $M_3(CO)_{12}$  ( $M = Ru, Os$ ), в молекуле  $Fe_3(CO)_{12}$  присутствуют два мостиковых CO-лиганда [103], а в растворе для  $Fe_3(CO)_{12}$  предполагается существование динамического равновесия между мостиковой и немостиковой формой [105]:



Кластерные соединения  $M_3(CO)_{12}$  ( $M = Fe, Ru, Os$ ) вступают в реакцию одноэлектронного восстановления с образованием анион-радикалов [106-109]:

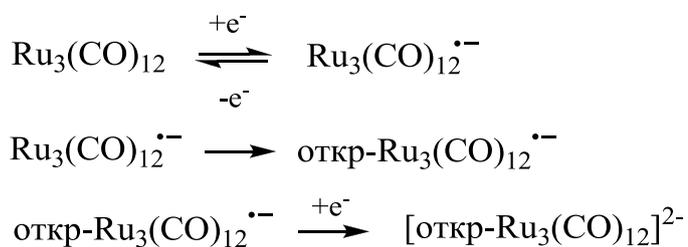


Образование анион-радикалов  $[M_3(CO)_{12}]^-$  ( $M = Fe, Ru, Os$ ) полностью обратимо при комнатной температуре только в ацетонитриле (табл. 6), в хлористом метиле, ацетоне и тетрагидрофуране обратима только волна  $[Fe_3(CO)_{12}]^-$ , причем в двух последних растворителях обратимость наблюдается при температурах ниже 268 и 223 К, соответственно [105-107,

110]. Большая устойчивость в редокс-реакциях  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  по сравнению с рутениевыми и осмиевыми аналогами связана как раз с наличием динамического равновесия мостиковой-немостиковой формами в железном кластере [111]. Электрохимическое восстановление соединений типа  $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ ) затрудняется с увеличением атомного номера металла:  $\text{Os} > \text{Ru} > \text{Fe}$ .

Вторая стадия восстановления  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  обратима полностью только в ацетонитриле [108], так как в остальных растворителях полученный в ходе электрохимической реакции дианион быстро реагирует с нейтральным кластером, образуя два анион-радикала [112]. В присутствии доноров протонов  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]^{2-}$  переходит в гидридную форму, что приводит к увеличению высоты волны восстановления примерно в два раза.

Для трехъядерного карбонила  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  в атмосфере CO в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  на Hg, Pt и Cu электродах предложен другой механизм восстановления [108, 113] по  $\text{E}_1\text{CE}_2\text{C}$ -схеме:



$\text{Откр-}[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]^{2-}$  способен обратимо терять один CO-лиганд с образованием линейного дианиона, который впоследствии очень быстро превращается в циклический.

Замещение CO-лигандов (от 1 до 3) в металлоцикле  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  на фосфорсодержащие лиганды  $[\text{PPh}_3, \text{P}(\text{OMe})_3, \text{P}(\text{OPh})_3]$  приводит к смещению значений потенциалов восстановления кластеров в катодную область в соответствии с электронодонорными способностями вводимых лигандов [106, 107]. Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что

основной вклад в НВМО и ВЗМО вносят АО металлов. Поэтому увеличение заряда на атомах железа в этих кластерах при замещении СО-групп увеличивает энергию НВМО, которую занимает электрон при восстановлении, что проявляется в смещении величин потенциалов в катодную область.

В пределах серии монозамещенных производных  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}\text{L}$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3$ ,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ,  $\text{P}(\text{OPh})_3$ ) [111] в отличие от моноядерных соединений отсутствует четкая зависимость смещения потенциала от  $n$ -донорной способности фосфорсодержащих лигандов. Вероятно, это связано с тем, что в моноядерных соединениях характер МО определяется вкладом АО как металла, так и лигандов. В то время как в трехядерных кластерах преимущественно АО атомов металлоцикла, поэтому небольшие изменения заряда на атомах металла нивелируются в результате делокализации электронной плотности в металлоцикле. Увеличение числа фосфорсодержащих заместителей приводит к увеличению скорости разложения анион-радикалов.

Обратимое одноэлектронное окисление обнаружено только для соединения  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9[\text{P}(\text{OMe})_3]_3$  [111]. Вероятно, замещение трех карбонильных групп приводит к такому увеличению электронной плотности на атомах железа, что повышает энергию ВЗМО кластера и становится возможным окисление.

Кластер  $(\text{N-N})\text{Fe}_3(\text{CO})_9$  [(N-N) = 2,3-диазонорборен] восстанавливается в две обратимые одноэлектронные стадии с образованием анион-радикала и дианиона [114]. Замещение СО-групп на 1-3 группы  $\text{P}(\text{OMe})_3$  приводит к смещению значений потенциалов восстановления в катодную область.

Редокс-активными центрами в кластерных соединениях могут быть не только металлоостовы, но и лиганды. Так, кластер  $1,2\text{-Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{dpprq})$  обратимо восстанавливается с присоединением одного электрона и претерпевает многоэлектронное окисление [115]. Электрон при восстановлении присоединяется к лиганду  $\text{dpprq}$ , а при окислении электроны

удаляются с осмиевого металлоостова. Аналогичная картина наблюдается и для изомерного кластера  $1,1\text{-Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppq})$  только со смещением значений потенциала восстановления в катодную область, а окисления – в анодную.

Интересные редокс-свойства проявляют осмиевые кластерные соединения, содержащие в качестве лиганда – ферроцен, так как имеют несколько редокс-центров.

Трехъядерные кластеры  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\{\mu\text{-NC}_5\text{H}_3\text{C}\equiv\text{C}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}]$  и  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\{\mu\text{-NC}_5\text{H}_3\{\text{C}_2\text{CO}_2(\text{CO})_6\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}]$  окисляются в две стадии [114]. Причем, первые стадии окисления квазиобратимые и соответствуют окислению ферроценовой части соединения. Вторые стадии окисления необратимы и протекают на осмиевом металлоостове. Значения потенциалов окисления вторых волн немного смещены в катодную область по сравнению с пиридиновым аналогом  $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_4)]$ , что объясняется донированием электронов от ферроценсодержащего лиганда на осмиевый металлоостов.

В некоторых случаях редокс-процессы могут протекать только на лигандах [117]. Например, трехъядерные кластеры осмия  $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^3, \eta^3\text{-}\{\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_3\text{CCC}(\text{S})\text{C}(\text{Fc})\text{CHO}\})]$  окисляются в одну двухэлектронную стадию [118]. Большое значение  $\Delta E_p$  для этой редокс-стадии свидетельствует о возникновении двух близко расположенных редокс-процессов. Значение потенциала полуволны близко к значению окисления ферроценов в идентичных экспериментальных условиях, следовательно, окисление протекает на ферроценсодержащих частях кластера. Равноценность ферроценовых заместителей авторы объясняют дополнительной стабилизацией мостиковым лигандом. В отличие от  $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^3, \eta^3\text{-}\{\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_3\text{CCC}(\text{S})\text{C}(\text{Fc})\text{CHO}\})]$ , ферроценовые части кластера  $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_9\{\mu_3, \eta^1: \eta^3: \eta^1\text{-FcC}_2\text{CH}=\text{COCFc}\}]$  неравноценны и он окисляется в две обратимые стадии [119].  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\text{C}(\text{R})=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{H})\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5\}]$  окисляется в одну одноэлектронную стадию [120]. Особенностью этого кластера является

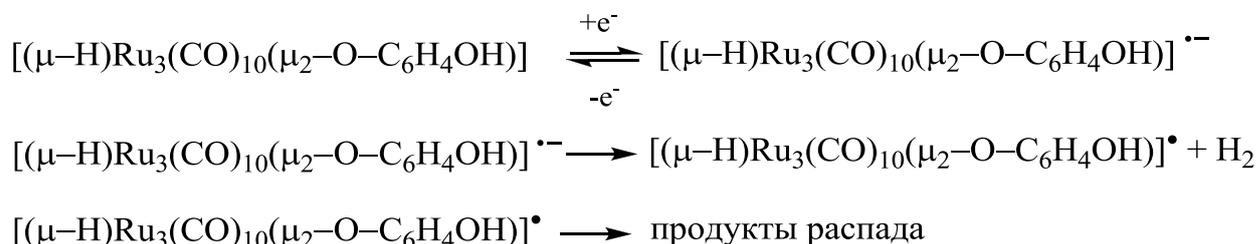
образование двух близких волн окисления на вольтамперограмме, связанных с адсорбцией продуктов окисления на поверхности платинового электрода.

$\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{Pr-PyCa})$  [ $\text{Pr-PyCa} = \sigma\text{-N}, \sigma\text{-N}'\text{-pyridine-2-carbaldehyde-N-isopropyl-imine}$ ],  $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-C}_5\text{H}_3\text{N-2-C(H)=N-}^i\text{Pr})$ ,  $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-6-CH}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N-2-C(H)=N-}^i\text{Pr})$  и  $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-2,3-dipyrid-2'-ylbenzoquinoline-14-yl})$  восстанавливаются в две стадии [121]. Причем первая стадия обратима при низких температурах.

Трехъядерные железосодержащие кластеры  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-pyNH})(\mu\text{-H})$  и  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-pymNH})(\mu\text{-H})$  в ацетонитриле окисляются и восстанавливаются в одну необратимую редокс-стадию [122] (табл. 7). Однако, отклонение от линейности функции  $\frac{i_p}{\sqrt{v}}$  при медленной скорости сканирования указывает на то, что в редокс-процессах может участвовать больше одного электрона.

Родственные рутениевые кластеры  $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-pyNH})(\mu\text{-H})$  и  $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-pymNH})(\mu\text{-H})$  окисляются и восстанавливаются в две одноэлектронные необратимые стадии (табл. 7). Обратимость не улучшается даже при увеличении скорости сканирования.

Кластер  $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{OH})]$  претерпевает одну необратимую одноэлектронную стадию восстановления в хлористом метиле по ЕСС механизму [123]:



Окисление кластера  $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{OH})]$  протекает в одну необратимую двухэлектронную стадию.

Трехъядерный кластер  $[\{\text{Pt}\}_3(\text{CO})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)$  [ $\{\text{Pt}\}_3 = \text{Pt}_3(\mu\text{-PBu}^t_2)_3$ ] окисляется в две и восстанавливается в одну одноэлектронные стадии

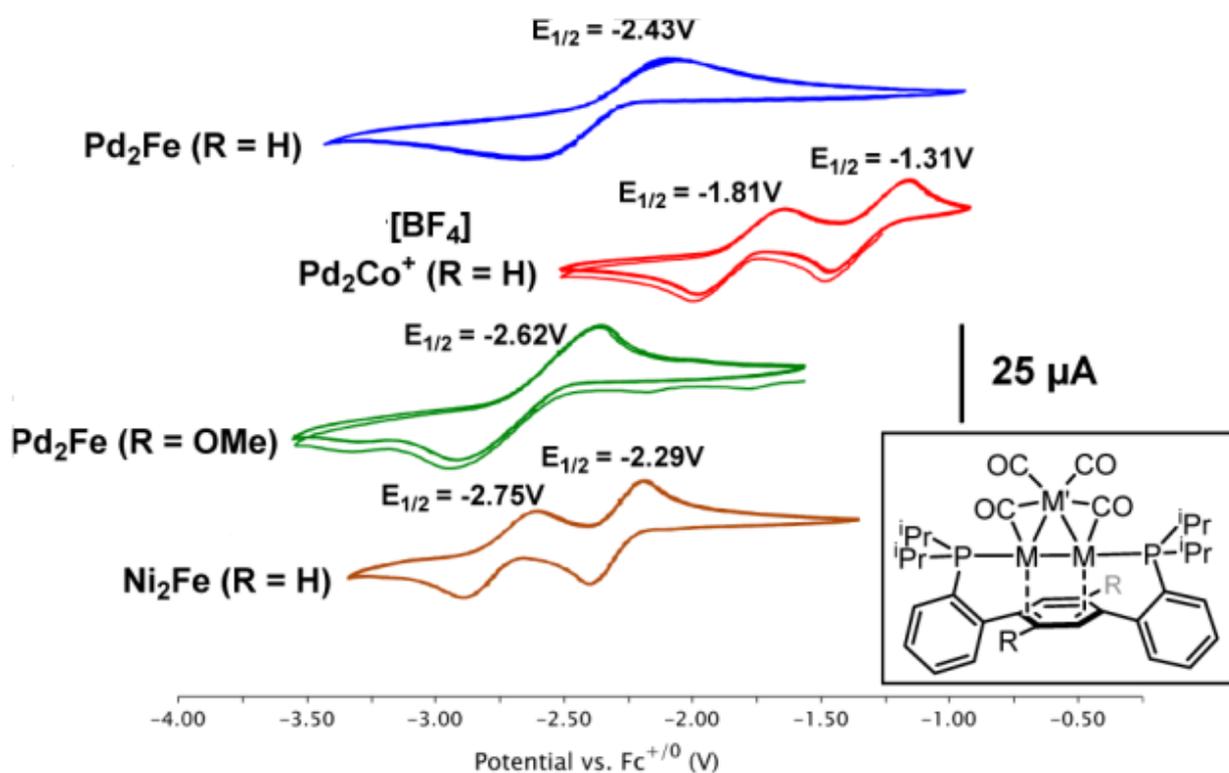
(табл. 8) [124, 125]. Первая стадия окисления обратима и приводит к относительно стабильному катион-радикалу. Вторая стадия необратима из-за последующей химической реакции дикатиона. Одноэлектронное восстановление необратимо и может по высоте соответствовать двухэлектронному вследствие того, что в присутствии доноров протонов кластер переходит в гидридную форму, восстанавливаемую при тех же значениях потенциалов, что и исходный кластер. Замена  $\text{CF}_3\text{SO}_3$  на галогенидный лиганд Cl, Br, I приводит к смещению значений редокс-потенциалов в катодную область, что согласуется с расчетом энергий молекулярных орбиталей, согласно которому электрон в галогенидных комплексах будет занимать  $\pi^*$ -орбиталь системы  $\text{PtCO}^+$ . Введение электроннодонорных лигандов R [R = H,  $\text{CCSiMe}_3$ ,  $\text{CC-C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CC-C}_6\text{H}_4\text{-4-CCH}$ ] вместо  $\text{CF}_3\text{SO}_3$  также приводит к смещению значений потенциалов окисления в катодную область. Однако, первая волна для новых комплексов обратима или квазиобратима, что свидетельствует об их большей устойчивости по сравнению с исходным и галогензамещенными кластерами.

Для платиновых кластеров с ферроценовыми лигандами [ $\{\text{Pt}\}_3(\text{CO})_3$ ] [ $\{\text{Pt}_3\}\text{CC}-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]_2$ ] [ $\{\text{Pt}_3\} = \text{Pt}_3(\mu\text{-P}^t\text{Bu})_3(\text{CO})_2$ ] наблюдаются шесть окислительных процессов [126]. Причем все процессы окисления квазиобратимы. Наличие большого числа окислительных стадий авторы объясняют электронными взаимодействиями платиновых остовов и ферроценосодержащих частей. Замена атома платины на атом палладия приводит к смещению значений редокс-потенциалов кластеров  $\text{Pd}_3(\mu\text{-P}^t\text{Bu})_3(\text{CO})_2\text{R}$  [R = Cl, Br, I,  $(\text{CO})\text{PF}_6$ ,  $(\text{NCCCH}_3)\text{PF}_6$ ,  $\text{PyPF}_6$ ] в катодную область, что согласуется с электронодонорной способностью атома палладия (табл. 9) [127]. Первые стадии окисления палладиевых кластеров квазиобратимы или обратимы.

Кластеры с металлоостовами  $\text{Pd}_2\text{Fe}$ ,  $\text{Pd}_2\text{Co}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Fe}$  (рис. 1) претерпевают квазиобратимые процессы восстановления [128]. Причем, кластеры с

остовами Pd<sub>2</sub>Co и Ni<sub>2</sub>Fe последовательно восстанавливаются в две одноэлектронные стадии, а с остовами Pd<sub>2</sub>Fe – одну двухэлектронную.

Кластеры [FeIr<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>(μ<sub>3</sub>:η<sup>2</sup>-PhCCPh)] и [Fe<sub>2</sub>Rh(CO)<sub>8</sub>(μ<sub>4</sub>:η<sup>2</sup>-PhCCPh)] претерпевают в ацетонитриле по одной стадии одноэлектронного восстановления [129]. Причем, только восстановление кластера [FeIr<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>(μ<sub>3</sub>:η<sup>2</sup>-PhCCPh)] квазиобратимо. Окисление этих кластеров не наблюдается, что отличает их электрохимическое поведение от родственного четырехъядерного кластера [Fe<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>(μ<sub>4</sub>:η<sup>2</sup>-PhCCPh)].



**Рисунок 2.** ЦВА трехъядерных кластеров (THF, Cy, 0.1 M [nBu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>], отн. AgNO<sub>3</sub>/Ag<sup>0</sup>, v = 100 мВ/с)

Восстановление двух трехъядерных кластеров PtCo<sub>2</sub>(μ-CO)(CO)<sub>6</sub>(μ-dppe) и PtCo<sub>2</sub>(μ-CO)(CO)<sub>7</sub>PPh<sub>3</sub> на Au, Pt, Hg – электродах протекает в одну необратимую стадию, однако механизмы восстановления кластеров отличаются [130]. Восстановление кластера PtCo<sub>2</sub>(μ-CO)(CO)<sub>6</sub>(μ-dppe) протекает через образование анион-радикала, с последующим его

превращением до аниона  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  и Pt-, Co-содержащих фрагментов, не содержащих карбонильных фрагментов, что подтверждается данными ИК-спектроскопии. Восстановление же кластера  $\text{PtCo}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_7\text{PPh}_3$  приводит к образованию аниона  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  и радикалу  $[\text{PtCo}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)]^\cdot$ , который быстро димеризуется до четырехъядерного кластера  $\text{Pt}_2\text{Co}_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2$ . Механизм восстановления кластера с циклическим металлоостовом  $\text{PtCo}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_7\text{PPh}_3$  аналогичен механизму восстановления кластера линейного строения  $[(\text{OC})_4\text{Co}(\text{PtL}_2)\text{Co}(\text{CO})_4]$  ( $\text{L} = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$ ) [98].

Кластеры  $\text{PtCo}_2(\text{CO})_7(\mu\text{-dppe})$  и  $\text{PtCo}_2(\text{CO})_8\text{PPh}_3$  окисляются в две одноэлектронные стадии. Первая стадия окисления обратима при высоких скоростях сканирования потенциала, вторая – необратима и приводит к разрушению металлоостова. Соединение  $\text{PtCo}_2(\text{CO})_7(\mu\text{-dppe})$  восстанавливается труднее, но окисляется легче, чем соединение  $\text{PtCo}_2(\text{CO})_8\text{PPh}_3$ . Вероятно, это связано с более высокой электронной плотностью на атоме платины в  $\text{PtCo}_2(\text{CO})_7(\mu\text{-dppe})$ , благодаря более электронодонорному эффекту от хелатного лиганда dppe, чем от терминальных лигандов  $\text{PPh}_3$  и  $\text{CO}$ .

Трехъядерные кластеры  $[\{(\eta^5\text{-Cp})\text{Rh}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)\}\text{Co}_2(\text{CO})_5]$ ,  $[\{(\eta^5\text{-Cp})\text{Ir}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)\}\text{Co}_2(\text{CO})_5]$ ,  $[\{(\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Rh}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)\}\text{Co}_2(\text{CO})_5]$  квазиобратимо восстанавливаются в одну одноэлектронную стадию в ацетонитриле [131]. Как показали теоретические исследования, присоединение электрона происходит на НЗМО  $\text{Co}_2$ -части. Значения этих потенциалов восстановления расположены между потенциалами восстановления металлодитиолонов, исходных моноядерных комплексов  $\text{LM}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)$  ( $\text{L} = \text{Cp}, \text{C}_6\text{Me}_6$ ;  $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ) (-1.58 и -2.00 В в дихлорметане) и потенциалом восстановления родственного соединения  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ .

Кластер  $\text{FeCo}_2(\text{CO})_7(\mu\text{-CO})(\mu\text{-PPh}_2)_2$  окисляется в одну необратимую стадию и восстанавливается в три обратимые стадии [132]. Однако, первая и третья стадия обратимы как при низких, так и при высоких скоростях сканирования, а вторая стадия только при высоких скоростях. Авторы [130]

объясняют это тем, что кластер восстанавливается до анион-радикала, а затем до нестабильного дианиона, который претерпевает быструю структурную перегруппировку с разрывом связей в металлоцикле. Полученный продукт обратимо присоединяет электрон на третьей стадии восстановления.

Трехъядерные кластеры  $[\text{Pd}_2\text{CoI}(\text{CO})_3(\mu\text{-dppm})_2]$  и  $[\{\text{Pd}_2\text{Co}(\text{CO})_3(\mu\text{-dppm})_2\text{PR}_3\}(\text{PF}_6)]$  восстанавливаются в две одноэлектронные квазиобратимые стадии [133-134]. В то время как родственные комплексы, в которых один атом Pd заменен на атом Pt  $[\{\text{PtPdCoX}(\text{CO})_3(\mu\text{-dppm})_2\}(\text{PF}_6)]$  [ $\text{X} = \text{Co}(\text{CO})_4, \text{J}, \text{PPhMe}_2$ ] (соединение  $[\{\text{PtPdCo}_2(\text{CO})_7(\mu\text{-dppm})_2\}(\text{PF}_6)]$  из-за особенностей строения можно отнести к трехъядерным металлоциклам, так как  $\text{Co}(\text{CO})_4$  находится вне цикла) восстанавливаются в одну квазиобратимую двухэлектронную стадию.

Трехъядерные фенилвинилиденовые кластеры  $\text{CpMnFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5\text{LL}'$  [ $\text{L} = \text{CO}, \text{L}' = \text{PPh}_3; \text{LL}' = \text{P}(\text{OPr}^i)_3; \text{LL}' = \text{dppm}$ ], имеющие металлоостов в виде трехчленного металлоцикла MnFePt, в отличие от биядерных комплексов с металлоостовом MnPt, восстанавливаются в три стадии при более положительных потенциалах [92]. Причем, первая волна восстановления квазиобратимая двухэлектронная, вторая и третья – необратимые одноэлектронные (табл. 10). Следовательно, введение третьего атома металла (Fe) приводит к повышению устойчивости трехъядерных комплексов в редокс-реакциях, что может быть обусловлено делокализацией электронной плотности в металлоцикле [135].

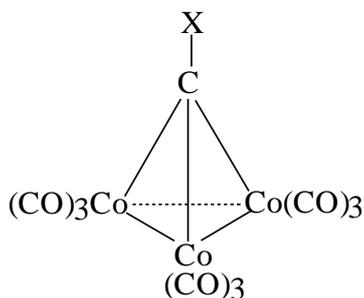
При восстановлении трехъядерных комплексов  $\text{CpMnFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5\text{LL}'$  [ $\text{L} = \text{CO}, \text{L}' = \text{PPh}_3; \text{LL}' = \text{P}(\text{OPr}^i)_3; \text{LL}' = \text{dppm}$ ] наблюдается разделение первой двухэлектронной волны на две (соотношение предельных токов  $i_{\text{пр}}$  этих волн приблизительно равно 2:1), что свидетельствует о наличии двух изомеров в растворе. Электрохимические данные согласуются с результатами ИК- и ЯМР-спектроскопического исследования комплексов [136, 137].

Значения потенциалов восстановления второй и третьей волн трехъядерных кластеров с терминальными фосфорсодержащими лигандами совпадают с  $E_{1/2}$  восстановления моноядерного комплекса  $\text{CrMn}(\text{CO})_3$ . Это может свидетельствовать о том, что в ходе необратимого восстановления трехъядерных комплексов происходит разрыв связей Mn-Pt и Fe-Pt с образованием цимантрена.

Окисление кластеров  $[\text{PdMCo}(\text{CO})_3(\mu\text{-dppm})_2\text{X}][\text{PF}_6]$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ;  $\text{X} = \text{Co}(\text{CO})_4, \text{J}, \text{PPhMe}_2, \text{PPh}_3$ ) протекает необратимо в две одноэлектронные стадии. Это связано с тем, что на первой стадии происходит отрыв терминального лиганда X ( $\text{X} = \text{Co}(\text{CO})_4, \text{J}, \text{PPhMe}_2, \text{PPh}_3$ ).

Исследована большая серия трехчленных металлоциклов, центрированных с одной из двух сторон треугольника различными  $\mu_3$ -лигандами, имеющими в качестве ключевого атома углерод и другие элементы. Более подробно изучено электрохимическое поведение 48-электронных трикобальткарбонильных кластерных соединений типа  $(\mu_3\text{-CX})\text{Co}_3(\text{CO})_9$ .

Кластеры  $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CX})$  представляют собой несколько искаженный тетраэдр с остовом  $\text{Co}_3$ , как правило, не претерпевающий серьезных изменений геометрии молекулы или энергии уровней в редокс-превращениях [138-140].



Для кластерных соединений этого типа, как и для большинства трехъядерных циклических карбонильных кластерных соединений переходных металлов с 48-валентными электронами, характерно обратимое одноэлектронное восстановление с образованием анион-радикалов. Так, трикобальткарбонильные кластерные соединения  $\text{XCo}_3(\text{CO})_9$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ ,

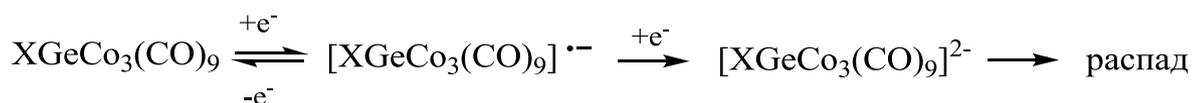
Br, J, Me, Et, Ph, CF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>Me, SiMe, Cl<sub>3</sub>) претерпевают обратимое одноэлектронное восстановление, которое приводит к стабильным анион-радикалам, живущими до нескольких часов [138-143]. Значительное время жизни анион-радикалов этого типа является следствием большой стабильности искаженного тетраэдра (Co<sub>3</sub>C-остова) и делокализации электронной плотности внутри него. Значения потенциалов сильно зависят от типа лиганда X.

Дальнейшее восстановление анион-радикалов протекает необратимо и сопровождается разрывом связей Co-Co с образованием аниона [Co(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. Окисление для кластеров XCoCo<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub> (X = H, F, Cl, Br, J, Me, Et, Ph, CF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>Me, SiMe, Cl<sub>3</sub>) не наблюдается.

Замена CO-лигандов на фосфорсодержащие производные XCoCo<sub>3</sub>(CO)<sub>9-n</sub>L<sub>n</sub> (L = PPh<sub>3</sub>, P(OPh)<sub>3</sub>, P(OMe)<sub>3</sub>; n = 1-3) приводит к увеличению электронной плотности на атомах кобальта и, как следствие, дианионы становятся менее стабильными, но становится возможным окисление этих кластеров. Причем, в трехзамещенных кластерах электронная плотность увеличивается уже настолько, что процессы окисления становятся обратимыми.

Сходство ЭПР-спектров замороженных растворов анион-радикалов фосфинпроизводных и незамещенных трикобальткарбонильных кластеров подтверждает, что основной вклад в НВМО, изменения в характере которых определяют потенциал восстановления, вносят орбитали атомов кобальта.

Кластеры (μ<sub>3</sub>-X)GeCo<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub> (X = Me, Ph) восстанавливаются в две одноэлектронные стадии [144, 145]. Первая стадия обратима и приводит к стабильным анион-радикалам [XGeCo<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>]<sup>-</sup>, охарактеризованных методом ЭПР. Присоединение второго электрона протекает необратимо и приводит к разрушению трикобальткарбонильных кластеров. Ниже представлена обобщенная схема восстановления кластеров (μ<sub>3</sub>-X)GeCo<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>:



Восстановление и окисление трехъядерных кобальткарбонильных кластеров  $\text{Co}_3(\text{CH})(\text{CO})_6\text{R}$  [ $\text{R} = \text{S}^{\text{Me}_3}$  (2,4,6-триметил-1,3,5-тритиан),  $(\text{CO})_3$ ] квазиобратимы при низкой скорости сканирования (табл. 11) [146]. Но уже при повторном сканировании происходит накопление продуктов разложения на электроде. Значительное влияние на значения редокс-потенциалов оказывает введение сильного электрондонирующего заместителя ( $\text{S}^{\text{Me}_3}$ ), смещая их в катодную область  $\sim 0.7$  В, что объясняется увеличением разности между энергиями НВМО и ВЗМО.

Четырехъядерные кластеры общей формулой  $\{\text{L}_m\text{M}\}(\text{C}\equiv\text{C})_x\{\text{M}'\text{L}'_n\}$  [ $\text{M}'\text{L}'_n = \text{C}\{\text{Co}_3(\text{CO})_9\}$ ,  $\text{L}_m\text{M} = \text{Cr}(\text{dppe})\text{Ru}$ ], в которых содержится трехъядерный металлоцикл, могут претерпевать до четырех одноэлектронных стадий: одну стадию восстановления и три окисления (табл. 12) [147]. Первая стадия восстановления обратима, а первая и вторая стадия окисления – необратимы, третья стадия окисления квазиобратима. Как предполагают авторы, это связано с тем, что окисление протекает на рутенийсодержащей части кластера, а восстановление – на кобальтовом металлоцентре.

Гетерометаллические 48-электронные кластерные соединения  $\text{RECo}_2\text{M}(\text{CO})_n$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ,  $\text{E} = \text{Ge}, \text{C}$ ,  $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ,  $\text{E} = \text{P}$ ,  $\text{M} = \text{Fe}$ ,  $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ,  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ), содержащие  $\mu_3$ -мостиковый лиганд  $\text{RE}$  ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{C}, \text{P}, \text{S}, \text{Se}$ ), [144-145] восстанавливаются, как правило, в три одноэлектронные стадии (табл. 12). Причем первая стадия обратима и приводит к образованию метастабильного анион-радикала. Вторая стадия необратима и приводит к образованию нестабильного продукта, претерпевающего быструю химическую реакцию с последующим разрушением кластера.

Кластер  $\text{Co}_2\text{MoCr}(\text{CO})_5[\mu_2, \eta^2, \eta^1\text{-C}(\text{Ph})\text{C}=\text{C}(\text{PPh}_2)\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})](\mu\text{-PPh}_2)$  в отличие от  $\text{RECo}_2\text{M}(\text{CO})_n$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ,  $\text{E} = \text{Ge}, \text{C}$ ,  $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ,

$E = P, M = Fe, E = S, Se, M = Fe, Ru$ ) восстанавливается в две стадии и окисляется в одну обратимую одноэлектронную стадию (табл. 13) [148]. Первая стадия восстановления обратима, а вторая необратима и приводит к структурной реорганизации. Это связано с тем, что электрон занимает антисвязывающую орбиталь металлоостова, что подтверждается данными ЭПР. Кластер  $Co_2MoCr(CO)_4[\eta^3, \eta^2, \eta^1-C(Ph)C=C(PPh_2)C(O)OC(O)](\mu-PPh_2)_2$  обратимо окисляется, но, в отличие от  $Co_2MoCr(CO)_5[\mu_2, \eta^2, \eta^1-C(Ph)C=C(PPh_2)C(O)OC(O)](\mu-PPh_2)$ , восстанавливается квазиобратимо уже на первой стадии после образования анион-радикала. Снижение температуры и увеличение скорости сканирования не повышают стабильность анион-радикала.

Кластеры с тремя различными атомами металлов  $RECoMM'(CO)_n$  ( $R = Me, Ph, E = P, M = Fe, M' = Mo, W; E = S, M = Ru, M = Mo; E = S, Se, M = Fe, M' = Mo, W; R = PPh, PMe; E = S, PPh, M = M' = Fe$ ) восстанавливаются в две необратимые стадии [144, 145].

Таким образом, замена атомов кобальта в трехъядерном металлоостове  $Co_3$  приводит к значительно меньшей устойчивости в редокс-реакциях кобальт- и дикобальтсодержащих кластеров.

Центрирование трехчленных металлоциклов халькогенидными лигандами представляет особый интерес, так как атом халькогена ( $S, Se, Te$ ) отдает только 4 электрона для образования связи, оставляя одну свободную электронную пару.

Гомометаллические железокарбонильные кластерные соединения с лигандом  $\mu_3-S [SFe_3(CO)_9R]$  [ $R = [Et_4N]_2; (CH_2C(O)OCH_3); Cl(CH_2)_3; I(CH_2)_4; (\mu-HgI)$ ] претерпевают от одной до трех стадии окисления с потерей одного электрона на каждой стадии (табл. 14). Причем, только для исходного кластера  $[Et_4N]_2[SFe_3(CO)_9]$  процессы окисления квазиобратимы [149]. Как показали экспериментальные исследования, окисление протекает на металлоостове  $Fe_3$ . Установлено, что значительное смещение значений

редокс-потенциалов обусловлено большим вкладом АО атомов галогенов на НВМО кластера и электронным размыванием АО атомов Hg.

49-электронные парамагнитные кластерные соединения  $ESo_3(CO)_9$  ( $E = S, Se$ ) восстанавливаются в одну двухэлектронную необратимую стадию [145]. Изоэлектронный с кластером  $ESo_3(CO)_9$  парамагнитный кластер  $PhPCo_3(CO)_9$ , а также гетероядерный кластер  $PhPCoFeNi(CO)_9$  восстанавливаются в одну одноэлектронную необратимую стадию [145]. Окисление  $ESo_3(CO)_9$  протекает в две стадии. Первая стадия обратима и приводит к образованию катион-радикала, вторая – необратима.

Кластер  $SFeCo_2(CO)_9$  претерпевает три одноэлектронных процесса восстановления (табл. 15) [150]. Первая стадия восстановления полностью обратима, вторая обратима только при больших скоростях, третья необратима.

Сравнение  $E_{1/2}$  первой волны восстановления кластера  $SFeCo_2(CO)_9$  со значением потенциала восстановления трикобальткарбонильных кластеров  $XSSo_3(CO)_9$  показывает, что восстановление протекает при одинаковых значениях потенциалов. Таким образом, редокс-свойства этих кластеров не зависят от атома второго металла и мостикового лиганда.

Парамагнитные никелево-марганцевый кластеры  $Cr_2Ni_2Mn(CO)_3(\mu_3-E)_2$  [ $E = S, Se$ ] претерпевают квазиобратимое восстановление и обратимое окисление в ацетонитриле [151]. Считается, что эти редокс-процессы протекают благодаря присоединению или удалению одного электрона с соответствующих НВМО и ВЗМО, основной вклад в которые вносят МО атомов металлов.

Хромо-марганцевые кластерные соединения  $[E_2CrMn_2(CO)_9]^{2-}$  [ $E = S, Se, Te$ ] претерпевают четыре редокс-процесса [152]. Значения редокс-потенциалов сдвигаются в анодную область в зависимости от мостикового халькогенидного лиганда. Первые стадии окисления и восстановления одноэлектронные и квазиобратимые и приводят к образованию относительно стабильных катион- и анион-радикалов. Вторая стадия окисления

необратима, в то время как вторая стадия восстановления квазиобратима. Для кластера  $[S_2CrMn_2(CO)_9]^{2-}$  вторая стадия восстановления одноэлектронная, а для кластеров  $[E_2CrMn_2(CO)_9]^{2-}$  ( $E = Se, Te$ ) –двухэлектронная, что связано с возможностью перехода соединений  $[E_2CrMn_2(CO)_9]^{2-}$  в новый кластер типа  $[E_2CrMn_2(CO)_{10}]^{2-}$ , восстанавливающихся при одинаковых потенциалах с кластером  $[E_2CrMn_2(CO)_9]^{2-}$ .

В этой главе вместе с трехъядерными кластерами можно рассмотреть соединения с нуклеарностью большей трех, если в этих соединениях присутствуют трехъядерные металлоциклы. Например, кластер  $Cp_3Ir_3Co_6S_6(CO)_{15}C_6$ , состоящий из трех моноблоков  $CpIrCo_2S_2(CO)_5$ , соединенных между собой бензольным кольцом [153], восстанавливается в три последовательные одноэлектронные стадии. Такое электрохимическое поведение связано с электронным взаимодействием между тремя металлоцентрами через мостиковое бензольное кольцо и, соответственно, различным распределением электронной плотности внутри металлоостовов. Все значения потенциалов близки к  $E_{1/2}$  восстановления исходного трехъядерного кластера  $CpIrCo_2S_2(CO)_5S_6$ .

Девятиядерный кластер  $[\{Os_3(\mu-H)(CO)_{10}\}_3\{1,3,5-(\mu-SCH_2)_3C_6H_3\}]$  обратимо восстанавливается в одну одноэлектронную стадию с присоединением электрона на один из трех метаталлоостовов  $Os_3$  [154]. Значение потенциала полуволны сдвинуто в катодную область по сравнению с исходным кластером  $Os_3(CO)_{12}$ , что согласуется с электронодонорной способностью вводимого мостикового серосодержащего лиганда.

Кластеры  $[M_3\{RCO_2E(CO)_4\}(CO)_n]$  [ $M = Os, Ru$ ;  $R = (\mu-H)\{\mu_3-\eta^1:\eta^2;\mu-\eta^2-C_2C_2SiMe_3, (\mu-H)\{\mu_3-\eta^1;\mu-\eta^2-C_2C_2SiMe_3, \{\mu_3-\eta^1:\eta^2;\mu-\eta^2-C_2C_2SiMe_3; n = 9-10; E = (\mu-dmpm), (\mu-dppm)\}$ ] окисляются и восстанавливаются в несколько стадий (табл. 16) [155]. Первая стадия окисления обратима и связана с удалением одного электрона с молекулярной орбитали кобальтового металлоцентра. Вторая и третья стадии окисления, протекающие на осмиевом или рутениевом металлоцентрах, полностью необратимы, что обусловлено

нестабильностью образующегося катион-радикала, участвующего в быстрой химической реакции. Влияние замены атома Os на атом Ru на значение потенциала окисления первой волны поразительно мало 0.01 В, что вероятно связано с образованием очень устойчивых шестичленных циклов. Восстановление кластеров сильно зависит от мостиковых лигандов. Так, соединения с  $\mu_3\text{-}\eta^1;\mu\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{C}_2\text{SiMe}_3$ -лигандом обратимо восстанавливаются на первой стадии с добавлением электрона на трехъядерный металлоцентр. Кластеры с  $\mu_3\text{-}\eta^1;\eta^2;\mu\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{C}_2\text{SiMe}_3$ -лигандом восстанавливаются необратимо уже на первой стадии. Вторая стадия восстановления необратима, а третья – обратима для всех кластеров. Это связано с тем, что присоединение второго электрона протекает с разрушением исходного кластера и третий электрон уже присоединяется к биядерным комплексам с металлоостовам  $\text{Co}_2$ .

Редокс-свойства платиновых Chini-кластеров общей формулой  $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$  ( $n = 1-7$ ) очень интересны: в восстановительных условиях они фрагментируются в более мелкие Chini кластеры; в условиях окисления они сливаются в более крупные [156].

Обратимое двухэлектронное восстановление кластеров  $\text{Pt}\{\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{C}-\mu_3\text{-C}[\text{Co}_3(\mu\text{-dppm})\text{-(CO)}_7]\}_2\text{R}$  [ $\text{R} = \text{dppe}, (\text{PEt}_3)_2, (\text{PPh}_3)_2$ ] протекает с присоединением по одному электрону на каждый металлоостов  $\text{Co}_3$  (табл. 17) [157]. Процесс окисления необратим и вероятно связан с удалением электрона с  $\pi$ -связывающей орбитали атома Pt.

Таким образом, для трехъядерных циклических карбонильных соединений переходных металлов характерно обратимое одноэлектронное восстановление до анион-радикалов с сохранением кластерной структуры молекул. Изучение ЭПР-спектров электрохимически генерированных анион-радикалов показывает, что НВМО, на которую происходит перенос электрона при восстановлении, является МО с преимущественным вкладом АО металлов и разрыхляющей по отношению к связям М-М кластерного остова. Этот вывод подтверждается теоретическими расчетами простых трехъядерных кластеров  $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$  [129] и выражает тенденцию к

фрагментации кластеров до соединений более низкой нуклеарности при восстановлении. В то же время сравнение электрохимического поведения трехъядерных кластеров показывает, что устойчивость анион-радикалов повышается при переходе от трехчленных металлоциклов, не содержащих мостиковых лигандов, к циклам, содержащим один и два  $\mu_3$ -мостика. Для трехъядерных металлоциклов, содержащих два  $\mu_3$ -лиганда, наблюдается серия обратимых электронных переходов.

Таким образом, из приведенного литературного обзора следует, что проведение работ по электрохимическому изучению новых полиядерных винилиденовых комплексов и кластеров и выявлению закономерности изменения редокс-свойств этих соединений в зависимости от их состава и строения, а также природы лигандов является актуальной задачей.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимические исследования проводили методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) на платиновом (Pt) и стеклоуглеродном (СУ) электродах, полярографии на р.к.э. и электролиза при контролируемом потенциале (ЭКП) с использованием свежеприготовленных растворов соединений в ацетонитриле, ацетонитриле и бензоле (соотношение 1 к 1) или хлористом метиле в атмосфере аргона при комнатной температуре. В качестве фонового электролита использовали 0.1 М  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ .

### 2.1. Очистка растворителей и получение фоновой соли

**Ацетонитрил ( $\text{MeCN}$ ).** В основном придерживались методики [158]. К продажному реактиву марки «ч» (800 мл) добавляли перманганат калия  $\text{KMnO}_4$  (20 г) и концентрированную серную кислоту  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 мл) и кипятили с обратным холодильником в течение 1 часа. После этого перегоняли со скоростью 5-10 мл/мин в приемник, защищенный от атмосферной влаги при помощи каплеуловителя с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В отгон добавляли свежeproкаленный при 100-110°C в течение 4 часов безводный карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (15-20 г) и кипятили с обратным холодильником в течение 1 часа. Затем медленно перегоняли через дефлегматор со скоростью 50 мл/ч в приемник, снабженный хлоркальциевой трубкой. Собирали узкую фракцию, имеющую точку кипения 81.6°C при 760 мм.рт.ст. Хранили над молекулярными ситами (тип 3А), прокаленными при 400°C в течение 4-5 часов.

**Бензол ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )** очищали по стандартной методике [159].

**Тетраэтиламмоний фторборат ( $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ )** синтезировали и очищали по методике [160]. К 30 % раствору гидроксида тетраэтиламмония  $\text{Et}_4\text{NOH}$  (200 г) приливали фторборную кислоту  $\text{HBF}_4$  до слабокислой реакции (рН 5-6). Затем добавляли диэтиловый эфир  $\text{Et}_2\text{O}$  (5-10 мл) и охлаждали до 10°C,

осаждая  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ . Полученную соль отфильтровывали и очищали многократной перекристаллизацией (7-9 раз) из бидистиллята. Сушили при 80-90°C в вакууме в течение 12 часов. Затем измельчали (в агатовой ступке) и снова сушили в течение 48-96 часов.

## 2.2. Аппаратура и методы исследования

Полярограммы и циклические вольтамперограммы регистрировали на вольтамперном анализаторе IPC-Pro M с компьютерным и программным обеспечением по трехэлектродной схеме. В качестве рабочих электродов использовали Pt, Cu и р.к.э. электроды. Электродом сравнения служил полуэлемент  $\text{Ag}/0.1 \text{ M AgNO}_3$  в MeCN [161] ( $E = 0.337 \text{ В}$  отн. нас.к.э. [162]), соединенный с ячейкой электролитическим мостом, заполненным фоновым электролитом. В качестве вспомогательного электрода применяли платиновую спираль, помещенную в стеклянную трубку с пористым фильтром. Скорость изменения потенциала варьировали в пределах 0.01 – 0.10 В/с.

**Классическая полярография.** В качестве рабочего электрода применяли р.к.э. с принудительным отрывом капель при помощи лопаточки со следующими характеристиками капилляра:  $m = 3.6 \text{ мг/с}$ ;  $\tau = 0.23 \text{ с}$ . Значение  $E_{1/2}$  определяли по графику зависимости  $I_{\text{пред}}$  от  $E$ . Точность измерений  $E_{1/2}$  составляет 0.01 В.

**Вольтамперометрия.** В качестве рабочего электрода применяли Pt электрод диаметром 1 мм в тефлоновом корпусе или Cu электрод диаметром 5 мм. Для улучшения воспроизводимости свойств рабочего электрода, его поверхность зачищали перед снятием каждой вольтамперограммы, полируя с помощью нанесенного на фетровую подложку влажного порошка оксида алюминия марки "для хроматографии".

Данные ЦВА обрабатывали по методу Николсона-Шейна [163, 164].

Число электронов, участвующих в каждой стадии восстановления, определяли сравнением высот волн исследуемых комплексов с высотой

одноэлектронной волны хорошо изученных соединений  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$ ,  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  и  $(\text{CO})_8\text{Fe}_2\text{Pd}(\text{P-P})$  [ $\text{P-P} = \text{dppe}, \text{dppp}$ ] [36, 37, 92]. Для обратимых редокс-стадий число электронов дополнительно рассчитывали по уравнению [151]:

$$p - E_{1/2} = -2.2 \frac{RT}{nF},$$

где  $E_p$  – значения потенциала пика,  $E_{1/2}$  – значение потенциала полуволны,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура,  $F$  – число Фарадея,  $n$  – число электронов.

**Электролиз при контролируемом потенциале.** Электролиз при контролируемом потенциале (ЭКП) проводили на потенциостате IPC-Pro M по трехэлектродной схеме. Рабочими электродами служил платиновая пластина размером 4.0 \* 1.0 см. Потенциал электрода поддерживали относительно электрода сравнения  $\text{Ag}/0.1 \text{ M AgNO}_3$  в  $\text{MeCN}$ , соединенного с ячейкой с помощью электролитического моста, заполненного фоновым электролитом. Вспомогательный электрод в виде платиновой спирали изолировали от рабочего пористой стеклянной мембраной. Электролиз проводили при интенсивном барботировании аргоном в течение 60-90 минут.

Продукты окисления соединений после электролиза идентифицировали методом ИК-спектроскопии. ИК спектры соединений регистрировали на ИК Фурье-спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия) в области валентных колебаний СО-групп ( $1600 - 2200 \text{ см}^{-1}$ ) в кюветах с толщиной слоя 0.646 мм. Кюветы предварительно продували аргоном. Для съемки твердых образцов в области  $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$  готовили таблетки вещества в матрице бромистого калия.

**Химическое окисление.** Химическое окисление комплексов и кластеров проводили с использованием одноэлектронного окислителя  $[\text{Fc}][\text{BF}_4]$  [165], выбранного на основании электрохимического изучения исследуемых соединений, в соотношении комплекс:окислитель = 1:1.

### **2.3. ЭПР спектроскопические исследования трехъядерных соединений**

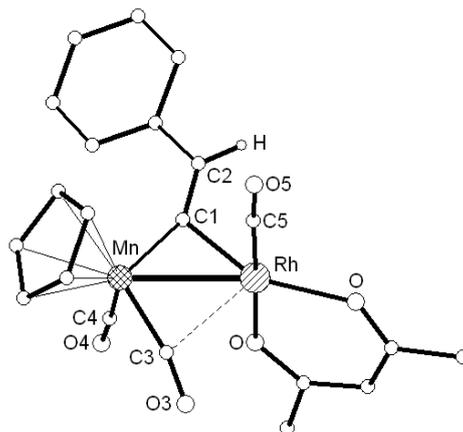
Радикальные формы одноэлектронного окисления трехъядерных кластеров для ЭПР исследований получали взаимодействием исходных комплексов с  $[\text{Fc}][\text{BF}_4]$  в различных соотношениях при варьировании температуры и растворителей ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , смесь  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CHCl}_3$  (1:1), MeCN) в течение различного времени [166]. Полученные растворы помещали в кварцевые ампулы и быстро замораживали в жидком азоте. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре ELEXSYS E-580 фирмы Bruker при температурах 85-250 К в твердом и жидком состояниях. Моделирование экспериментальных спектров ЭПР проводили с использованием программы Bruker Xsophe.

## ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**3.1 Редокс-свойства биядерных фенилвинилиденовых комплексов с металлоостовами  $MM'$  ( $M = Mn, Re$ ;  $M' = Pt, Pd, Rh, Fe, Cu$ ).**

**3.1.1 Комплексы с металлоостовом  $MRh$  ( $M = Re, Mn$ ) и кислородсодержащими хелатными лигандами**

Электрохимическими методами исследована серия биядерных гетерометаллических комплексов родия типа:  $Cp(CO)_2MRh(\mu-C=CHPh)(CO)(RC(O)CHC(O)R')$  с  $\beta$ -дикетонатными хелатными лигандами: [ $M = Mn$ ;  $R = R' = Me$  (**1**) (acac);  $R = Me, R' = Ph$  (**2**) (ba);  $R = R' = Ph$  (**3**) (dbm),  $R = CF_3, R' = C_4H_9S$  (**4**) (tta);  $M = Re$ ;  $R = R' = Me$  (**5**);  $R = Me, R' = Ph$  (**6**);  $R = R' = Ph$  (**7**),  $R = CF_3, R' = C_4H_9S$  (**8**)]. Структуры комплексов **1** (рис. 3) и **5** установлены методом рентгеноструктурного анализа (РСА).



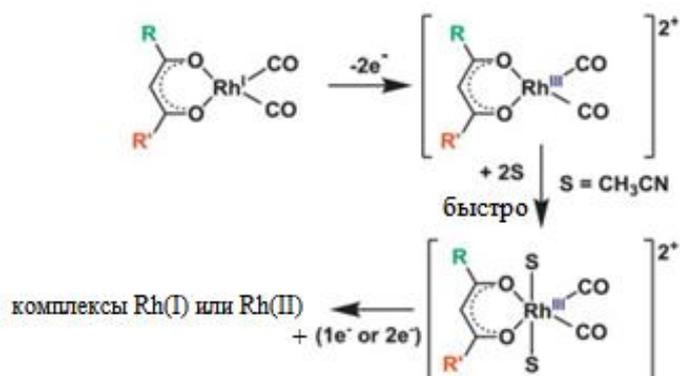
**Рисунок 3.** Молекулярная структура комплекса  $Cp(CO)_2MnRh(\mu-C=CHPh)(CO)(acac)$  (**1**)

Для установления схем редокс-превращений биядерных комплексов **1-8** в идентичных условиях дополнительно исследованы редокс-свойства моноядерных комплексов:  $(CO)_2Rh(bident)$  [ $bident = acac$  (**9**);  $ba$  (**10**);  $dbm$  (**11**),  $tta$  (**12**)],  $CpM(CO)_3$  [ $M = Mn$  (**13**),  $Re$  (**14**)],  $Cp(CO)_2M=C=CHPh$  [ $M = Mn$  (**15**),  $Re$  (**16**)], которые являются исходными соединениями для синтеза

биадерных **MRh** комплексов **1-8**, и, согласно известным литературным данным, могут образовываться в ходе редокс-реакций гетерометаллических соединений [84].

Показано, что значения  $E_{1/2}$  на р.к.э. первой одноэлектронной стадии восстановления моноядерных дикарбонильных комплексов родия(I) с  $\beta$ -дикетонатными лигандами **9-12**, сдвигаются в анодную область потенциалов в следующем ряду: (асас) (**9**) < (ba) (**10**) < (dbm) (**11**) < (tta) (**12**) (табл. 18), в соответствии с изменением электроноакцепторных свойств заместителей R и R' в  $\beta$ -дикетонатном хелатном лиганде [RC(O)CHC(O)R']<sup>-</sup>. Однако, значения  $E_{1/2}$  первой двухэлектронной стадии окисления моноядерных комплексов родия (I) **11-14** на СУ электроде смещаются в катодную область в ряду: (tta) (**12**) > (асас) (**9**) > (ba) (**10**) > (dbm) (**11**), в соответствии с изменением значений  $pK_a$   $\beta$ -дикетонов. Следовательно, процессы окисления и восстановления моноядерных комплексов **9-12** протекают на разных центрах.

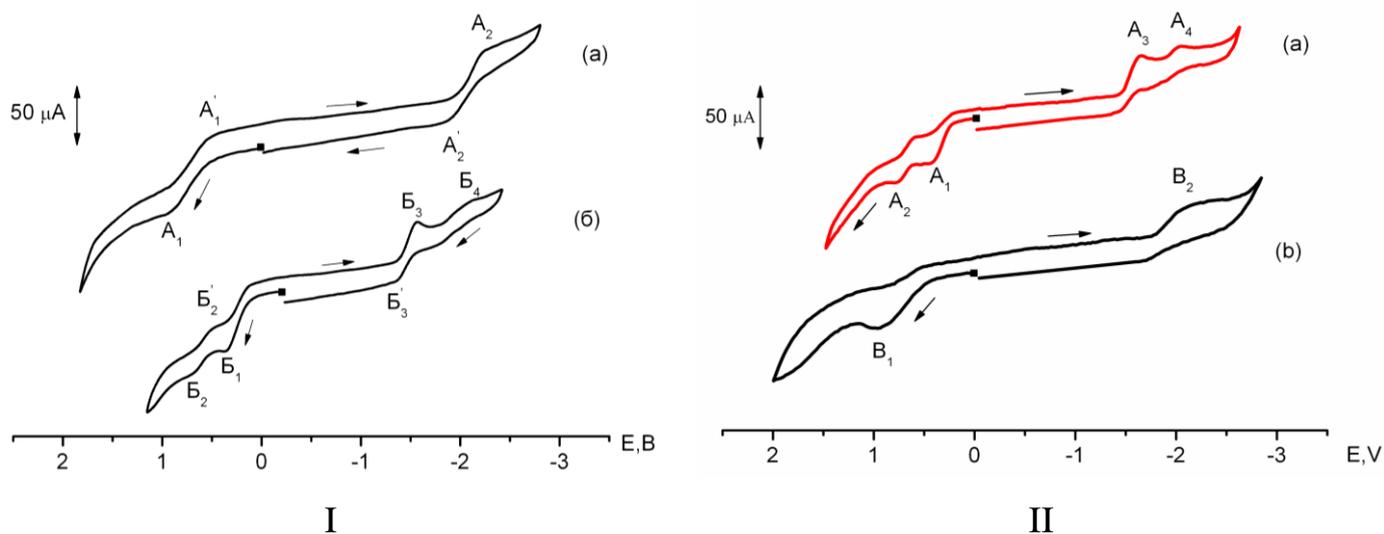
Двухэлектронное окисление моноядерных комплексов с  $\beta$ -дикетонатными лигандами **9-12** протекает по следующей схеме, что согласуется с литературными данными [167]:



Присоединение фенилвинилиденового фрагмента, содержащего атом **Mn** или **Re**, к моноядерным комплексам родия **9-12** приводит к смещению значений редокс-потенциалов первых волн биадерных комплексов **1-8** в анодную область. Установлено, что значения  $E_{1/2}$  биадерных комплексов **1-8**

зависят как от природы заместителей R, R' в  $\beta$ -дикетонатном лиганде, так и от атома второго металла **Mn** или **Re**.

Типичные циклические вольтамперограммы комплексов **1-12** приведены на рисунке 4.



**Рисунок 4.** ЦВА комплексов: I (a) –  $(\text{CO})_2\text{Rh}(\text{acac})$  (**9**), (б) –  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MnRh}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{acac})$  (**1**); II (a) –  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{ReRh}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{dbm})$  (**6**), (б) –  $(\text{CO})_2\text{Rh}(\text{dbm})$  (**11**) (СУ, MeCN, 0.1 М  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ , Ag/0.1 М  $\text{AgNO}_3$  в MeCN, C = 2 мМ, V = 25 мВ/с)

Таблица 18

Электрохимическое изучение моно- и биядерных комплексов, содержащих атомы марганца, рения и родия (MeCN, 0.1 М Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, 2 мМ, Ag/ 0.1 М AgNO<sub>3</sub> в MeCN, V = 25 мВ/с)

Соединение	E <sub>1/2</sub> , В					
	Pt		Cu		Р.к.э.	
	Ох	Red	Ох	Red	Ох	Red
Cp(CO) <sub>3</sub> MnRh(μ-C=CHPh)(acac) (1)	0.17(1)	-1.44(1)	0.21*(1)	-1.50*(1)	0.01(1)	-1.52(1)
	0.96(1)		0.63(<1)	-1.93(<1)	0.19(<1)	-1.92(<1) -2.27(<1)
Cp(CO) <sub>3</sub> MnRh(μ-C=CHPh)(ba) (2)	0.20(1)	-1.41*(1)	0.25*(1)	-1.48*(1) -1.94(<1)	—	-1.50(1) -1.94(<1) -2.47(<1) -2.74(<1) -2.91(<1)
Cp(CO) <sub>3</sub> MnRh(μ-C=CHPh)(dbm) (3)	0.21(1)	-1.38*(1) -1.80(<1)	0.26*(1) [0.18(<1); 0.28(>1)] 0.56(<1)	-1.43*(1) -1.86(<1)	—	-1.47(1) -1.82(<1) -2.72(<1) -2.91(<1)
Cp(CO) <sub>3</sub> MnRh(μ-C=CHPh)(tta) (4)	0.25(1)	-1.31(1)	0.28(1)	-1.35*(1)	—	-1.43(1)
	0.50(<1)		0.57(<1) 1.0(1)	-2.04(<1)		-1.97(<1) -2.61(<1)
Cp(CO) <sub>3</sub> ReRh(μ-C=CHPh)(acac) (5)	0.25(1)	-1.54(1)	0.25(1)	-1.60*(1)	—	-1.62(1)
	0.52(<1)		0.56*(<1)			-1.86(<1)
Cp(CO) <sub>3</sub> ReRh(μ-C=CHPh)(ba) (6)	0.28(1)	-1.52(1)	0.30(1)	-1.57*(1)	—	-1.61(1)
	0.63(<1)		0.70*(<1)	-1.81(<1)		-1.85(<1) -2.12(<1)

<b>Cp(CO)<sub>3</sub>ReRh(μ-C=CHPh)(dbm) (7)</b>	0.28(1) 0.43(<<1) 0.61(<1)	-1.53*(1)	0.32*(1) 0.70*(<1)	-1.54*(1) -1.97(<1)	—	-1.54(1) -2.12(<1)
<b>Cp(CO)<sub>3</sub>ReRh(μ-C=CHPh)(tta) (8)</b>	0.34(1) 0.68(1)	-1.46(1) -1.73(1)	0.45*(1) 0.80(1)	-1.47*(1) -1.92(1)	—	-1.51(1) -1.82(<1) -2.11(<1)
<b>Rh(CO)<sub>2</sub>(acac) (9)</b>	0.52(1)	-1.98(1)	0.66(2)	-2.04(1) -2.30(<1)	—	-1.81(1) -2.65(<1)
<b>Rh(CO)<sub>2</sub>(ba) (10)</b>	—	—	0.72(2)*	-2.00(1) -2.37(<1)	—	—
<b>Rh(CO)<sub>2</sub>(dbm) (11)</b>	—	-1.81(1)	0.60(2)	-1.86(1)*	—	-1.45(1) -2.76(<1)
<b>Rh(CO)<sub>2</sub>(tta) (12)</b>	—	-1.54(1) -1.90(<1)	0.75(2)*	-1.61(1)* -2.00(<1)	—	-1.10(1) -1.79(<1) -2.74(<1)
<b>CpMn(CO)<sub>3</sub> (13)</b>	0.88(1) 1.28(1)	—	0.99(2)	—	—	-2.73(1) -2.90(1)
<b>CpRe(CO)<sub>3</sub> (14)</b>	1.20(1)	—	—	—	—	-2.82(1) -3.00(1)
<b>Cp(CO)<sub>2</sub>Mn=C=CHPh (15)</b>	0.30(1)	—	0.34(1)	—	—	-1.99 <sup>a</sup> (1)
<b>Cp(CO)<sub>2</sub>Re=C=CHPh (16)</b>	0.33(1)	-2.18(1)	0.36(1)	—	—	-2.21(1) -2.82(1)

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

Расчет обратимости первых волн окисления и восстановления комплексов **1-8** приведен в таблице 19.

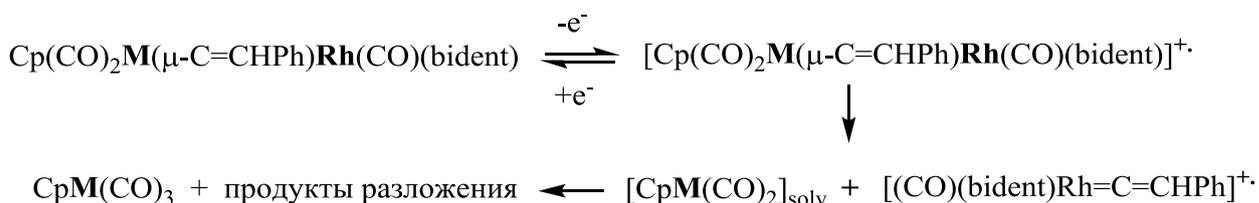
Таблица 19.

Расчет обратимости первых волн окисления и восстановления **MRh** комплексов [**M = Mn, Re**]

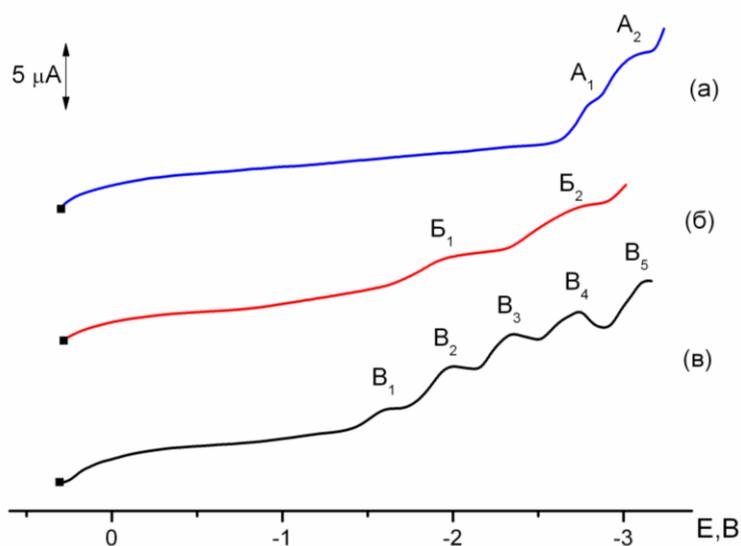
соединение	Pt				Cu			
	Ox		Red		Ox		Red	
	$I_k/I_a$	$\Delta E$	$I_a/I_k$	$\Delta E$	$I_k/I_a$	$\Delta E$	$I_a/I_k$	$\Delta E$
$Cp(CO)_3MnRh(\mu-C=CHPh)(acac)$ ( <b>1</b> )	0.31	0.10	0.47	0.110	0.79	0.203	0.68	0.194
$Cp(CO)_3MnRh(\mu-C=CHPh)(ba)$ ( <b>2</b> )	0.13	0.158	0.61	0.152	0.68	0.304	0.78	0.274
$Cp(CO)_3MnRh(\mu-C=CHPh)(dbm)$ ( <b>3</b> )	0.71	0.118	0.15	0.139	0.79	0.246	0.69	0.185
$Cp(CO)_3MnRh(\mu-C=CHPh)(tta)$ ( <b>4</b> )	0.41	0.222	0.24	0.196	0.44	0.320	0.77	0.330
$Cp(CO)_3ReRh(\mu-C=CHPh)(acac)$ ( <b>5</b> )	0.21	0.08	0.33	0.12	0.44	0.19	0.51	0.16
$Cp(CO)_3ReRh(\mu-C=CHPh)(ba)$ ( <b>6</b> )	0.09	0.20	0.40	0.24	0.47	0.26	0.52	0.25
$Cp(CO)_3ReRh(\mu-C=CHPh)(dbm)$ ( <b>7</b> )	0.20	0.14	0.61	0.28	0.51	0.25	0.51	0.31
$Cp(CO)_3ReRh(\mu-C=CHPh)(tta)$ ( <b>8</b> )	0.11	0.19	0.28	0.34	0.61	0.34	0.57	0.40

Как видно из рис. 4 и табл. 19, значения потенциалов второй волны окисления биядерных комплексов  $Cp(CO)_2MnRh(\mu-C=CHPh)(CO)(acac)$  (**1**) и  $Cp(CO)_2ReRh(\mu-C=CHPh)(CO)(dbm)$  (**7**) близки к редокс-потенциалам моноядерных комплексов  $(CO)_2Rh(acac)$  (**9**) и  $(CO)_2Rh(dbm)$  (**11**) [168]. При этом, методом ЭКП предельного тока первой волны окисления биядерных **MRh** (**M = Mn, Re**) комплексов **1-8** с последующей идентификацией продуктов электролиза методом ИК спектроскопии показано, что конечными продуктами окисления соединений **1-8** являются моноядерные цикlopентадиенилтрикарбонильные комплексы марганца или рения  $CpM(CO)_3$  [**M = Mn (13), Re (14)**]. Следовательно, в результате окисления

бидерных **MRh** комплексов **1-8**, образуются моноядерные комплексы **13** или **14** и, вероятно, нестабильные **Rh**-фенилвинилиденовые фрагменты, изученные в работах Такано [9]. На основании полученных данных предложена следующая схема окисления **MRh** комплексов **1-8**:

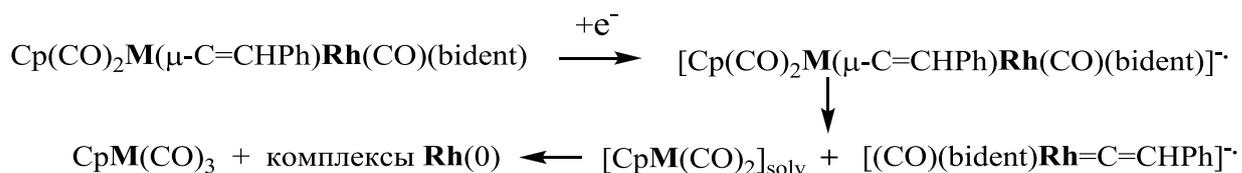


Электрохимическое восстановление комплексов **1-8** изучено на р.к.э. На рис. 5 приведена типичная полярограмма комплексов **1-8**. Как видно из рис. 5, значения  $E_{1/2}$  второй и четвертой волн восстановления бидерного комплекса **1** (рис. 5в, пики  $B_2$ ,  $B_4$ ) близки к потенциалам восстановления моноядерного комплекса **Rh**(CO)<sub>2</sub>(асас) (**9**) (рис. 5б, пики  $B_1$ ,  $B_2$ ), а четвертой и пятой (рис. 5в, пики  $B_4$ ,  $B_5$ ) - моноядерного комплекса  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  (**13**) (рис. 5а, пики  $A_1$ ,  $A_2$ ).



**Рисунок 5.** Полярограммы комплексов: (а) –  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  (**4**), (б) – **Rh**(CO)<sub>2</sub>(асас) (**11**), (в) –  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MnRh}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{асас})$  (**1**) (р.к.э., MeCN, 0.1 M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, Ag/0.1 M AgNO<sub>3</sub> в MeCN, C = 2 mM, V = 25 мВ/с)

Предложена следующая схема восстановления **MRh** комплексов **1-8**:

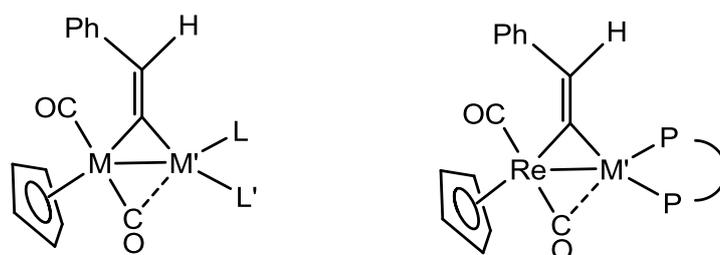


Таким образом, электрохимическое изучение новых биядерных **MRh** (**M** = **Mn**, **Re**) комплексов **1-8** показывает, что редокс-потенциалы комплексов **1-8** зависят от природы атома второго металла **M** и лигандного окружения атома **Rh**. Установлено, что как одноэлектронное окисление, так и восстановление биядерных **MRh** комплексов **1-8** приводят к отщеплению нестабильного **Rh**-фенилвинилиденового фрагмента и образованию моноядерных циклопентадиенильных комплексов  $\text{CpM}(\text{CO})_3$  [**M** = **Mn** (**13**), **Re** (**14**)].

### 3.1.2 Комплексы с металлоостовом **MM'** (**M** = **Re**, **Mn**; **M'** = **Pt**, **Pd**) и терминальными или хелатными фосфорсодержащими лигандами

Исследована серия биядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых комплексов  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MM}'(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{LL}'$  с терминальными и хелатными фосфорсодержащими лигандами при атоме **Pt** или **Pd**: [**M** = **Mn**, **M'** = **Pt**; **L** = **CO**, **L'** = **PPh<sub>3</sub>** (**17**); **L** = **CO**, **L'** = **P(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub>** (**18**); **L** = **L'** = **PPh<sub>3</sub>** (**19**); **L** = **PPh<sub>3</sub>**, **L'** = **PPh<sub>2</sub>H** (**20**); **L** = **PPh<sub>2</sub>H**, **L'** = **P(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub>** (**21**); **L** = **L'** = **P(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub>** (**22**)]; [**M** = **Re**, **M'** = **Pt**; **L** = **CO**, **L'** = **PPh<sub>3</sub>** (**23**); **L** = **CO**, **L'** = **P(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub>** (**24**); **L** = **L'** = **PPh<sub>3</sub>** (**25**); **L** = **PPh<sub>3</sub>**, **L'** = **PPh<sub>2</sub>H** (**26**); **L** = **PPh<sub>2</sub>H**, **L'** = **P(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub>** (**27**), **L** = **L'** = **P(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub>** (**28**)]; [**M** = **Re**, **M'** = **Pd**; **L** = **L'** = **PPh<sub>3</sub>** (**29**); **M'** = **Pt**; **LL'** = **dppm** (**30**), **dprpe** (**31**), **dppp** (**32**); **M'** = **Pd**; **LL'** = **dprpe** (**33**), **dppp** (**34**)].

Строение биядерных винилиденовых комплексов **17-34**, установленное методом РСА [169], представлено на рисунке 6.



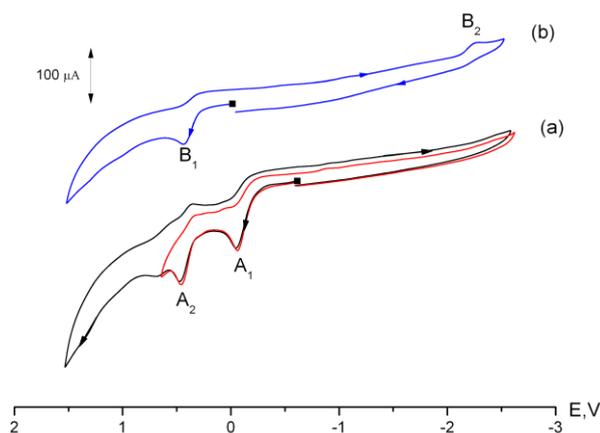
**M = Mn, Re; M' = Pt, Pd**

**17-29**

**30-34**

**Рисунок 6.** Схемы структур биядерных комплексов  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MM}'(\mu\text{-C=CHPh})\text{LL}'$

Типичные циклические вольтамперограммы представлены на рисунке 7.



**Рисунок 7.** ЦВА комплексов: (a) –  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C=CHPh}$  (**16**), (b) –  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePd}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{dppp})$  (**34**) (CV, MeCN, 0.1 M  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ , Ag/0.1 M  $\text{AgNO}_3$  в MeCN, C = 2 mM, V = 25 V/c)

При изучении биядерных  $\text{MM}'$  (M = Re, Mn; M' = Pt, Pd) комплексов с фосфорсодержащими лигандами  $\text{LL}'$  **17-32** выявлены несколько тенденций влияния природы металлов и лигандов на редокс-свойства изученных соединений [170-173].

Для комплексов  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MPt}(\mu\text{-C=CHPh})\text{LL}'$  [M = Mn, L = L' =  $\text{PPh}_3$  (**19**); L =  $\text{PPh}_3$ , L' =  $\text{PPh}_2\text{H}$  (**20**); L =  $\text{PPh}_2\text{H}$ , L' =  $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$  (**21**); L = L' =  $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$  (**22**)]; [M = Re, L = L' =  $\text{PPh}_3$  (**25**); L =  $\text{PPh}_3$ , L' =  $\text{PPh}_2\text{H}$  (**26**); L =  $\text{PPh}_2\text{H}$ , L' =  $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$  (**27**), L = L' =  $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$  (**28**)] с двумя терминальными  $\sigma$ -донорными

фосфорсодержащими лигандами L и L' при атоме платины найдена необычная зависимость значений потенциалов первых необратимых волн окисления и восстановления от природы этих лигандов (табл. 20). Согласно Толману [87] электронодонорная способность лигандов увеличивается в следующем порядке:  $P(OPr^i)_3 < PPh_2H < PPh_3$ , а их размер (конический угол  $\theta$ ) в ряду:  $PPh_2H < P(OPr^i)_3 < PPh_3$ . Следовательно, значения редокс-потенциалов комплексов **19-22, 25, 26** должны смещаться в катодную область в ряду:  $LL' = [P(OPr^i)_3]_2 < P(OPr^i)_3(PPh_2H) < P(OPr^i)_3(PPh_3) < (PPh_3)(PPh_2H) < (PPh_3)_2$ . Однако, комплексы **19, 20, 25** с  $PPh_3$  лигандами окисляются и восстанавливаются легче, чем **21, 22, 26** с  $P(OPr^i)_3$ . Как было показано ранее при электрохимическом восстановлении **MnPt** комплексов [37], причиной такого поведения является перенос избыточной электронной плотности с атома платины на  $\pi^*$ -орбитали одного из карбонильных лигандов при соседнем атоме марганца, результатом которого является образование полумостикового взаимодействия  $CO_{\text{пм}} \cdots Pt$ . При этом, степень такого взаимодействия зависит в большей степени от стерического размера фосфорсодержащего лиганда при атоме платины, чем от его электронодонорной способности.

Таблица 20

Электрохимические характеристики биядерных гетерометаллических винилиденовых комплексов с металлоостовом  $MM'$  ( $M = Mn, Re; M' = Pt, Pd, Fe$ ) (MeCN, 0.1 M  $Et_4NBF_4$ , 2 мМ, Ag/ 0.1 M  $AgNO_3$  в MeCN,  $V = 25$  мВ/с)

Соединение	$E_{1/2}, V(n)$			
	Pt	Cu		P.к.э.
	Окисл.	Окисл.	Восст.	Восст.
$Cp(CO)_2MnPt(\mu-C=CHPh)(CO)(PPh_3)$ ( <b>17</b> )	0.15*(1)	0.16*(1)	—	-2.10(1) -2.68(1)
$Cp(CO)_2MnPt(\mu-C=CHPh)(CO)[P(OPr^i)_3]$ ( <b>18</b> )	0.19*(1)	0.22*(1)	—	-2.23(1) -2.68(1) -2.86(1)
$Cp(CO)_2MnPt(\mu-C=CHPh)(PPh_3)_2$ ( <b>19</b> )	-0.09(1) 0.23(<1) 0.32(1)	-0.05(1) 0.34(<1)	—	-2.37 (1) -2.69 (1) -2.91 (1)

$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2\text{H})$ (20)	-0.11(1) 0.26(<1) 0.33(1)	-0.10(1) 0.36(1)	—	-2.55(1)
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C=CHPh})[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]_2$ (21)	-0.14(1) 0.34(1)	-0.10(1) 0.36(1)	—	-2.60(1)
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C=CHPh})[\text{P}(\text{OPr}^i)_3](\text{PPh}_2\text{H})$ (22)	-0.15(1) 0.13(<1) 0.30(<1)	-0.12(1) 0.36(<1)	—	-2.66(1)
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{CO})(\text{PPh}_3)$ (23)	0.17*(1) 1.07(1)	0.18*(1) 1.02(1)	-2.32*(1)	-2.33(1) -3.00(1) -3.10(1)
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{CO})[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]$ (24)	0.22(1)	0.26*(1)	-2.52*(1)	-2.47(1) -2.71(1) -3.00(1)
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ (25)	-0.07(1) 0.26(1) 0.33(1)	0.00(1) 0.29(1) 0.38(1)	—	-2.60(1) -2.80(1) -3.00(1)
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2\text{H})$ (26)	-0.11(1) 0.26(<1) 0.33(1)	-0.10(1) 0.36(1)	—	-2.55(1)
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C=CHPh})[\text{P}(\text{OPr}^i)_3](\text{PPh}_2\text{H})$ (27)	-0.15(1) 0.13(<1) 0.30(<1)	-0.12(1) 0.36(<1)	—	-2.66(1)
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C=CHPh})[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]_2$ (28)	-0.12(1) 0.33(1)	-0.07(1) 0.35(1)	—	-2.87(1) -3.08(1)
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePd}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ (29)	-0.07(1) 0.33(1)	0.01(1) 0.39(1)	—	-2.40(1) -2.90(1)
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C=CHPh})\text{dppm}$ (30)	-0.22(1) 0.34(<1) 0.75(1)	—	—	-2.60(1) -2.90(2)
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C=CHPh})\text{dppe}$ (31)	-0.22(1) 0.34(<1) 0.75(1)	—	—	-2.82(1) -2.90(2)
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C=CHPh})\text{dppp}$ (32)	-0.20(1) 0.33(1)	—	—	-2.82(1) -2.90(2)
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePd}(\mu\text{-C=CHPh})\text{dppe}$ (33)	-0.23(1) 0.34(1)	-0.13(1) 0.39(1)	—	-2.82(1) -2.90(2)
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePd}(\mu\text{-C=CHPh})\text{dppp}$ (34)	-0.23(1) 0.34(1)	-0.13(1) 0.39(1)	—	-2.80(1) -2.90(2)

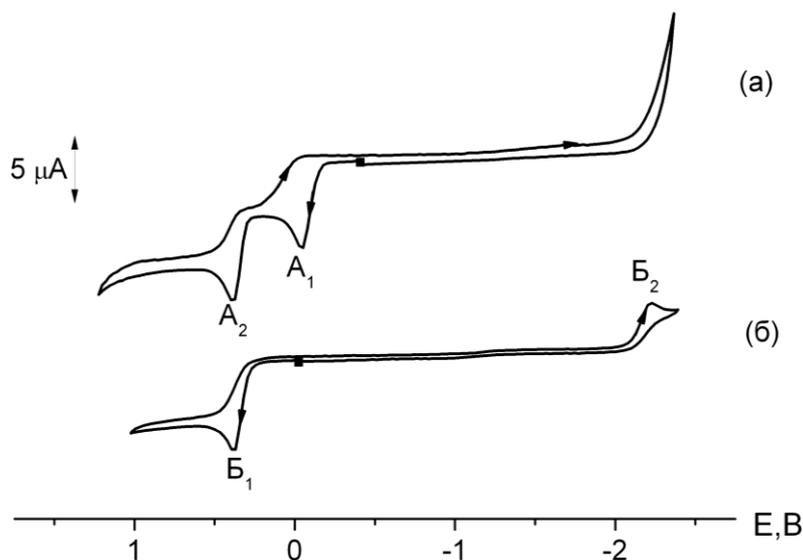
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReFe}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_4$ ( <b>35</b> )	0.33(1) 0.41(1)	0.36*(1) 0.46(1)	-1.77*(1) -2.20(1)	-1.74(2) [-1.63(1) -1.79(1)]
--	--------------------	---------------------	-----------------------	------------------------------------

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

Как видно из таблицы 20, замена двух терминальных фосфорсодержащих лигандов  $L$ ,  $L'$  при атоме платины или палладия в комплексах  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReM}'(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{LL}'$  [ $M = \text{Pt}, \text{Pd}$ ;  $L, L' = \text{PPh}_3, \text{P}(\text{OPr}^i)_3$ ] (**25-29**) на хелатный P-P [P-P =  $\text{dppm}, \text{dppe}, \text{dppp}$ ] приводит к значительному смещению значений редокс-потенциалов биядерных комплексов  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReM}'(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{P-P})$  [ $M' = \text{Pt}, \text{Pd}$ ; P-P =  $\text{dppm}, \text{dppe}, \text{dppp}$ ] (**30-34**) по сравнению с **25-29** в катодную область в соответствии с изменением электронодонорных свойств вводимых хелатных лигандов. Следует отметить, что значения редокс-потенциалов  $\text{ReM}'$  [ $M' = \text{Pt}, \text{Pd}$ ] комплексов **31-34** с хелатными лигандами  $\text{dppe}$  и  $\text{dppp}$ , в отличие от комплекса **30** с лигандом  $\text{dppm}$ , практически совпадают. Следовательно, как природа металлов  $\text{Pt}$  и  $\text{Pd}$ , так и хелатных лигандов  $\text{dppe}$  и  $\text{dppp}$ , в отличие от соединений **25-30** с терминальными и хелатным ( $\text{dppm}$ ) фосфорсодержащими лигандами, не влияет на значения редокс-потенциалов комплексов **31-34**. Такое поведение можно объяснить наличием устойчивых пяти- и шестичленного циклов  $[\text{M}'\text{dppe}]$  и  $[\text{M}'\text{dppp}]$  в комплексах **31-34**, в отличие от **30**, для которого в растворе возможно раскрытие четырехчленного цикла  $\text{dppm}$ .

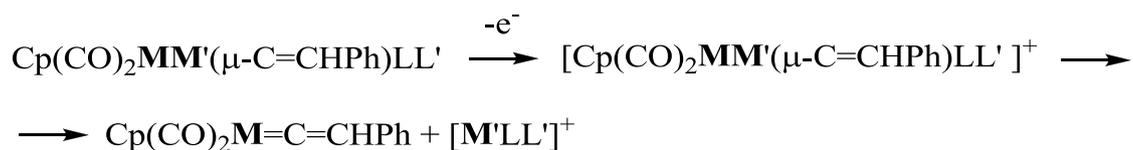
Значения потенциалов вторых волн окисления биядерных  $\text{MPt}$  [ $M = \text{Mn}, \text{Re}$ ] комплексов, содержащих как два терминальных **19-22, 25-29** (рис. 8, пик  $A_2$ ), так и хелатные фосфорсодержащие лиганды **30-34**, совпадают с  $E_{1/2}$  одноэлектронного окисления моноядерных фенилвинилиденовых комплексов  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}=\text{CHPh}$  [ $M = \text{Mn}$  (**15**),  $\text{Re}$  (**16**)] (рис. 8, пик  $B_1$ ), что

свидетельствует о том, что одноэлектронное необратимое окисление комплексов **19-22**, **25-34** на Pt и Cu электродах приводит к разрыву связи **M-M'** и образованию комплекса  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}=\text{CHPh}$  (**15**, **16**).



**Рисунок 8.** ЦВА комплексов: (а) –  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]_2$  (**26**), (б) –  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$  (**16**) (Pt, MeCN, 0.1 M  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ , Ag/0.1 M  $\text{AgNO}_3$  в MeCN,  $C = 2$  mM,  $V = 25$  мВ/с)

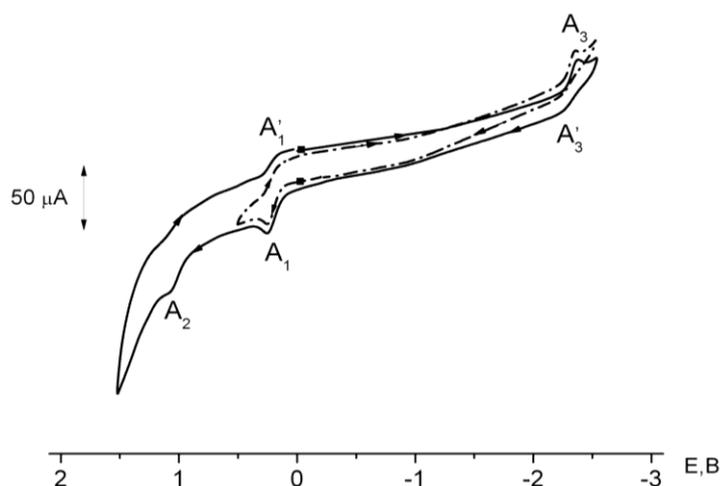
Для подтверждения данных, полученных методом ЦВА, проведен ЭКП предельного тока первой волны окисления биядерных комплексов  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MM}'(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{LL}'$  [ $\text{M} = \text{Mn, Re}$ ;  $\text{M}' = \text{Pt, Pd}$ ;  $\text{L, L}' = \text{PPh}_3, \text{PPh}_2\text{H}, \text{P}(\text{OPr}^i)_3$ ] **19-22**, **25-34**, а также их химическое окисление с использованием  $[\text{Fc}][\text{BF}_4]$ , с последующей идентификацией продуктов окисления ИК спектроскопией. Установлено, что в ИК-спектрах растворов, отобранных из электрохимической ячейки после ЭКП или химического окисления, в области валентных колебаний CO-групп наблюдаются две полосы с частотами, соответствующими колебаниям карбонильных групп моноядерных комплексов  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}=\text{CHPh}$  [ $\text{M} = \text{Mn, Re}$ ] (**15**, **16**). На основании полученных результатов предложена следующая схема одноэлектронного окисления соединений **19-22**, **25-34** на Pt и Cu электродах:



Таким образом, конечными продуктами одноэлектронного необратимого окисления биядерных комплексов  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MM}'(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{LL}'$  [ $\text{M} = \text{Mn, Re}$ ;  $\text{M}' = \text{Pt, Pd}$ ] (**19-22, 25-34**), в отличие от биядерных  $\text{MRh}$  комплексов **1-8**, являются моноядерные фенилвинилиденовые комплексы  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}=\text{CHPh}$  (**15, 16**) и  $\text{M}'$ -содержащие фрагменты  $[\text{M}'\text{LL}']$ .

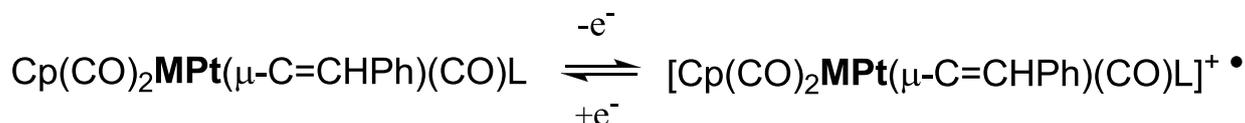
Следовательно, окисление биядерных комплексов  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MRh}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})[\text{RC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{R}']$  [ $\text{M} = \text{Mn, Re}$ ;  $\text{R, R}' = \text{Me, Ph, CF}_3, \text{C}_4\text{H}_3\text{S}$ ] (**1-8**) и  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MM}'(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{LL}'$  [ $\text{M} = \text{Mn, Re}$ ;  $\text{M}' = \text{Pt, Pd}$ ;  $\text{L, L}' = \text{PPh}_3, \text{PPh}_2\text{H, P}(\text{OPr}^i)_3, \text{dppm, dppe, dppp}$ ] (**19-22, 25, 26, 28-32**) протекает по разным схемам: в случае комплексов  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MM}'(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{LL}'$  [ $\text{M} = \text{Mn, Re}$ ;  $\text{M}' = \text{Pt, Pd}$ ] с фосфорсодержащими лигандами **19-22, 25, 26, 28-32** образуется моноядерные фенилвинилиденовые комплексы  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}=\text{CHPh}$  [ $\text{M} = \text{Mn}$  (**15**),  $\text{Re}$  (**16**)], в случае родийсодержащих комплексов **1-8** –  $\text{CpM}(\text{CO})_3$  [ $\text{M} = \text{Mn}$  (**13**),  $\text{Re}$  (**14**)].

Замена одного из двух терминальных  $\sigma$ -донорных фосфорсодержащих лигандов  $\text{L}$  и  $\text{L}'$  при атоме  $\text{Pt}$  в биядерных комплексах  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{LL}'$  [ $\text{M} = \text{Mn}$ ,  $\text{L} = \text{L}' = \text{PPh}_3$  (**19**);  $\text{L} = \text{L}' = \text{P}(\text{OPr}^i)_3$  (**22**)]; [ $\text{M} = \text{Re}$ ,  $\text{L} = \text{L}' = \text{PPh}_3$  (**25**);  $\text{L} = \text{L}' = \text{P}(\text{OPr}^i)_3$  (**28**)] на  $\pi$ -акцепторный карбонильный лиганд приводит к значительному смещению потенциалов окисления комплексов  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})\text{L}$  [ $\text{M} = \text{Mn}$ ,  $\text{L} = \text{PPh}_3$  (**17**);  $\text{L} = \text{P}(\text{OPr}^i)_3$  (**18**);  $\text{M} = \text{Re}$ ,  $\text{L} = \text{PPh}_3$  (**23**);  $\text{L} = \text{P}(\text{OPr}^i)_3$  (**24**)] в анодную область (табл. 20), т.е. к значительно более трудному окислению. На ЦВА соединений **17, 18, 23, 24** (рис. 9) отсутствует волна окисления, соответствующая моноядерным комплексам **15, 16**. При этом, одноэлектронное окисление комплексов **17, 18, 23, 24** протекает квазиобратимо, что свидетельствует о том, что биядерные комплексы **17, 18, 23, 24** с одним замещенным фосфорсодержащим лигандом более устойчивы в редокс-реакциях по сравнению с соединениями с двумя фосфорсодержащими лигандами **19, 20, 23, 24**.



**Рисунок 9.** ЦВА комплекса  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{CO})(\text{PPh}_3)$  (**23**) (СУ, MeCN, 0.1 М  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ , Ag/0.1 М  $\text{AgNO}_3$  в MeCN,  $C = 2$  мМ,  $V = 25$  мВ/с)

Следовательно, в отличие от электрохимического одноэлектронного необратимого окисления соединений **19**, **22**, **25**, **28**, комплексы  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MPt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{CO})\text{L}$  (**17**, **18**, **23**, **24**) окисляются квазиобратимо по следующей схеме:



Такое поведение комплексов  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MPt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{CO})\text{L}$  (**17**, **18**, **23**, **24**), вероятно, можно объяснить тем, что введение электроноакцепторного карбонильного лиганда приводит к перераспределению электронной плотности в карбодиметаллоцикле, что повышает устойчивость этих комплексов в редокс-реакциях по сравнению  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MPt}(\mu\text{-C=CHPh})\text{LL}'$  (**19**, **22**, **25**, **28**).

Электрохимические данные согласуются с результатами исследования комплексов методом ИК спектроскопии. В ИК спектрах комплексов с остовом **RePt** наблюдаются две (**25**, **28**) или три (**23**, **24**) полосы поглощения в области валентных колебаний групп CO. Сильная узкая полоса при  $1933\text{-}1943\text{ см}^{-1}$  отнесена к терминальной группе CO, а широкая полоса средней

интенсивности при 1858-1878  $\text{см}^{-1}$  к колебаниям полумостиковой группы CO. В ИК спектре комплекса **17** содержится три полосы  $\nu(\text{CO})$ , высокочастотная полоса при 2030  $\text{см}^{-1}$  отнесена к карбонильной группе, связанной с атомом **Pt**. Для комплексов **23-26** величина  $\Delta\nu$  невелика, что свидетельствует о весьма слабом полумостиковом взаимодействии  $\text{Pt} \rightarrow \text{CO}_{\text{пм}}$  (табл. 21).

Таблица 21

Данные спектров ИК в области  $\nu(\text{CO})$ ,  $\text{см}^{-1}$  биядерных **RePt** комплексов **23-26** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

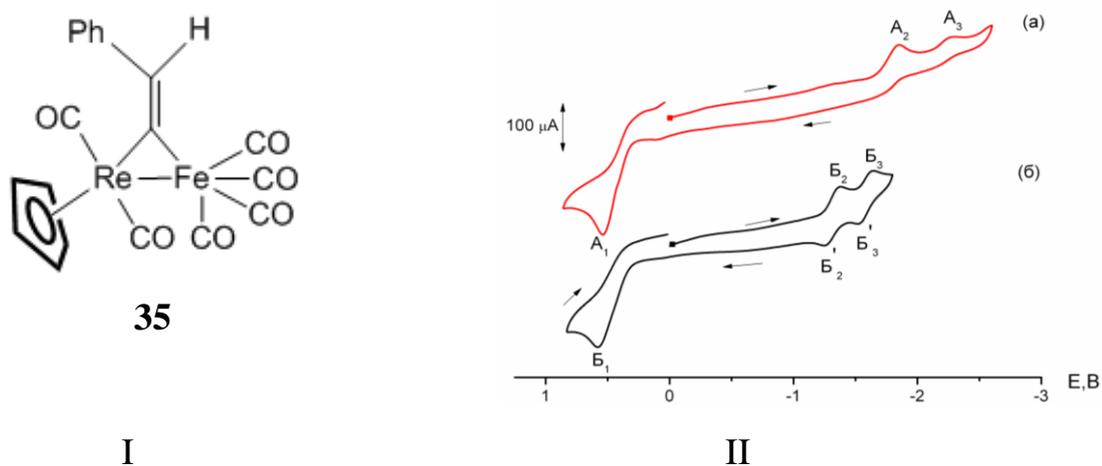
Соединение	$\nu(\text{CO})$ , $\text{см}^{-1}$	$\Delta\nu$
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{CO})(\text{PPh}_3)$ ( <b>23</b> )	2030, 1941, 1878	63
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{CO})[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]$ ( <b>24</b> )	2040, 1953, 1887	66
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C=CHPh})[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]_2$ ( <b>25</b> )	1943, 1873	70
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ ( <b>28</b> )	1933, 1858	75

Таким образом, электрохимическое изучение биядерных комплексов с металлоостовом **MM'** [**M = Mn, Re; M' = Pt, Pd**] как с терминальными, так и хелатными фосфорсодержащими лигандами при атоме платины или палладия показало, что их редокс-свойства (значения потенциалов окисления и восстановления, схемы их редокс-превращений, стабильность в редокс-реакциях) зависят как от структурных, так и электронных параметров лигандов.

### 3.1.3 Комплекс $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ReFe}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{CO})_4$

Электрохимическое изучение комплекса  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ReFe}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{CO})_4$  (**35**) [рис. 10(I)], содержащего металлоостов **ReFe** и  $\pi$ -акцепторные карбонильные лиганды при атоме **Fe**, показало, что комплекс **35** окисляется и восстанавливается в несколько одноэлектронных стадий [рис. 3(II)]. Значения потенциалов окисления двух волн комплекса **33** на Pt и Cu электродах настолько близки (табл. 20), что сливаются в одну двухэлектронную волну при высоких скоростях сканирования.

Следует отметить, что первые одноэлектронные редокс-стадии **ReFe** комплекса **35** квазиобратимы [рис. 3(II)]. Следовательно, как введение фрагмента **Fe(CO)<sub>4</sub>** вместо **PtLL'** в биядерные комплексы **25-28, 30-32**, так и замена одного из фосфорсодержащих лигандов на CO повышает устойчивость комплексов **17, 18, 23, 24, 35** в редокс-реакциях по сравнению с **RePt** комплексами с двумя фосфорсодержащими лигандами L, L' (**19-22, 25-28, 29-31**).

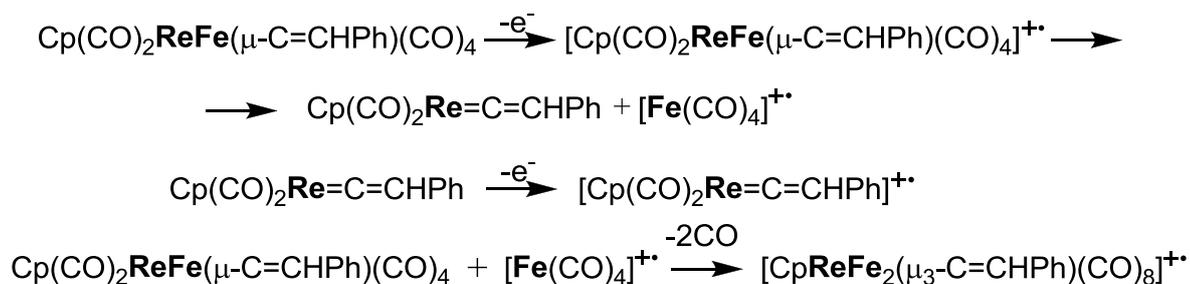


**Рисунок 10.** I. Схема структуры комплекса  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ReFe}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{CO})_4$  (**35**) II ЦВА соединений (a) –  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ReFe}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{CO})_4$ , (б) –  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ReFe}_2(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_6$  (Cu, MeCN, 0.1 M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, Ag/0.1 M AgNO<sub>3</sub> в MeCN, C = 2 mM, V = 25 В/с)

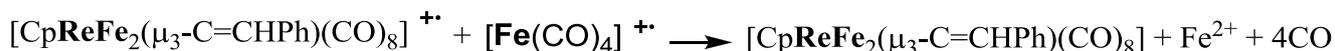
Значения редокс-потенциалов комплекса **35** значительно смещены в анодную область по сравнению с биядерными **ReM** (M = Pt, Pd) комплексами **17-34** (табл. 20) в соответствии с изменением электронных свойств железокarbонильного фрагмента.

Значения потенциалов второй одноэлектронной стадии окисления комплекса **35** на Pt и Cu электродах близки к E<sub>1/2</sub> второй одноэлектронной стадии окисления трехъядерного кластера  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ReFe}_2(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_6$  (табл. 22). Сделано предположение, что вначале электрохимическое окисление **35** протекает по схеме, аналогичной **ReM** (M = Pt, Pd) комплексам **25-34**. Одноэлектронное окисление биядерного комплекса **35** приводит к разрыву связей **Re-Fe, Fe-C<sup>1</sup>**, образованию моноядерного винилиденового

комплекса рения **15** и Fe-содержащего фрагмента. Фрагмент  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^+$  вступает в дальнейшую химическую реакцию с исходным комплексом **35**, находящимся в растворе, в результате которой образуется катион-радикал трехъядерного  $\text{ReFe}_2$  кластера ( $\mathbf{44}^{+\bullet}$ ), зафиксированного методом ЭПР, по схеме:



Образующийся катион-радикал ( $\mathbf{44}^{+\bullet}$ ) способен взаимодействовать с железокарбонильным фрагментом с образованием нейтрального кластера **47**:

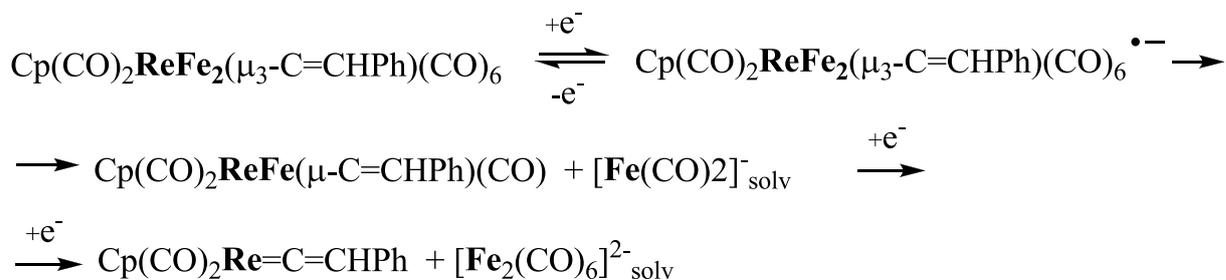


Проведение ЭКП при контролируемом потенциале предельного тока первой одноэлектронной волны окисления **35** с последующей идентификацией продуктов электролиза методом ИК спектроскопии показало, что действительно одноэлектронное окисление комплекса **35** приводит к образованию моноядерного винилиденового комплекса **16** ( $\nu(\text{CO})$ : 1992 и 1916  $\text{cm}^{-1}$ ) и трехъядерного кластера  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ReFe}_2(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_6$  (**44**) (2063, 2020, 1993, 1958, 1921, 1874  $\text{cm}^{-1}$ ). Химическое окисление комплекса **35** с помощью  $\text{AgBF}_4 \cdot 3(\text{dioxane})$  также привело к образованию соединения **16** и кластера **44**. Следовательно, полученные данные подтверждают приведенную выше схему.

Электрохимическое изучение трехъядерного кластера **44** показало, что первая и вторая стадии восстановления кластера обратимы (рис. 10б, пики  $\text{B}_2$ ,  $\text{B}_2'$  и  $\text{B}_3$ ,  $\text{B}_3'$ ,  $E_{\text{pc}} - E_{\text{pa}} = 60 \text{ mV}$ ), что свидетельствует о большей устойчивости в

редокс-реакциях по сравнению с биядерным комплексом **35**, содержащим один атом железа (рис. 17).

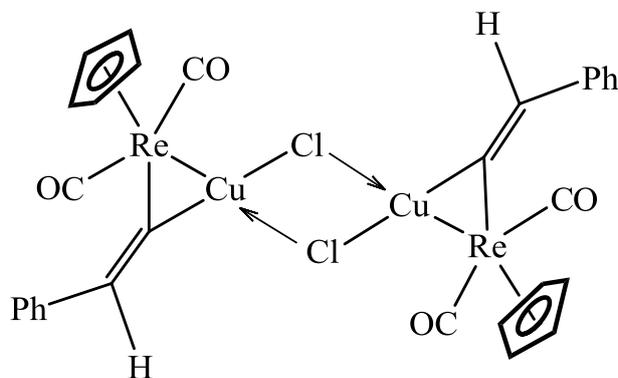
Сравнение значений редокс-потенциалов комплексов **35** и **44** показывает, что на р.к.э. наблюдается превращение **ReFe<sub>2</sub>** кластера **44** в биядерный **ReFe** комплекс **35**.



Таким образом, электрохимическое изучение комплексов и кластеров, содержащих в металлоостове **ReFe** фрагмент, выявило взаимопревращения этих соединений: в результате окисления биядерного **ReFe** комплекса **35** образуется трехъядерный **ReFe<sub>2</sub>** кластер **44**, восстановление которого приводит к образованию биядерного **ReFe** комплекса **35**.

### 3.1.4 Комплекс $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ReCu}(\mu\text{-C=CHPh})(\mu\text{-Cl})_2]$

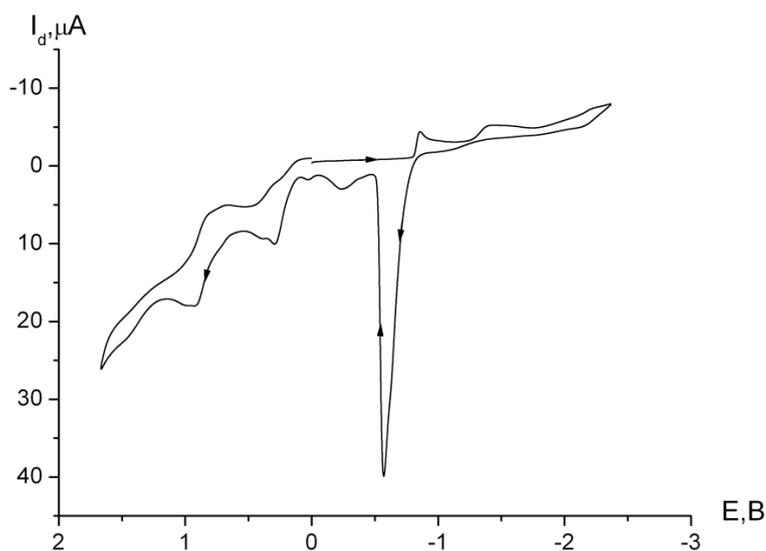
В разделе вместе с биядерными соединениями можно рассмотреть и редокс-свойства гетероядерного димерного комплекса  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ReCu}(\mu\text{-C=CHPh})(\mu\text{-Cl})_2]$  (**36**) (рис. 11), в котором два биядерных **ReCu** фрагмента связаны друг с другом асимметричными хлоридными мостиками [174].



**Рисунок 11.** Схема структуры комплекса  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReCu}(\mu\text{-C}\equiv\text{CHPh})(\mu\text{-Cl})_2]$  (**36**)

Комплекс **36**, как и его марганцевый аналог [175], растворяется в ацетонитриле с сохранением димерной структуры, что подтверждается результатами, полученными при сопоставлении ИК спектров комплекса **36** в кристаллическом состоянии и в растворе.

Показано, что димер окисляется на Pt-электроре в несколько стадий: двухэлектронные при  $E_{1/2} = 0.22, 0.85, 1.32$  В; после двухэлектронной волны окисления при  $E_{1/2} = 0.22$  В наблюдается небольшая волна окисления при  $E_{1/2} = 0.35$  В. Восстановление комплекса **36** протекает в три стадии: одноэлектронные при  $E_{1/2} = -0.83, -1.35$  и двухэлектронную при  $-2.15$  В (рис. 12).



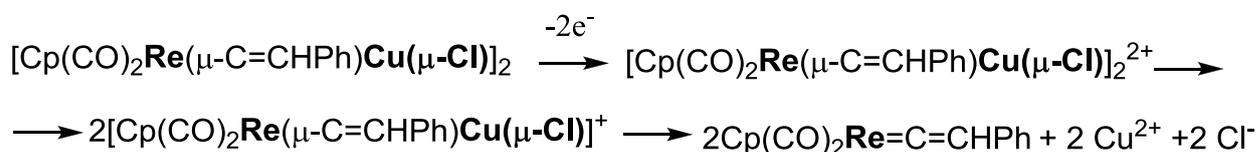
**Рисунок 12.** ЦВА  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReCu}(\mu\text{-C}\equiv\text{CHPh})(\mu\text{-Cl})_2]$  (**36**) (Pt, MeCN, 0.1 М  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ , Ag/0.1 М  $\text{AgNO}_3$  в MeCN,  $C = 2$  mM,  $V = 25$  мВ/с)

При обратной развертке потенциала после двухэлектронного восстановления комплекса **36** на ЦВА (рис. 12) появляется большой пик окисления при  $E_{1/2} = -0.63$  В, значение потенциала которого близко к  $E_{1/2}$  окисления хлорид-иона. При этом на поверхности электрода после восстановления комплекса **36** появляется налет металлической меди. Можно

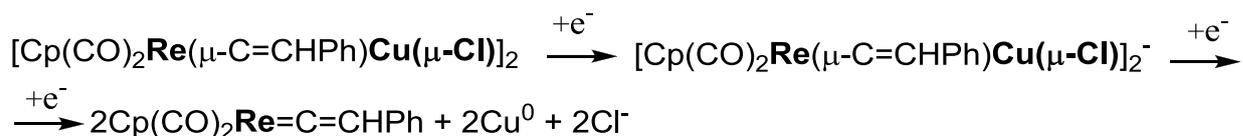
предположить, что последовательное присоединение двух электронов к комплексу **36** приводит к разрыву связей **Cu-Cl**, **Re-Cu**, **Cu-Cl** с образованием моноядерного фенилвинилиденового комплекса рения  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$  (**16**) и меди (0), что подтверждается данными электролиза при контролируемом потенциале с последующей идентификацией полученных продуктов методом ИК-спектроскопии.

На основании совокупности данных предложены механизмы окисления и восстановления комплекса **36** на Pt электроде:

Окисление:



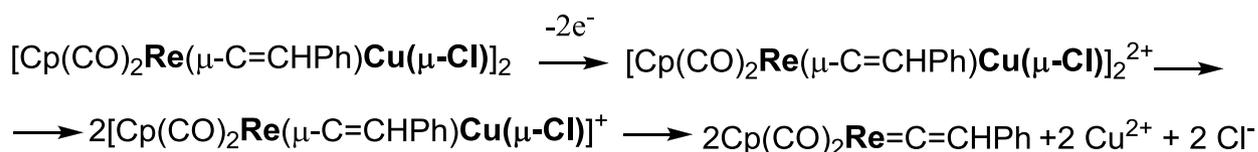
Восстановление:



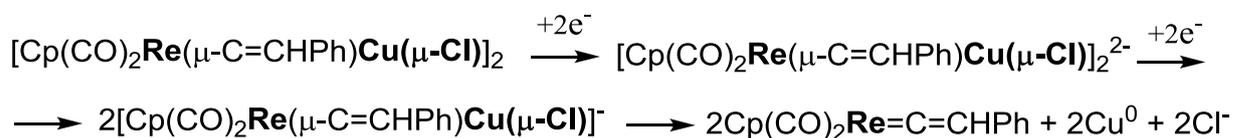
Полярографическое изучение комплекса **36** в ацетонитриле на р.к.э. показало, что комплекс **36** окисляется в одну стадию при  $E_{1/2} = -0.20$  В и восстанавливается в две  $E_{1/2} = -0.80$  и  $-2.25$  В. Причем редокс-стадии двухэлектронные. На ртутно-пленочном графитовом электроде для комплекса **36** наблюдаются две двухэлектронные стадии восстановления при  $E_{1/2} = -0.76$  и  $-2.21$  В. Значение потенциалов второй стадии восстановления комплекса **36** на Hg-электродах близко к  $E_{1/2}$  восстановления моноядерного винилиденового комплекса рения **16**.

На основании полученных результатов и данных электрохимического поведения комплекса  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnCu}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\mu\text{-Cl})_2]$  [176] в аналогичных условиях предложена следующая схема редокс-превращений комплекса **36** на ртутном электроде:

Окисление:



Восстановление:



Таким образом, электрохимическое изучение гетероядерного димерного винилиденового комплекса **36** на Hg- и Pt-электродах в ацетонитриле показало, что как восстановление, так и окисление димера приводит к разрыву связей металл-галоген, металл-металл и образованию моноядерного комплекса рения  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C=CHPh}$  (**16**) [177]. В случае восстановления димера, кроме моноядерного, образуется металлическая медь, а в случае окисления - ионы Cu (II). Обнаружено, что электрохимическое восстановление и окисление на Hg-электродах протекает легче, чем на Pt-электроде, вследствие участия в электрохимическом процессе материала электрода, облегчающем восстановление галогенсодержащих соединений. Как при восстановлении, так и окислении биядерного комплекса, в котором присутствуют три вида связей: М-Х, М-М, М-непредельный лиганд, происходит последовательный разрыв этих связей М-Х, М-М, М-непредельный лиганд, что согласуется с электрохимическим поведением его марганецсодержащего аналога  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnCu}(\mu\text{-C=CHPh})(\mu\text{-Cl})]_2$  [176].

В итоге, электрохимическое изучение биядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых  $\text{MM}'\text{LL}'$  комплексов [ $\text{M} = \text{Re}, \text{Mn}; \text{M}' = \text{Rh}, \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Fe}$ ] (**3-10**, **19-22**, **25-33**) и **ReCu** димера (**34**) показало, что их редокс-превращения, несмотря на различные схемы, протекают с фрагментацией металлоостовов, направление которой зависит от природы второго атома

металла **M'** и его лигандного окружения **LL'**. Так, в результате окисления и восстановления **MRh** комплексов **3-10** образуются циклопентадиенилтрикарбонильные комплексы  $\text{CpM}(\text{CO})_3$  (**11**, **12**) и **Rh**-фенилвинилиденный фрагмент, а в случае **MM'** комплексов (**M' = Pt, Pd, Fe, Cu**) **19-22**, **25-34**, конечными продуктами их окисления являются мооядерные фенилвинилиденные комплексы  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}=\text{CHPh}$  (**1**, **2**) и **M'**-содержащие фрагменты.

Введение электроноакцепторного фрагмента  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  вместо **PtLL'** в биядерные **RePt** комплексы или замена в них фосфорсодержащих лигандов **L, L'** на **CO** повышает устойчивость комплексов **17**, **18**, **23**, **24**, **33** в редокс-реакциях по сравнению с **RePt** комплексами с двумя фосфорсодержащими лигандами **L, L'** (**19-22**, **25**, **26**, **28-30**). Можно предположить, что наличие достаточно сильных электроноакцепторных фрагментов в метиленидметаллациклопропановой системе  $\text{MM}'(\mu\text{-C}^1=\text{C}^2\text{R}_2)$  повышает устойчивость биядерных винилиденных комплексов в редокс-реакциях. Тогда как электронодонорные ( $\text{M}'(\text{L})_2$  [**M' = Pt, Pd**];  $\text{Rh}(\text{CO})(\text{bident})$ ) фрагменты, наоборот, понижают редокс-устойчивость этих систем.

### 3.2 Редокс-свойства трехъядерных гетерометаллических фенилвинилиденных кластеров с металлоостовом **ReFeM** (**M = Pt, Pd, Fe**)

На примере электрохимического исследования серии трехъядерных кластеров с фосфорсодержащими лигандами, полученных на основе биядерных комплексов, установлено влияние природы третьего металла **M** и его лигандного окружения на редокс-свойства соединений:  $\text{Cp}(\text{CO})_5\text{ReFeM}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})\text{LL}'$  [**M = Pt**; **L = CO, L' = PPh<sub>3</sub>** (**37**); **L = CO, L' = P(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub>** (**38**), **L = L' = P(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub>** (**39**); **LL' = dppe** (**40**), **(dppp)** (**41**); **M = Pd, LL' = dppe** (**42**), **dppp** (**43**)],  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ReFe}_2(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_6$  (**44**)

Трехъядерные кластеры **37-44** получены по методикам [178, 179] в результате взаимодействия биядерных **ReM** комплексов с нонакарбонилем

дижелеза. Структура трехъядерных кластеров **37-39** установлено методом РСА (рис. 13).

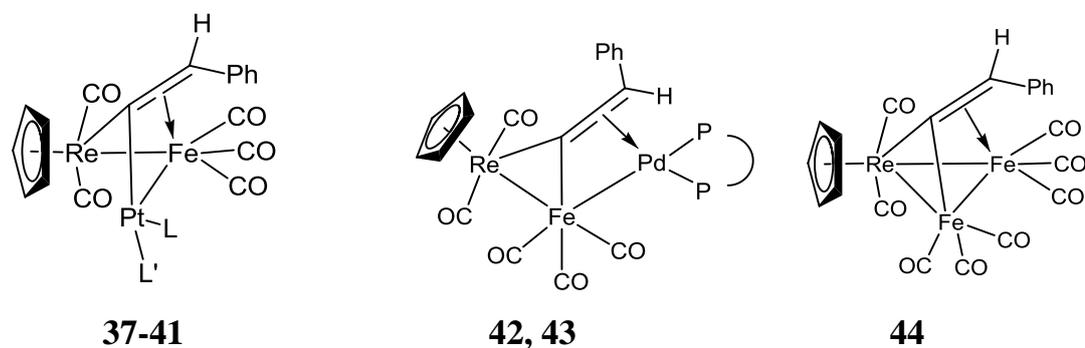


Рисунок 13 – Схема структур трехъядерных кластеров  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{ReFeM}(\mu_3\text{-C=CHPh})\text{LL}'$  (**37-44**)

Электрохимические характеристики кластеров **37-44** представлены в таблице 22.

Таблица 22

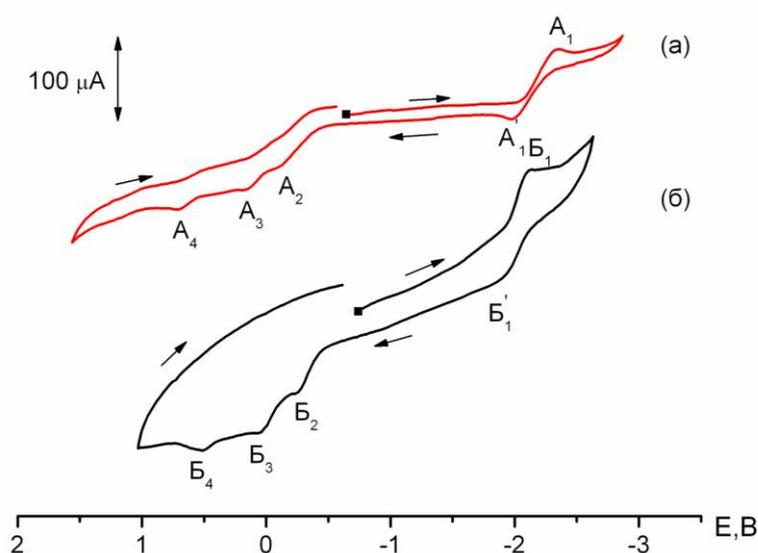
Электрохимические характеристики трехъядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых кластеров с металлоостовами **ReFeM** (**M = Pt, Pd, Fe**) (MeCN, 0.1 М Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, 2 мМ, Ag/0.1 М AgNO<sub>3</sub> в MeCN, V = 25 мВ/с)

Соединение	E <sub>1/2</sub> , В					
	Pt		Cu		Р.к.э.	
	Ох		Ох	Red	Ох	Red
<b>CpRePtFe</b> (μ-C=CHPh)(CO) <sub>6</sub> [PPh <sub>3</sub> ] ( <b>37</b> )	-0.11(1) 0.28(1) 0.47(<1)	-1.83(1)	-0.06(1) 0.32(1) 0.47(<1)	-1.75 <sup>*</sup> (1) -2.42(<1)	-0.03(1) 0.17(<1)	-1.84(1) -2.47(1) -3.08(<1)
<b>CpRePtFe</b> (μ-C=CHPh)(CO) <sub>6</sub> [P(OPr <sup>i</sup> ) <sub>3</sub> ] ( <b>38</b> )	-0.18(1)	—	-0.13(1) 0.26(1) <sup>a</sup> 0.44(<1)	-1.75 <sup>*</sup> (1)	-0.02(1)	-1.70(1) -1.95(1) -3.10(1)
<b>CpRePtFe</b> (μ-C=CHPh)(CO) <sub>5</sub> [P(OPr <sup>i</sup> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>39</b> )	-0.23(1)	—	-0.19(1)	-2.07(2)	0.06(1) -0.18(1)	-2.04(1) -2.17(1) -2.87(1)
<b>CpReFePt</b> (μ <sub>3</sub> -C=CHPh)(CO) <sub>5</sub> (dppe) ( <b>40</b> )	-0.33(1) -0.09(<1) 0.06(<1) 0.46(<1)	—	-0.25(1) 0.11(<1) 0.55(<1)	-2.19(1)	-0.19(1) -0.02(1)	-2.33(1) -2.56(1)
<b>CpReFePt</b> (μ <sub>3</sub> -C=CHPh)(CO) <sub>5</sub> (dppp) ( <b>41</b> )	-0.42(1) -0.17(1) 0.0(<1) 0.47(<1)	—	-0.42(1) 0.0(1) 0.48(<1)	-2.02(1)	-0.35(1) -0.02(1)	-2.03(1) -2.14(<1) -2.82(<1) -2.92(<1)

<b>CpReFePd</b> ( $\mu_3$ -C=CHPh)(CO) <sub>5</sub> (dppe) <b>(42)</b>	-0.28(1) -0.12(<1) 0.08(<1) 0.46(1)	—	-0.28 <sup>a</sup> (1) -0.13(<1) 0.10(<1) 0.45(1)	-1.92 <sup>*</sup> (1)	-0.23(1)	-1.97(1) -2.06(1) -2.44(1) -2.80(1)
<b>CpReFePd</b> ( $\mu_3$ -C=CHPh)(CO) <sub>5</sub> (dppp) <b>(43)</b>	-0.38(1) -0.23(1) 0.07(<1) 0.37(1)	—	-0.36 <sup>a</sup> (1) -0.15(<1) 0.41(1)	-1.82 <sup>*</sup> (1)	-0.26(1)	-1.84(1) -1.91(1) -2.85(1)
<b>Cp(CO)<sub>2</sub>ReFe<sub>2</sub></b> ( $\mu_3$ -C=CHPh)(CO) <sub>6</sub> <b>(44)</b>	0.41(2) [0.36(1); 0.46(1)]	-1.40 <sup>a</sup> (>1) -1.63(<1) -1.88(1)	0.45(2)	-1.32 <sup>a</sup> (1) -1.58 <sup>a</sup> (1)	—	-1.40(2) [-1.32(>1); -1.42(<1)] -1.82(1) -2.36(1)
<b>(CO)<sub>8</sub>Fe<sub>2</sub>Pd</b> (dppe) <b>(45)</b>	0.25(1)	-1.48(1)	0.34(1)	-1.49 <sup>*</sup> (1)	—	-1.40 <sup>a</sup> (2) -2.06(1) -2.30(1)
<b>(CO)<sub>8</sub>Fe<sub>2</sub>Pd</b> (dppp) <b>(46)</b>	0.24(1)	-1.43 <sup>a</sup> (1) -2.30(1)	0.30	-1.42 <sup>*</sup> (1)	0.24(1)	-1.40(2) -2.25(1) -2.60(1)

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

Электрохимическое изучение **ReFePt** кластеров с фосфорсодержащими лигандами  $L, L'$  [ $L=CO, L'=PPh_3, P(OPr^i)_3; LL' = dppe, dppp$ ] **37-41** показало (рис. 14), что введение атома третьего металла в биядерные **RePt** комплексы с соответствующими лигандами **23, 24, 26, 31, 32** приводит к смещению значений редокс-потенциалов кластеров **37-41** в катодную область [180, 181]. Следовательно, введение фрагмента, содержащего третий атом металла (Fe), приводит к более легкому восстановлению трехъядерных кластеров **37-41** по сравнению с биядерными комплексами **23, 24, 26, 31, 32**, что согласуется с электрохимическим поведением аналогичных комплексов, содержащих марганец, железо и платину [83].

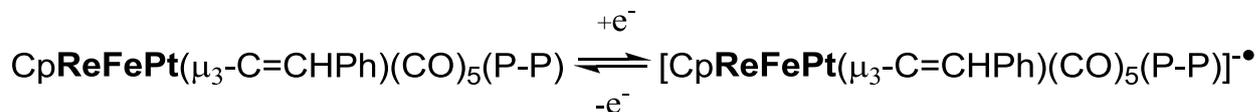


**Рисунок 14.** ЦВА кластеров: (а) –  $CpReFePt(\mu_3-C\equiv CHPh)(CO)_5(dppe)$  (**40**), (б) –  $CpReFePt(\mu_3-C\equiv CHPh)(CO)_5(dppp)$  (**41**) (СУ, MeCN, 0.1 М  $Et_4NBF_4$ , Ag/0.1 М  $AgNO_3$  в MeCN,  $C = 2$  мМ,  $V = 25$  мВ/с)

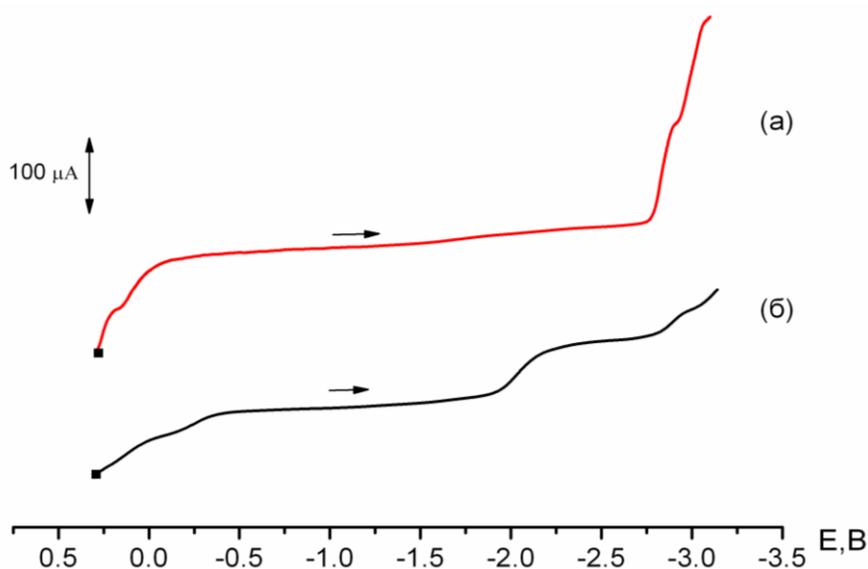
Отношение предельных токов анодного и катодного пиков первой стадии восстановления **ReFePt** кластеров **37-41** с терминальными и хелатными лигандами  $L, L'$  (рис. 14 а, б)<sup>1</sup> соответствует квазиобратимому процессу переноса электрона, что свидетельствует о большей **ReFePt**

<sup>1</sup> Например, для кластера **40**  $I_{pa}/I_{pc} = 0.35$ ,  $\Delta E = |E_{pa} - E_{pc}| = 300$  мВ (рис. 2а, пики  $A'_1, A_1$ ), для кластера **41**  $I_{pa}/I_{pc} = 0.96$ ,  $\Delta E = |E_{pa} - E_{pc}| = 230$  мВ (рис. 2б, пики  $B'_1, B_1$ )

устойчивости кластеров в редокс-реакциях по сравнению с их биядерными **RePt** предшественниками [180]. Следовательно, присоединение электрона к кластерам **37-41** приводит к образованию анион-радикалов:

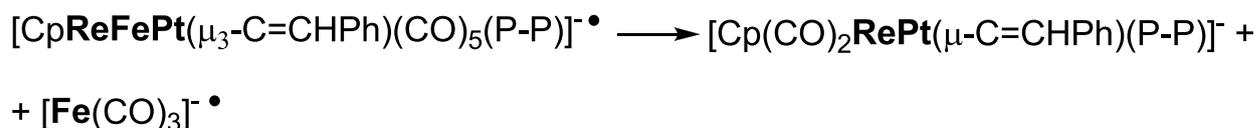
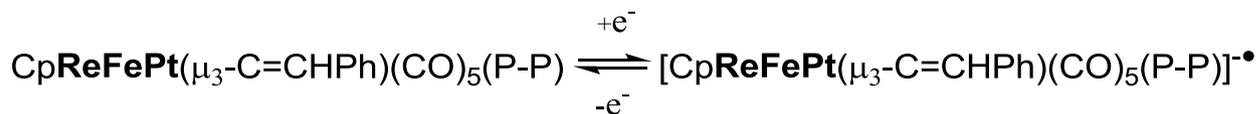


Дальнейшие превращения образующихся анион-радикалов **37<sup>-•</sup>-41<sup>-•</sup>** зафиксированы на р.к.э. На рисунке 15 приведена типичная полярограмма трехъядерных **ReFePt** кластеров. Как видно из рис. 15, значения  $E_{1/2}$  вторых стадий, как восстановления, так и окисления трехъядерного кластера **CpReFePt**( $\mu_3\text{-C=CHPh}$ )( $\text{CO}$ )<sub>5</sub>(dppp) **41**, совпадают с редокс-потенциалами биядерного комплекса **Cp**( $\text{CO}$ )<sub>2</sub>**RePt**( $\mu\text{-C=CHPh}$ )(dppp) **32**, что свидетельствует об его образовании в результате одноэлектронных редокс-процессов трехъядерного кластера.

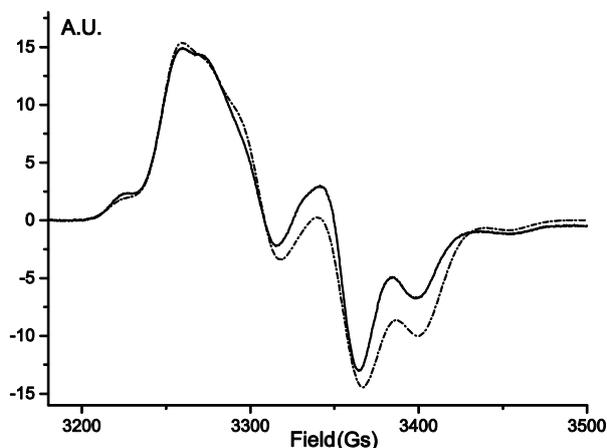


**Рисунок 15.** Полярограммы соединений: (а) – **Cp**( $\text{CO}$ )<sub>2</sub>**RePt**( $\mu\text{-C=CHPh}$ )(dppp) (**32**), (б) – **CpReFePt**( $\mu_3\text{-C=CHPh}$ )( $\text{CO}$ )<sub>5</sub>(dppp) (**41**) (СУ, MeCN, 0.1 М Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, Ag/0.1 М AgNO<sub>3</sub> в MeCN, С = 2 мМ, V = 25 мВ/с)

Таким образом, квазиобратимое одноэлектронное восстановление трехъядерных кластеров **37-41** приводит к образованию анион-радикалов **37<sup>-•</sup>-41<sup>-•</sup>**, распадающихся с образованием биядерных **RePt** предшественников и железосодержащего фрагмента:



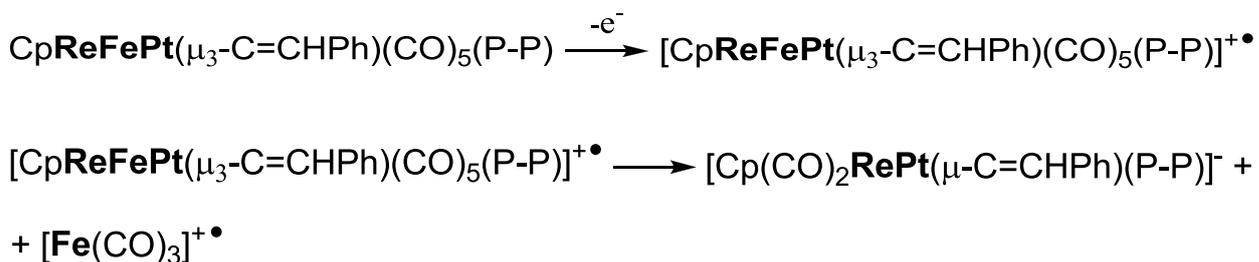
Окисление кластеров **37-41** протекает в несколько стадий (табл. 22) и приводит к образованию на первой одноэлектронной стадии катион-радикалов **37<sup>+•</sup>-41<sup>+•</sup>**, зафиксированных методом ЭПР (рис. 16).



**Рисунок 16.** Спектр ЭПР реакционной смеси **CpReFePt**( $\mu_3$ -C=CHPh)(CO)<sub>5</sub>(dppe) (**40**) и [Fc][BF<sub>4</sub>], предварительно выдержанной при комнатной температуре в течение 2.5 мин (сплошная линия) и модельного спектра (штрих-пунктирная линия) (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T = 90 K, C = 1 mM)

Дальнейшие превращения катион-радикалов  $37^{+\bullet}$  -  $41^{+\bullet}$ , как следует из циклических вольтамперограмм **ReFePt** кластеров (рис. 14), приводят к образованию биядерных **RePt** комплексов.

Проведение электролиза при контролируемом потенциале предельного тока первой волны окисления **ReFePt** кластеров на Pt электроде с последующей идентификацией продуктов электролиза методом ИК спектроскопии подтверждает образование биядерных **RePt** комплексов в результате одноэлектронного окисления **ReFePt** кластеров **37-41**. Так, в ИК спектрах в области валентных колебаний карбонильных групп растворов кластеров, полученных после проведения ЭКП, присутствуют только полосы поглощения  $\nu(\text{CO})$  биядерных комплексов  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{LL}'$  **23**, **24**, **26**, **31**, **32**, соответственно. Предложена следующая схема окисления трехъядерных **ReFePt** кластеров **37-41**:

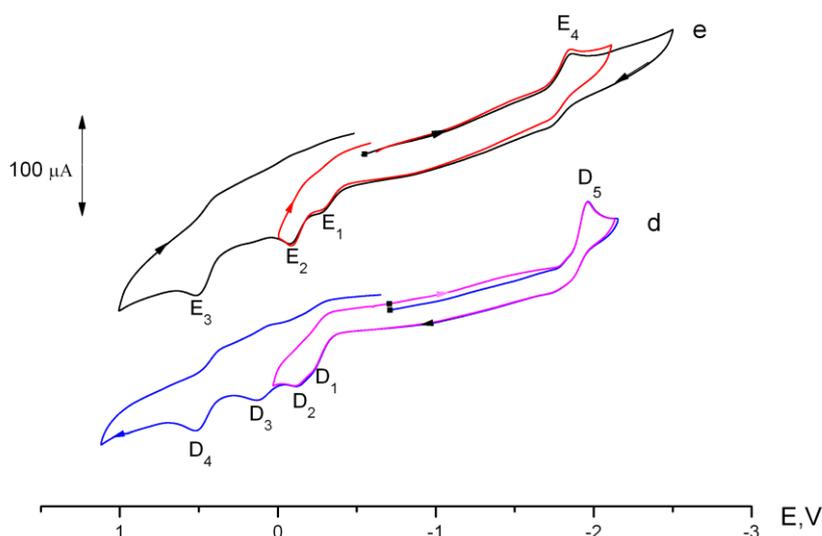


Полученные результаты электрохимического исследования кластеров **37-41** согласуются с данными их химического окисления с использованием  $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{X}]$  ( $[\text{X}] = [\text{BF}_4], [\text{ClO}_4]$ ). В результате химического окисления кластеров **37-41** образуются биядерные комплексы  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{LL}'$  **23**, **24**, **26**, **31**, **32**, что подтверждается результатами исследования продуктов окисления методом ИК-спектроскопии и тонкослойной хроматографии.

Такое поведение в редокс-реакциях отличает трехъядерные кластеры с остовом **RePtFe** от аналогичных марганцевых, которые разрушаются с образованием цимантрена и железоплатинового фрагмента [92].

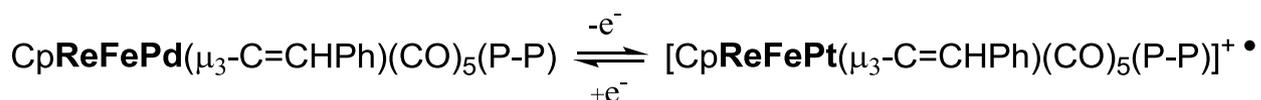
Замена платиносодержащего фрагмента на палладийсодержащий приводит к смещению значений редокс-потенциалов трехъядерных кластеров **42**, **43** в анодную область.

Первые стадии восстановления трехъядерных кластеров  $\text{CpReFePd}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5\text{L}_2$  [ $\text{L}_2 = \text{dppe}, \text{dppp}$ ] (**42**, **43**) также как и кластеров с остовом **ReFePt** (**37-41**) квазиобратимы (рис. 18).



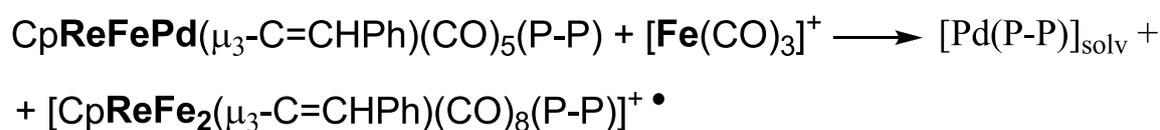
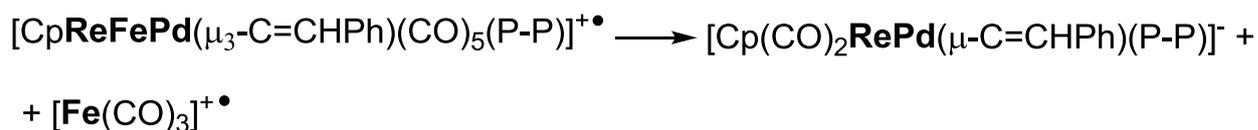
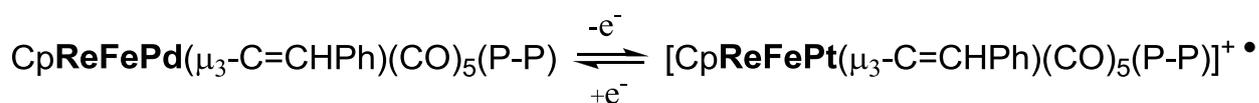
**Рисунок 17.** ЦВА комплексов: d –  $\text{CpReFePd}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppe})$  (**42**), e –  $\text{CpReFePd}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppp})$  (**43**) (СУ, MeCN, 0.1 М  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ , Ag/0.1 М  $\text{AgNO}_3$  в MeCN, C = 2 мМ, V = 25 В/с)

Одноэлектронное окисление кластеров **42**, **43** приводит к образованию относительно устойчивого катион-радикала:



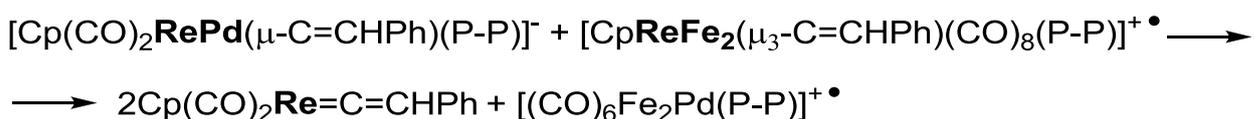
Значения потенциалов второй стадии окисления кластера **42** на Pt электроде и **42**, **43** на СУ близки с  $E_{1/2}$  окисления биядерных комплексов **33**, **34** (табл. 22), а четвертой стадии окисления кластера **42** на Pt и СУ электродах (табл. 22) и третьей кластера **43** – на СУ к потенциалам второй

волны окисления кластера  $\text{CpReFe}_2(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_8$  (**44**). Следовательно, можно предположить, что электрохимическое окисление кластеров **42**, **43** протекает по следующей схеме:

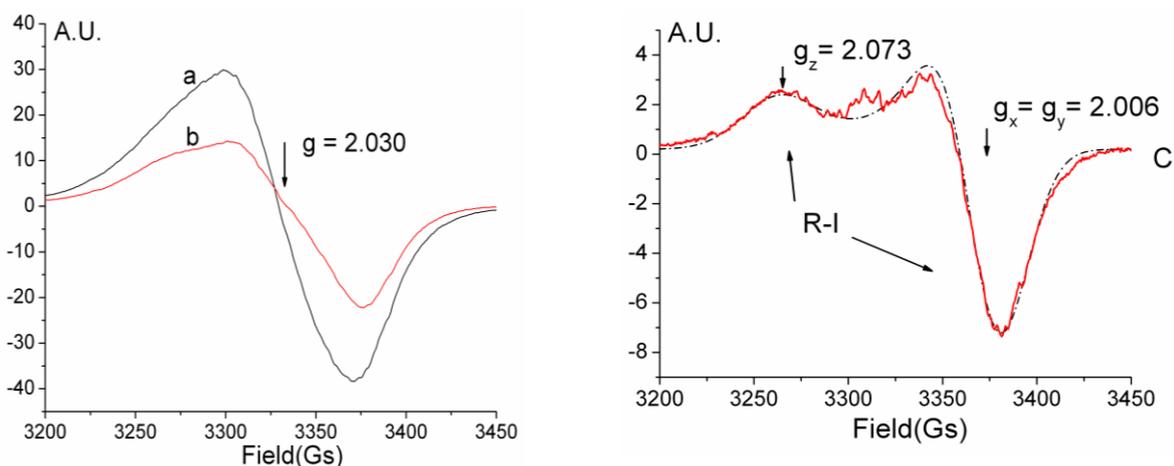


Однако, в ИК спектрах растворов кластеров **42** и **43**, отобранных из электрохимической ячейки после электролиза при контролируемом потенциале предельного тока первой волны окисления (проведенном в течение 1 часа), в области валентных колебаний СО-групп наблюдаются полосы с частотами, соответствующими колебаниям карбонильных групп комплексов  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C=CHPh}$  (**16**) ( $\nu(\text{CO})$ : 1992 и 1916  $\text{cm}^{-1}$ ) и  $(\text{CO})_8\text{Fe}_2\text{Pd}(\text{P-P})$  [ $\text{P-P} = \text{dppe}, \text{dppp}$ ] (**45**, **46**) ( $\text{P-P} = \text{dppe}$ ,  $\nu(\text{CO})$ : 2052 s, 2002 v.s, 1969 s, 1955 s, 1909 w.br ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $\text{P-P} = \text{dppp}$ ,  $\nu(\text{CO})$ : 2049 s, 2000 v.s, 1964 s, 1945 sh, 1885 w.br ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )). Окисление **ReFePd** кластеров **42** и **43** с помощью  $[\text{Fc}][\text{BF}_4]$ , привело к аналогичным результатам, моноядерный комплекс **16** и треугольные **PdFe**<sub>2</sub> кластеры **45**, **46** были выделены с выходами 54 и 39% для кластера **42** и 53 и 41% для кластера **43**.

Такое поведение свидетельствует о том, что с течением времени происходит превращение электрохимически полученных промежуточных продуктов окисления трехъядерных кластеров **42** и **43** в соответствующие устойчивые треугольные кластеры  $(\text{CO})_8\text{Fe}_2\text{Pd}(\text{P-P})$  [ $\text{P-P} = \text{dppe}, \text{dppp}$ ] (**45**, **46**) и комплекс  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C=CHPh}$  (**16**) по схеме:

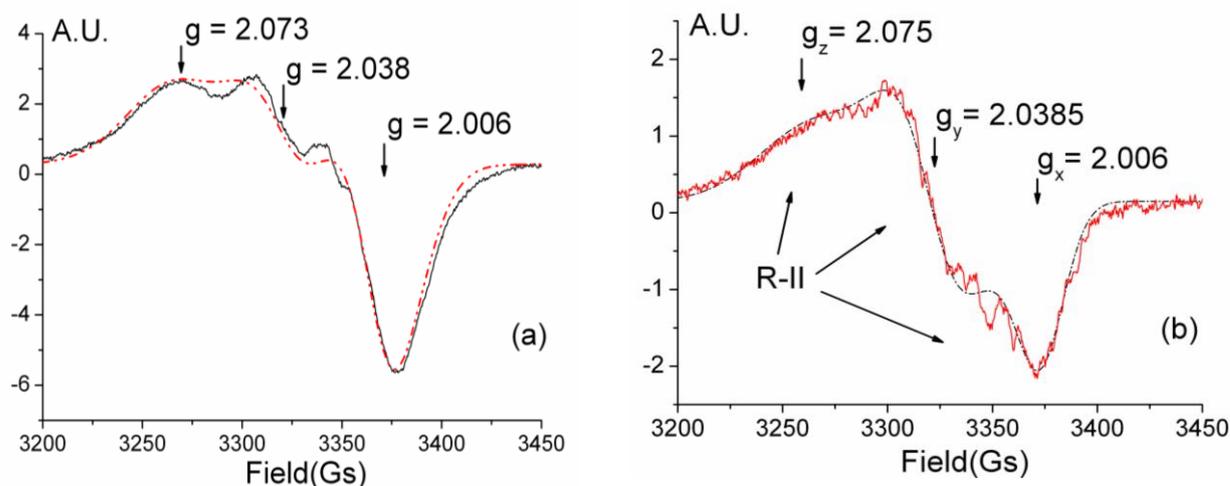


Для доказательства приведенных выше схем электрохимического окисления трехъядерных кластеров **42** и **43** использовали метод ЭПР спектроскопии. Показано, что при химическом окислении кластера  $\text{CpReFePd}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppe})$  (**42**) с использованием  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}][\text{BF}_4]$  образуется катион-радикал **42**<sup>•+</sup>. В этом случае в спектре ЭПР наблюдается интенсивный слабо анизотропный сигнал с  $g_0 = 2.030$  (рис. 18, спектр а). При выдержке во времени растворов смеси кластера **42** с  $[\text{Fc}][\text{BF}_4]$  происходит уменьшение интенсивности сигналов в спектре ЭПР и изменение форм линий этих сигналов (рис. 18, спектр b), что свидетельствует о дальнейшем превращении образующегося катион-радикала. При вычитании ЭПР спектра а (рис. 18) из спектра b (рис. 18) преимущественно остается переход с аксиальной анизотропией ( $g_{\parallel} = 2.073$ ,  $g_{\perp} = 2.006$ ) (рис. 18, спектр с; R-I).



**Рисунок 18.** Спектр ЭПР ( $T = 90$  К) реакционной смеси  $\text{CpReFePd}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppe})$  (1 мМ) (**42**) и  $[\text{Fc}][\text{BF}_4]$  (1 мМ) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , предварительно выдержанной при комнатной температуре в течение 2.5 мин (а), 7.5 мин (b); полученный при вычитании а (коэффициент 0.41) из b (с); пунктирная линия – расчетная линия спектра ЭПР.

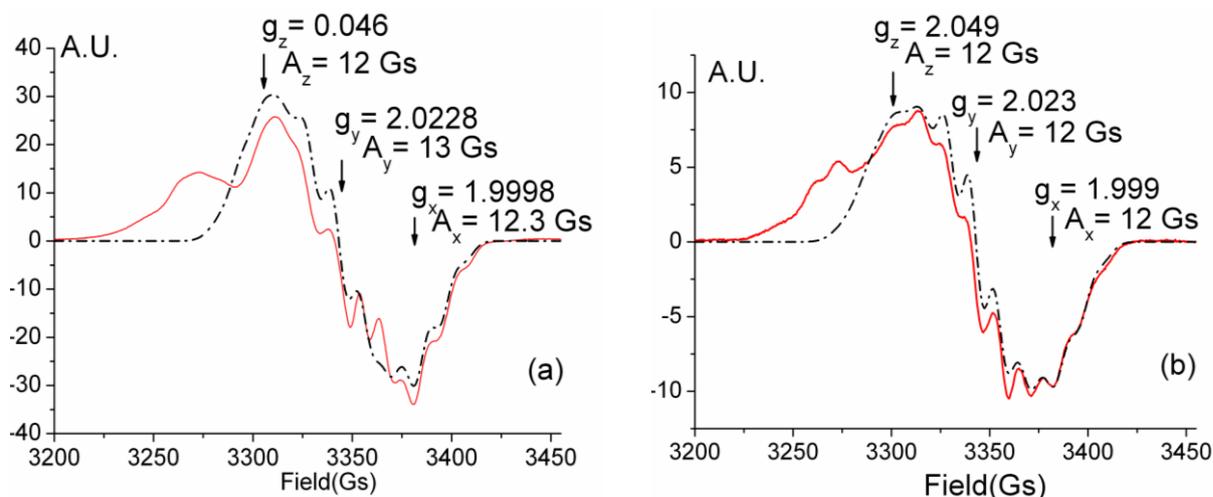
При дальнейшей выдержке раствора реакционной смеси в течение 12.5 мин при комнатной температуре в спектрах ЭПР (рис. 19а) наблюдается сигнал меньшей интенсивности, преимущественно обусловленный парамагнитными аксиальными центрами R-I и центрами ромбической анизотропии g-тензора R-II (рис.20b, R-II с параметрами  $g_z = 2.075$ ,  $g_y = 2.0385$ ,  $g_x = 2.006$ ).



**Рисунок 19.** Спектр ЭПР ( $T = 90$  K) реакционной смеси  $\text{CrReFePd}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppe})$  (**42**) (1 mM) и  $[\text{Fc}][\text{BF}_4]$  (1 mM) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , предварительно выдержанной при комнатной температуре в течение 12.5 мин (сплошная линия); расчетный спектр ЭПР суперпозиции аксиального и ромбического спектров (пунктирная линия) (а); спектр ЭПР, полученный при вычитании из спектра на рис.6а спектра b на рис.5 (коэффициент 0.5) (сплошная линия); расчетная линия спектров ЭПР ромбических центров R-II (пунктирная линия).

Появление в спектре ЭПР образца с минимальной выдержкой по времени, сигнала близкого по форме к симметричному, можно связать с образованием радикала  $\mathbf{42}^{*+}$ , который со временем превращается в новые парамагнитные центры, среди которых можно выделить радикалы R-I и R-II типов. При вариации концентраций взаимодействующих веществ (исходного кластера **42** и  $[\text{Fc}][\text{BF}_4]$ ), температуры раствора и различных растворителей

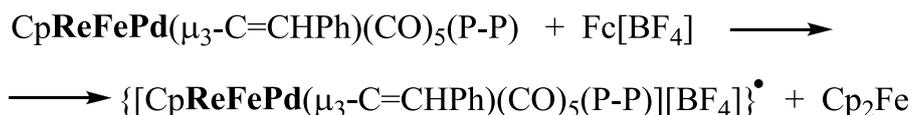
(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, смесь CCl<sub>4</sub> и CHCl<sub>3</sub> (1:1), MeCN) удалось получить относительно разрешенную СТС в спектре ЭПР (рис. 20а).



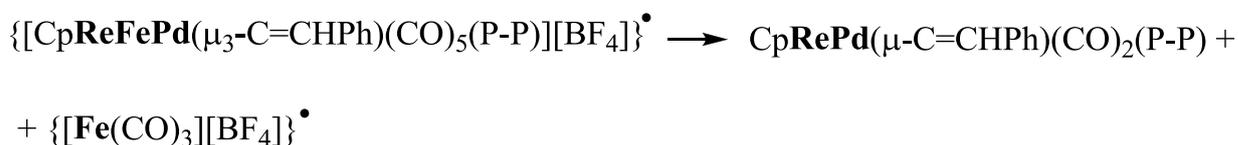
**Рисунок 20.** Спектр ЭПР ( $T = 90$  K) реакционной смеси  $\text{CrReFePd}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{dprpe})$  (**42**) (а) (сплошная линия) и  $\text{CrReFePd}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppp})$  (**43**) (б) (сплошная линия) (1 mM) и  $[\text{Fc}][\text{BF}_4]$  (0.1 mM), предварительно выдержанной в течение 2 мин при температуре 233 K в смеси CCl<sub>4</sub> и CHCl<sub>3</sub> (1:1); расчетные линии спектров ЭПР (пунктирная линия).

Совпадение модельных и экспериментальных спектров ЭПР показало, что СТС обусловлена взаимодействием четырех эквивалентных ядер ( $I=1/2$ ) с неспаренным электроном ромбического парамагнитного центра ( $g_x = 1.9998$ ,  $A_x = 12.3$  Gs,  $g_y = 2.0228$ ,  $A_y = 13$  Gs,  $g_z = 2.046$ ,  $A_z = 12$  Gs). Наиболее точное совпадение получено при моделировании высокополевой части и менее точное в низкополевой части спектра ЭПР (рис. 21а), что обусловлено наличием дополнительного вклада от радикальных центров R-I и R-II. Присутствие 4-х эквивалентных ядер в парамагнитном центре можно связать с наличием спиновой плотности ( $\leq 0.3\%$ ) на высокосимметричном анионе  $[\text{BF}_4]^-$ , входящем в состав радикала для компенсации заряда. Эквивалентность четырех ядер фтора можно объяснить наличием внутреннего вращения  $[\text{BF}_4]$  фрагмента. При локализации спиновой

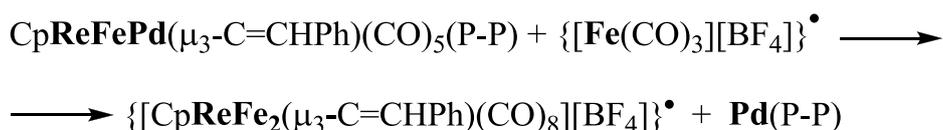
плотности на рении или палладии можно было бы ожидать наличия СТС и дополнительной СТС от ядер рения, палладия или фосфора соответственно [69]. Однако, этого не наблюдается за пределами ширины линий ( $\Delta H \approx 5Gs$ ), полученных при моделировании спектров ЭПР, что свидетельствует о локализации спиновой плотности преимущественно в области атомов железа при образовании катион-радикала из исходного кластера:



Появление дополнительного аксиального сигнала R-I, доля которого возрастает по мере выдержки во времени реакционной смеси (рис. 18, спектр с и ба), определяется распадом первоначально образовавшегося парамагнитного комплекса с образованием радикального центра, имеющего ось симметрии высокого порядка в соответствии со схемой:



Появление дополнительного ромбического сигнала R-II (рис. 19b) определяется взаимодействием исходного **ReFePd** кластера и парамагнитного центра R-I с образованием нового радикального центра в соответствии со схемой:



Уменьшение общей интенсивности сигналов ЭПР в течение времени выдержки образцов свидетельствует о преобразовании образующихся катион-радикалов до диамагнитных продуктов, что аналогично взаимодействию электрохимически полученных промежуточных продуктов окисления трехъядерных кластеров **42** и **43**.

Для кластера  $\text{CpReFePd}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppp})$  (**43**) в спектрах ЭПР также наблюдается несколько типов парамагнитных центров после окисления исходного кластера с использованием  $[\text{Fc}][\text{BF}_4]$ , однако концентрация дополнительных радикалов значительно меньше (рис. 20b). При выдержке образцов в течение времени не наблюдается значительных изменений спектров ЭПР, что свидетельствует о большем времени жизни катион-радикала **43**<sup>+</sup> по сравнению с катион-радикалом **42**<sup>+</sup>. В спектрах ЭПР окисленного кластера **43** также присутствуют сигналы с относительно разрешенной СТС от четырех ядер  $I = 1/2$ , однако имеется некоторое отличие по сравнению с парамагнитными центрами, полученными после окисления кластера **43**. Как показало моделирование этих спектров ЭПР, эти отличия связаны с меньшими значениями констант СТС и некоторыми отличиями в области  $g_z$  ( $g_x = 1.9989$ ,  $g_y = 2.023$ ,  $g_z = 2.049$ ,  $A_x = A_y = A_z = 12 \text{ Gs}$ ). Эти результаты указывают на то, что после окисления кластера **42** присутствует незначительная анизотропия констант СТС, для окисленного **43** практически отсутствует анизотропия СТС, что свидетельствует о более слабом взаимодействии аниона  $[\text{BF}_4]^-$  с образующимся катион-радикалом **43**<sup>+</sup>.

Таким образом, электрохимическое изучение трехъядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых комплексов, содержащих **Re**, **Fe**, **Pt** или **Pd**, показывает, что величины редокс-потенциалов и схемы редокс-превращений трехъядерных кластеров  $\text{CpReFeM}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{P-P})$  [**M** = **Pt**, **Pd**], в отличие от биядерных комплексов  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ReM}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{P-P})$  [**M** = **Pt**, **Pd**], зависят от природы дифосфиновых лигандов и атомов металлов. Причем значения потенциалов окисления Pt- и Pd-содержащих кластеров, содержащих лиганд dppp, полученные на всех трех электродах,

смещены в катодную, а восстановления - в анодную область по сравнению с кластерами, содержащими лиганд  $dprе$ . Следовательно, замена лиганда  $dprе$  в кластерах **40** и **42** на  $dppp$ , по-разному влияет на энергию верхней заполненной (ВЗМО) и нижней вакантной (НВМО) молекулярных орбиталей кластеров **41** и **43**, с которых удаляется или присоединяется, соответственно, электрон и приводит к уменьшению разности энергий между ВЗМО и НВМО в кластерах **41** и **43** по сравнению с **40** и **42**. Редокс-превращения трехъядерных кластеров **38-41** и **43, 44** протекают по разным схемам: в случае  $CpReFePt(\mu_3-C=CHPh)(CO)_5LL'$  (**37-41**) образуются соответствующие биядерные **RePt** комплексы и железосодержащий фрагмент;  $CpReFePd(\mu_3-C=CHPh)(CO)_5(P-P)$  (**42, 43**) претерпевают дальнейшие превращения с образованием моноядерного фенилвинилиденового комплекса рения (**16**) и кластеров с остовом **ReFe<sub>2</sub>**.

## ВЫВОДЫ

1. Электрохимическими методами изучены редокс-свойства би- и трехъядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых комплексов с остовами  $MM'$  [ $M = Mn, Re; M' = Rh, Pt, Pd, Fe, Cu$ ] и  $ReFeM'$  [ $M' = Pt, Pd, Fe$ ] и различными терминальными и хелатными лигандами. Установлены схемы их редокс-превращений и закономерности влияния нуклеарности металлоостова, природы металлов и лигандов на редокс-свойства изученных соединений.

2. Доказано, что редокс-превращения в случае биядерных комплексов с металлоостовом  $MRh$  [ $M = Mn, Re$ ] протекают с образованием моноядерных соединений  $CrM(CO)_3$  и  $Rh$ -фенилвинилиденовых фрагментов, а в случае  $MM'$  [ $M' = Pt, Pd$ ],  $ReFe$  и  $ReCu$  комплексов – моноядерных фенилвинилиденовых соединений  $Cr(CO)_2M=C=CHPh$  и  $M'$ -содержащих фрагментов ( $M' = Pt, Pd, Fe, Cu$ ).

3. Выявлен необычный характер зависимости редокс-потенциалов в ряду  $MPtLL'$  [ $M = Mn, Re$ ] комплексов от электронодонорной способности терминальных фосфорсодержащих лигандов  $L, L'$ , причиной которого является разная степень полумостикового взаимодействия между атомом  $Pt$  и соседним лигандом  $CO$  при атоме марганца или рения.

4. Показано, что значения редокс-потенциалов и схемы редокс-превращений  $ReM'$  [ $M' = Pt, Pd$ ] комплексов с хелатными  $dprre$  и  $dprrr$  лигандами, в отличие от аналогичных соединений с терминальными фосфорсодержащими лигандами  $L, L'$  и  $dprrm$ , не зависят от природы металла  $M'$  и его лигандного окружения.

5. Установлена зависимость значений редокс-потенциалов и маршрутов редокс-реакций трехъядерных  $ReFeM'$  [ $M' = Pt, Pd$ ] кластеров с хелатными  $dprre, dprrr$  лигандами от природы металла  $M'$  и его лигандного окружения. Одноэлектронное окисление как  $Pt$ -, так и  $Pd$ -содержащих кластеров приводит к образованию катион – радикалов, дальнейшие

превращения которых протекают по разным схемам. Конечными продуктами окисления **ReFePt** кластеров являются биядерные **RePt** комплексы, а **ReFePd** – треугольные **Fe<sub>2</sub>Pd** кластеры и мооядерный комплекс **Cp(CO)<sub>2</sub>Re=C=CHPh**.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Егорова Д.Е. Биядерные кластерные соединения рения(III) в процессе формирования липосом и микрокапсул / Д.Е. Егорова, А.В. Штеменко // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – № 1. – С. 103-110.
2. Jürgens S. Rhenium and technetium based radiopharmaceuticals: Development and recent advances / S. Jürgens, W.A. Herrmann, F.E. Kühn // J. Organometal. Chem. – 2014. – Vol. 751. – P. 83-89.
3. Oliveira B.L. Targeting nitric oxide synthase with  $^{99m}\text{Tc}/\text{Re}$ -tricarbonyl complexes containing pendant guanidino or isothioureia moieties / B. L. Oliveira, P.D. Raposinho, F. Mendes, I.C. Santos, I. Santos, A. Ferreira, C. Cordeiro, A.P. Freire, J. D.G. Correia // J. Organometal. Chem. – 2011. – Vol. 696. – P. 1057-1065.
4. Saito T. Rhenium sulfide cluster chemistry / T. Saito // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1999. – P. 97-105.
5. Cotton F.A. A new synthetic entry to tungsten-sulfur cluster chemistry: preparation and structure of  $\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})^{3+}$  / F.A. Cotton, R. Llugar // Inorg. Chem. – 1989. – Vol. 27. – P. 1303-1305.
6. Cotton F.A. Triangular trinuclear cluster compounds: molybdenum and tungsten complexes of the type  $\text{M}_3\text{S}_4(\text{diphos})_3\text{X}^{3+}$  with  $\text{X} = \text{Cl}$  and  $\text{H}$  / F.A. Cotton, R. Llugar, C.T. Eagle // J. Am. Chem. Soc. – 1989. – Vol. 111. – P. 4332-4338.
7. Femoni C. The possible role of metal carbonyl clusters in nanoscience and nanotechnologies / C. Femoni, C. Iapalucci, F. Kaswalder, G. Longoni, S. Zaccini // Coord. Chem. Rev. – 2005. – Vol. 250. – P. 1580-1604.
8. Ahmad M. F.  $\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-thpymS})_2$  (thpymSH = pyrimidine-2-thiol) as a versatile precursor to mono- and polynuclear complexes: X-ray crystal structures of  $\text{fac-Re}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{k}^2\text{-thpymS})$  and two isomers of  $\text{ReRu}_3(\text{CO})_{13}(\mu_3\text{-}$

thpymS) / M. F. Ahmad, J.C. Sarker, K.A. Azam, S.E. Kabir, S. Ghosh, G. Hogarth, T.A. Siddiquee, M.G. Richmond // *J. Organometal. Chem.* – 2013. – Vol. 728. – P.30-37.

9. Takano S. Synthesis and reactivity of phosphine-quinolinolato rhodium complexes: intermediacy of vinylidene and (amino)carbene complexes in the catalytic hydroamination of terminal alkynes / S. Takano // *Organometallics.* – 2016. – Vol. 35. – P. 4112–4125.

10. Wu L. Ring-opening reaction of vinylidenecyclopropanediester catalyzed by  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  or  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  / L. Wu, M. Shi // *Eur. J. Org. Chem.* – 2011. – Vol. 6. – P.1099-1105.

11. Lewis, L.N. Chemical catalysis by colloids and clusters / L.N. Lewis // *Chem. Rev.* – 1993. – Vol. 93. – P. 2693-2730.

12. Ye S. Synthesis and structure of some ruthenium–rhenium heterodinuclear complexes and their catalytic activity in the addition of carboxylic acids to phenylacetylene / S. Ye, W.K. Leong // *J. Organometal. Chem.* – 2006. – Vol. 691. – P. 1216-1222.

13. Bruneau C. Metal vinylidenes and allenylidenes in catalysis: applications in anti-Markovnikov additions to terminal alkynes and alkene metathesis / C. Bruneau, P.H. Dixneuf // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – Vol. 45. – P. 2176-2203.

14. Karmaker S. Reactivity of tri(2-furyl)phosphine ( $\text{PFu}_3$ ) with  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10-n}(\text{NCMe})_n]$  ( $n = 0-2$ ): X-ray Structure of  $\text{mer-}[\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^1\text{-C}_4\text{H}_3\text{O})(\text{PFu}_3)_2]$  / S. Karmaker, S. Ghosh, S.E. Kabir, D.T. Haworth, S.V. Lindeman // *Inorg. Chim. Acta.* – 2012. – Vol. 382. – P. 199-202.

15. Tyo E.C. Catalysis by clusters with precise numbers of atoms // E.C. Tyo, S. Vajda // *Nature nanotechnology.* – 2015. – Vol. 10. – P. 577-588.

16. Chor B.Y. Cobalt-platinum heterometallic clusters containing N-heterocyclic carbene ligands / B.Y. Chor, W.X. Koh, R. Ganguly, Y. Li, L. Chen, R. Raja, W.K. Leong // *J. Organomet. Chem.* – 2017. – Vol. 849-850. – P. 48-53.

17. Лихтенштейн Г.И. Многоядерные окислительно-восстановительные ферменты. – М.: Наука, 1979. – 324 с.
18. Лихтенштейн Г.И. В сб.: Окислительно-восстановительные металлоферменты и их модели. Теоретические и методические аспекты. – Черногловка, 1982. – Ч. I. – С. 7-19.
19. Джабиев Т.С. Концертные реакции многоядерных металлоферментов и их функциональных химических моделей / Т.С. Джабиев, А.Е. Шилов // Журн. Физ. Химии. – 2011. – Т. 85. – № 3. – С. 460-465.
20. Suss-Fink G. Transition metal clusters in homogenous catalysis // G. Suss-Fink, G. Meister // Adv. Organometal. Chem. – 1993. – Vol. 35. – P. 41-134.
21. Эллерт О.Г. Биметаллические наносплавы в гетерогенном катализе промышленно важных реакций: синергизм и структурная организация активных компонентов / О.Г. Эллерт, М.В. Цодиков, С.А. Николаев, В.М. Новоторцев // Усп. Химии. – 2014. – Т. 83. – № 8. – С. 718-732.
22. Rahaman A. Bioinspired hydrogenase models: the mixed-valence triiron complex  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-edt})_2]$  and phosphine derivatives  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{7-x}(\text{PPh}_3)_x(\mu\text{-edt})_2]$  ( $x = 1, 2$ ) and  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-diphosphine})(\mu\text{-edt})_2]$  as proton reduction catalysts / A. Rahaman, S. Ghosh, D.G. Unwin, S. Basak-Modi, K.B. Holt, S.E. Kabir, E. Nordlander, Michael G. Richmond, G. Hogarth // Organometallics. – 2014. – Vol. 33. – P.1356-1366.
23. Bergamo M. Solid state and solution structure of the hetero-dimetallic complexes  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}\{\mu\text{-C}(\text{OMe})(\text{Ph})\}\text{Pt}(\text{COD})]$  and  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}\{\mu\text{-CPh}\}\text{Pt}(\text{COD})]^+$ , containing bridging carbene and carbyne ligands/ Mirka Bergamo, Tiziana Beringhelli, Giuseppe D'Alfonso, Pierluigi Mercandelli, Massimo Moret, Angelo Sironi // Inorganica Chimica Acta. – 2000. – P. 1022-1034.
24. Xiao J. Pt-Re clusters and bimetallic catalysts / J. Xiao, R.J. Puddephatt // Coord. Rev. – 1995. – Vol. 143. – P. 457-500.

25. Электрохимия органических соединений в начале XXI века / Под ред. В.П. Гультия, А.Г. Кривенко, А.П. Томилова. – М.: Компания Спутник+, 2008. – 578 с.
26. Томилов А.П. Развитие отечественной электрохимии органических соединений (1940-2002 гг.) / А.П. Томилов // Рос. хим. ж. – 2005. – Т. 49. – № 5. – С. 4-16.
27. Jutand A. Contribution of electrochemistry to organometallic catalysis / A. Jutand // Chem. Rev. – 2008. – Vol. 108. – P. 2300-2347.
28. Антонова А.Б. Комплексы переходных металлов с неопределёнными карбенами: синтез, структура, реакционная способность / А.Б. Антонова, А.А. Иогансон // Усп. химии. – 1989. – Т. 58. – № 7. – С. 1197-1229.
29. Antonova A.B. Use of the Mn=C=C system in organometallic and organic synthesis / А.Б. Антонова // Coord. Chem. Rev. – 2007. – Vol. 251. – P. 1521-1560.
30. Bruce M.I. Organometallic chemistry of vinylidene and related unsaturated carbenes / M.I. Bruce // Chem. Rev. – 1991. – Vol. 91. – P. 197-257.
31. Selegue J.P. Metallacumulenes: from vinylidenes to metal polycarbides / J.P. Selegue // Coord. Chem. Rev. – 2004. – Vol. 248. – P. 1543-1563.
32. Будников Г.К. Электрохимия полиядерных кластерных и гетеровалентных соединений / Г.К. Будников, Т.А. Дьячкова, А.Н. Глебов. – Казань: Изд-во Казанского университета, 1989. – 96 с.
33. Китаев Ю.П. Промежуточные продукты в электрохимических реакциях / Ю.П. Китаев, Т.В. Троепольская, Г.К. Будников. – М.: Наука, 1982 – 216 с.
34. Ёсида К. Электроокисление в органической химии / пер. с англ. М.А. Родкина. – М.: Мир, 1987 – 336 с.
35. Майрановский С.Г. Полярграфия в органической химии / С.Г. Майрановский, Я.П. Страдынь, В.Д. Безуглый. – С-Пб.: Химия, 1975 – 353 с.

36. Geiger W. E. One-electron electrochemistry of parent piano-stool complexes / W. E. Geiger // *Coord. Chem. Rev.* – 2013. – Vol. 257. – P. 1459-1471.
37. Иогансон А.А. Химия винилиденовых комплексов. Сообщ.6. Электрохимическое восстановление и УФ-спектры винилиденовых производных цимантрена и комплексов со связью Mn-Pt / А.А. Иогансон, А.Б. Антонова, В.А. Трухачева, Г.В. Бурмакина, А.И. Рубайло, Н.Г. Максимов, С.В. Коваленко, Н.А. Дейхина // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1987. – № 1. – С. 56-62.
38. Александров Г.Г. Структура фенилвинилиден-бис-(циклопентадиенил-марганец-дикарбонила)  $(\mu_2\text{-C=CHPh})[\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$  (Mn-Mn) - нового дьюядерного комплекса марганца / Г.Г. Александров, А.Б. Антонова, Н.Е. Колобова, Ю.Т. Стручков // *Коорд. химия.* – 1976. – Т. 2. – С. 1561-1566.
39. Novikova L.N. Oxidative dehydrodimerization of manganese vinylidene complexes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})(\text{L})\text{Mn}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$  (R=Me, L=CO; R=H, L=PPh<sub>3</sub>) / L.N. Novikova, M.G. Peterleitner, K.A. Sevumyan, O.V. Semeikin, D.A. Valyaev, N.A. Ustynyuk // *Appl. Organomet. Chem.* – 2002. Vol. 16. – P. 530-536.
40. Peake B.M. Radical Anions of Metal Carbonyls / B.M. Peake, B.H. Robinson, J. Simoson, D.J. Watso // *Chem. Commun.* – 1974. – P. 945-946
41. Patai S. The chemistry of ketenes, allenes and related compounds. Part 1. / S. Patai. – Ed. J. Wiley & Sons, Chichester-N.Y., – 1980. – P. 485.
42. Novikova L.N. Oxidative Dehydrodimerization of Manganese Phenylvinylidene Complex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ . X-Ray Structure of Phenyl(trityl)vinylidene Complex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}(\text{CPh}_3)\text{Ph}$  / L.N. Novikova, M.G. Peterleitner, K.A. Sevumyan, O.V. Semeikin, D.A. Valyaev, N.A. Ustynyuk, V.N. Khrustalev, L.N. Kuleshova, M.Y. Antipin // *J. Organomet. Chem.* – 2001. – Vol. 631 – P. 47-53.

43. Valyaev D.A. Oxidative dehydrodimerization of Rhenium vinylidene complex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ : two competitive routes of coupling of  $\sigma$ -Phenylethynyl intermediate  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Re}-\text{C}\equiv\text{CPh}]$ . X-ray structures of Rhenium mononuclear  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$  and binuclear  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Re}]_2(\mu^2\text{-C}=\text{C}(\text{Ph})\text{C}\equiv\text{CPh})$  vinylidene compounds / D.A. Valyaev, O.V. Semeikin, M.G. Peterleitner, Y.A. Borisov, V.N. Khrustalev, A.M. Mazhuga, E.V. Kremer, N.A. Ustynyuk // *J. Organomet. Chem.* – 2004. – Vol. 689 – P. 3837-3846.

44. Денисович Л.И. Электрохимическое изучение  $\sigma$ -связей в  $\pi$ -комплексах переходных металлов. Сообщ. 4. Полярографическое восстановление пентакарбонильных производных марганца и рения / Л.И. Денисович, А.А. Иогансон, С.П. Губин, Н.Е. Колобова, К.Н. Анисимов // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1969. – № 2. – С. 258-263.

45. Денисович Л.И. Полярография  $\pi$ -циклопентадиенилвольфрамтрикарбонильных соединений / Л.И. Денисович, С.П. Губин, Ю.А. Чаповский, Н.А. Устынюк // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1968. – № 4. – С. 924-926.

46. Miholova D. Electrochemistry of  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{X}$ -series. I. Detailed mechanism of reduction of  $[\text{Fe}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$  and  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2\text{Hg}$  / D. Miholova, A.A. Vlcek // *Inorg. Chim. Acta.* – 1980. – Vol. 41. – P. 119-122.

47. Bullok J.P. Electrochemistry and infrared spectroelectrochemistry of  $\text{M}_n\text{SnPh}_{4-n}$  ( $\text{M} = \text{CpMo}(\text{CO})_3, \text{Mn}(\text{CO})_5, \text{CpFe}(\text{CO})_2$ ;  $n = 1, 2$ ) / J.P. Bullok, M.C. Palazzotto, K.R. Mann // *Inorg. Chem.* – 1990. – Vol. 297. – № 22. – P. 4413-4421.

48. Montauzon D. Electrochemical investigation of coordination compounds. II. Phosphine derivatives of Co and Ni. Correlations between  $E_{1/2}$ , HNP and  $\nu(\text{CO})$  in these complexes / D. Montauzon, R. Poilblanc // *J. Organometall. Chem.* – 1976. – Vol. 104. – P. 99-106.

49. Rourke K.R. Electrochemistry of  $\text{Ru}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4$  and  $\text{Ru}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)$  and the estimation of  $\text{Ru}_2(\mu\text{-H})$  bond dissociation enthalpies / K.R. Rourke, C. Nataro // *J. Organometall. Chem.* – 2002. – Vol. 656. – № 1-2. – P. 181-187.
50. Dalton E.F. Cryoelectrochemical study of the cleavage of radical anions of diiron and diruthenium carbonyl dimers / E.F. Dalton, S. Ching, W. Murray // *Inorg. Chem.* – 1991. – Vol. 30. – № 12. – P. 2642-2648.
51. Kadish K.M. Synthesis, physicochemical and electrochemical properties of metal-metal bonded ruthenium corrole homodimers / K.M. Kadish, F. Burdet, F. Jerome, J.-M. Boide, L. Ou, J. Shoo, R. Guillard // *J. Organometall. Chem.* – 2002. – Vol. 652. – № 1-2. – P. 69-76.
52. Pickett C.J. Anodic oxidation of metal carbonyls in trifluoroacetic acid; Stabilities of some 17-electron cations / C.J. Pickett, D. Pletcher // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1976. – Vol. 7. – P. 636-638.
53. Pickett C.J. Electrochemical oxidation and reduction of binary metal carbonyls in aprotic solvents / C.J. Pickett, D. Pletcher // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1975. – Vol. 10. – P. 879-886.
54. Ferguson J.A. The Electrochemical oxidation of bis ( $\pi$ -cyclopentadienyldicarbonyliron) / J.A. Ferguson, T.J. Meyer // *Inorg. Chem.* – 1971. – Vol. 10. – № 5. – P. 1025-1028.
55. Draddock J.N. Kinetic of oxidation of bis ( $\pi$ -cyclopentadienyldicarbonyliron) by  $\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2^+$  and by  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})]_4^+$  / J.N. Draddock, T.J. Meyer // *Inorg. Chem.* – 1973. – Vol. 12. – № 4. – P. 723-727.
56. Lacombe D.A. Electrochemistry of  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ,  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^+$ ,  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ ,  $\text{Mn}(\text{CO})_5$  / D.A. Lacombe, J.E. Anderson, K.M. Kadish // *Inorg. Chem.* – 1986. – Vol. 25. – № 12. – P. 2074-2079.
57. Kadish K.M. Electrochemistry of  $[\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$ ,  $[\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}]^+$ ,  $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Cp}]^-$ , and  $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Cp}$  where  $\text{M} = \text{Mo}$  and  $\text{W}$  / K.M. Kadish, D.A.

Lacombe, J.E. Anderson // *Inorg. Chem.* – 1986. – Vol. 25. – № 13. – P. 2246-2250.

58. Eide E. F. Dinuclear metalloradicals featuring unsupported metal-metal bonds / E. F. Eide, P. Yang, E. D. Walter, T. Liu, R. M. Bullock // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – Vol. 51. – P 8361–8364.

59. Dessy R.E. Organometallic electrochemistry. V. The transition series / R.E. Dessy, R.B. King, M. Waldrop // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1966. – Vol. 88. – № 22. – P. 5112-5117.

60. Dessy R.E. Organometallic electrochemistry. XI. Stable radical anions derived from acetylene-metal carbonyl complexes / R.E. Dessy, R.L. Pohl // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1968. – Vol. 90. – № 8. – P. 1995-2001.

61. Osella D. Electrochemistry of iron and ruthenium flyover bridge complexes / D. Osella, M. Botta, R. Gobetto, F. Laschi, P. Zanello // *Organometallics.* – 1988. – Vol. 7. – P.283-288.

62. Svec H.J. Energetics of the ionization and dissociation of  $Mn_2(CO)_{10}$ ,  $Re_2(CO)_{10}$  and  $ReMn(CO)_{10}$  / H.J. Svec, G.A. Junk // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1967. – Vol. 89. – № 12. – P. 2836-2840.

63. Boni A. Electrochemical, EPR and computational results on  $[Fe_2Cp_2(CO)_2]$ -based complexes with a bridging hydrocarbyl ligand / A. Boni, T. Funaioli, F. Marchetti, G. Pampaloni, C. Pinzino, S. Zacchini // *J. Organomet. Chem.* – 2011. – Vol. 696. – P. 3551-3556.

64. Dessy R.E. Organometallic electrochemistry. IX. Redistribution reactions in homo- and heterodimetallic compounds / R.E. Dessy, P.M. Weissmann // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1966. – Vol. 88. – № 22. – P. 5129-5131.

65. Barral M.C. Carbonyl and nitrosyl diruthenium compounds: Crystal structure of  $[Ru_2(O_2CMe)(DPhF)_3(CO)]BF_4 \cdot CH_2Cl_2$  and its isomorphous nitrosyl analogue / M.C. Barral, S. Herrero, R. Jimenez-Aparicio, M.R. Torres, F.A. Urbanos // *J. Organometall. Chem.* – 2008. – Vol. 693. – P. 1597-1604.

66. Boni A. Reversible reductive dimerization of diiron  $\mu$ -vinyl complex via C-C coupling: characterization and reactivity of the intermediate radical

species / A. Boni, T. Funaioli, F. Marchetti, G. Pampaloni, C. Pinzino, S. Zacchini // *Organometallics*. – 2011. – Vol. 30. – P. 4115-4122.

67. Song L. Synthesis, structure and electrochemical properties of N-substituted diiron azadithiolates as active site models of Fe-only hydrogenases / L. Song, J. Ge, X. Liu, L. Zhao, Q. Hu // *J. Organomet. Chem.* – 2006. – Vol. 691. – P. 5701-5707.

68. Na Y. An approach to water-soluble hydrogenase active site models: Synthesis and electrochemistry of diiron dithiolate complexes with 3,7-diacetyl-1,3,7-triaza-5-phosphabicyclo[3.3.1]nonane ligand(s) / Y. Na, M. Wang, K. Jin, R. Zhang, L. Sun // *J. Organomet. Chem.* – 2006. – Vol. 691. – P. 5045-5051.

69. Wang Z. Azadithiolates cofactor of the iron-only hydrogenase and its  $PR_3$ -monosubstituted derivatives: Synthesis, structure, electrochemistry and protonation / Z. Wang, J.-H. Liu, C.-J. He, S. Jiang, B. Akermark, L.-C. Sun // *J. Organomet. Chem.* – 2007. – Vol. 692. – P. 5501-5507.

70. Morvan D. Modeling [FeFe] hydrogenase: Synthesis and protonation of a diiron dithiolate complex containing a phosphine-N-heterocyclic-carbene ligand / D. Morvan, J.-F. Capona, F. Gloaguen, F.Y. Pétillon, P. Schollhammer, J. Talarmin, J.-J. Yaouanc, F. Michaud, N. Kervarec // *J. Organomet. Chem.* – 2009. – Vol. 694. – P. 2801-2807.

71. Felton G.A.N. Review of electrochemical studies of complexes containing the  $Fe_2S_2$  core characteristic of [FeFe]-hydrogenases including catalysis by these complexes of the reduction of acids to form dihydrogen / G.A.N. Felton, C.A. Mebi, B.J. Petro, A.K. Vannucci, D.H. Evans, R.S. Glass, D.L. Lichtenberger // *J. Organomet. Chem.* – 2009. – Vol. 694. – P. 2681-2699.

72. Apfel U.-P. Hydroxy and ether functionalized dithiolanes: Models for the active site of the [FeFe] hydrogenase / U.-P. Apfel, C.R. Kowol, F. Kloss, H. Görls, B.K. Keppler, W. Weigand // *J. Organomet. Chem.* – 2011. – Vol. 696. – P. 1084-1088.

73. Adams R. Disulfido iron–manganese carbonyl cluster complexes: Synthesis, structure, bonding and properties of the radical  $CpFeMn_2(CO)_7(\mu-S_2)_2$  /

R. Adams, E.M. Boswell, B. Captain, S. Miao, C. Beddie, C.E. Webster, M.B. Hall, N.S. Dalal, N. Kaur, D. Zipse // *J. Organomet. Chem.* – 2008. – Vol. 693. – P. 2732-2738

74. Geiger W.E. Electrochemical oxidation and reduction of methylene-bridged complexes of manganese, cobalt and rhodium / W.E. Geiger, T. Gennett, W.K. McVicar, W.A. Herrmann // *Organometallics.* – 1987. – Vol. 6. – № 8. – P. 1634-1639.

75. Collman J.P. Role of metal-metal clusters. Phosphido-bridged diiron carbonyls complexes / J.P. Collman, R.K. Rothrock, R.G. Finke, E.J. Moore, F. Rose-Munch // *Inorg. Chem.* – 1982. – Vol. 21. – № 1. – P. 146-156.

76. Bott S. G. Synthesis, X-ray diffraction structure, and redox chemistry of  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{bmf})$  / S.G. Bott, K. Yang, M.G. Richmond // *J. Chem. Crystal.* – 2005. – Vol. 35. – № 9. – P. 709-716.

77. Macazaga M.J. Syntheses, structures and comparative electrochemical study of p-acetylene complexes of cobalt / M.J. Macazaga, M.L. Marcos, C. Moreno, F. Benito-Lopez, J. Gomez-González, J. González-Velasco, R.M. Medina // *J. Organomet. Chem.* – 2006. – Vol. 691. – P. 138-149.

78. Shiotsuka M. Synthesis, photochemistry, and electrochemistry of ruthenium(II) polypyridyl complexes anchored by dicobalt carbonyl units / M. Shiotsuka, Y. Inui, Y. Sekioka, Y. Yamamoto, S. Onaka // *J. Organomet. Chem.* – 2007. – Vol. 692. – P. 2441-2447.

79. Arnanz A. The effect of thiophene ring substitution position on the properties and electrochemical behaviour of alkyne–dicobaltcarbonylthiophene complexes / A. Arnanz, M.-L. Marcos, S. Delgado, J. González-Velasco, C. Moreno // *J. Organomet. Chem.* – 2008. – Vol. 693. – P. 3457-3470.

80. Mathur P. Synthesis, structure and electrochemistry of CO incorporated diruthenium metallacyclic compounds  $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-1,4-Fc}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{O}\}]$  and  $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-1,5-Fc}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{O}\}]$  / P. Mathur, S. Chatterjee, A. Das, G.K. Lahiri, S. Maji, S.M. Mobin // *J. Organometall. Chem.* – 2007. – Vol. 692. – P. 1601-1607.

81. Busetto L. Ethynylferrocene insertion into Fe-C bond in bridging aminocarbyne diiron complexes: new triiron vinyliminium complexes / L. Busetto, R. Mazzoni, M. Salmi, S. Zacchini, V. Zanotti // *J. Organometall. Chem.* – 2010. – Vol. 695. – P. 2519-2525.

82. Bonny A.M. Application of cyclic voltammetry to rhodium syngas catalysts precursor systems / A.M. Bonny, T.J. Crane, N.A.P. Kane-Maguire // *Inorg. Chim. Acta.* – 1982. – Vol. 65. – P. 83-85.

83. Antonova A.B. Chemistry of vinylidene complexes. V. The ligand substitution reaction at the platinum atom in complexes  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{L}_2$  / A.B. Antonova, S.V. Kovalenko, E.D. Korniyets, P.V. Petrovskii, A.A. Johansson, N.A. Deykhina // *Inorg. Chim. Acta.* – 1985. – Vol. 105. – № 2. – P. 153-163.

84. Бурмакина Г.В. Электрохимическое восстановление фенилвинилиденовых комплексов, содержащих Mn, Fe и Pt / Г.В. Бурмакина, Н.И. Павленко, А.А. Иогансон, А.Б. Антонова, О.В. Лукичева, А.И. Рубайло, Т.П. Новикова, Д.А. Погребняков // *Журн. общей химии.* – 2000. – Т. 70. – Вып. 12. – С. 2029-2035.

85. Nesmeyanov A.N. Novel complexes of manganese with phenylvinylidene as a ligand / A.N. Nesmeyanov, G.G. Aleksandrov, A.B. Antonova, K.N. Anisimov, N.E. Kolobova, Yu.T. Struchkov // *J. Organomet. Chem.* – 1976. – Vol. 110. – P. 36-38.

86. Churchill M.R. Redetermination of the crystal structure of dimanganese decacarbonyl and determination of the crystals of dirhenium decacarbonyl. Revised values for the Mn-Mn and Re-Re bond lengths in  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  and  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  / M.R. Churchill, K. N. Amoh, H. J. Wasserman // *Inorg. Chem.* – 1981. – Vol. 20. – P.1609-1611.

87. Tolman C.A. Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis / C.A. Tolman // *Chem. Rev.* – 1977. – Vol. 77. – № 3. – P. 313-348.

88. Strohmeier W. Klassifizierung phosphorhaltiger liganden in metallcarbonyl derivaten nach der  $\pi$ -acceptorstarke / W. Strohmeier, F.-J. Muller // Chem. Ber. – 1967. – Vol.100. – № 9. – P. 2812-2821.

89. Johansson A.A. Infrared study of transformation of a terminal carbonyl ligand into a bridging one in the MnPt and MnPd  $\mu$ -vinylidene complexes / A.A. Johansson, A.B. Antonova, N.I. Pavlenko, A.I. Rubaylo // J. Mol. Struct. – 1997. – Vol. 408/409. – P. 329-332.

90. Антонова А.Б. Химия винилиденовых комплексов. Перенос фенилвинилиденового лиганда с атома Mn на кластер PtFe<sub>3</sub> через биядерные комплексы  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{L}_2$ . Молекулярные структуры  $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{PtFe}_3(\mu_4\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_9$  и  $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{PtFe}_2(\text{CO})_8$  / А.Б. Антонова, С.В. Коваленко, А.А. Иогансон, Н.А. Дейхина, Е.Д. Корниец, Ю.Т. Стручков, А.И. Яновский // Металлоорг. хим. – 1989. – Т. 2. – № 5. – С. 1014-1023.

91. Бурмакина Г.В. Электрохимическое поведение гетерометаллических кластерных соединений, содержащих Mn, Fe и Pt, с хелатными дифосфиновыми лигандами / Г.В. Бурмакина, С.В. Коваленко, А.А. Иогансон, В.А. Трухачева, О.В. Баулина, А.Б. Антонова, А.Г. Гинзбург // Металлоорганич. химия. – 1992. – Т. 5. – № 6. – С. 1244-1250.

92. Бурмакина Г.В. Электрохимическое восстановление палладийсодержащих гетероядерных комплексов / Г.В. Бурмакина, Д.А. Погребняков, Н.И. Павленко, А.Б. Антонова, А.И. Рубайло // Журн. общей химии. – 2003. – Т. 73. – № 9. – С. 1413 - 1418.

93. Иогансон А.А. Химия винилиденовых комплексов. XIV. Синтез, ЯМР и ИК спектроскопическое исследование гетерометаллических PdMn, PdFe<sub>2</sub> и PdFe<sub>3</sub> комплексов с хелатным лигандом  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$  / А.А. Иогансон, А.Б. Антонова, Н.А. Дейхина, Д.А. Погребняков, Н.И. Павленко, Г.В. Бурмакина, А.И. Рубайло, П.В. Петровский, А.Г. Гинзбург // Журн. общей химии. – 1999. – Т. 69. – № 6. – С. 881-889.

94. Antonova A.B. Chemistry of vinylidene complexes. X. Synthesis and characterization of the vinylidene bridged complexes  $\text{Cp}(\text{CO}_2)\text{MnPt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{P-P})$  with chelating diphosphine ligands  $\text{P-P} = \text{dppm}, \text{dppe}$  or  $\text{dppp}$  at the platinum atom / A.B. Antonova, S.V. Kovalenko, A.A. Johansson, E.D. Korniyets, I.A. Sukhina, A.G. Ginzburg, P.V. Petrovskii // *Inorg. Chim. Acta.* – 1991. – Vol. 182. – № 1. – P. 49-54.

95. Antonova A.B. Chemistry of vinylidene complexes. XIII. The reaction between  $\text{Cp}(\text{CO}_2)\text{MnPt}(\mu\text{-C=CHPh})(\eta^2\text{-dppm})$  and  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ : simultaneous formation of the  $\mu_3$ -vinylidene  $\text{MnFePt}$  and  $\mu_4$ -vinylidene  $\text{PtFe}_3$  clusters. Crystal structure of  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{MnFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_6(\eta^1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{P(=O)Ph}_2)$  / A.B. Antonova, A.A. Johansson, N.A. Deykhina, D.A. Pogrebnyakov, N.I. Pavlenko, A.I. Rubaylo, F.M. Dolgushin, P.V. Petrovskii, A.G. Ginzburg // *J. Organomet. Chem.* – 1999. – Vol. 577. – № 2. – P. 238-242.

96. Antonova A.B. Chemistry of vinylidene complexes. XII. Transmetalation of the  $\mu$ -vinylidene ligand in the reaction of  $\text{Cp}(\text{CO}_2)\text{MnPt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{dppp})$  with  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ . Formation of new  $\text{PtFe}$ ,  $\text{PtFe}_2$  and  $\text{PtFe}_3$  complexes / A.B. Antonova, A.A. Johansson, N.A. Deykhina, E.D. Korniyets, N.I. Pavlenko, G.V. Burmakina, A.I. Rubaylo, A.G. Ginzburg, P.V. Petrovskii // *J. Organomet. Chem.* – 1996. – Vol. 524. – P. 81-85.

97. Kabir S.T. Reversible inversion of into the N-N bond of  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Ph}_2\text{N}_2)]$  / S.T. Kabir, M. Ruf, H. Vahrenkamp // *J. Organomet. Chem.* – 1996. – Vol. 512. – № 1-2. – P. 261-263.

98. Torriero A.A.J. Electrooxidation of  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  as a probe of the nucleophilic properties of ionic liquid anions / A.A.J. Torriero, M.J.A. Shiddiky, J.P. Bullock, J. Boas, D.R. MacFarlane, A.M. Bond // *Inorg. Chem.* – 2010. – Vol. 49. – P. 2502–2511.

99. Laws D.R. Comparison of the one-electron oxidations of CO-bridged vs unbridged bimetallic complexes: electron-transfer chemistry of  $\text{Os}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4$  and  $\text{Os}_2\text{Cp}^*_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_2$  ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ,  $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) / D.R. Laws, R.M.

Bullock, R. Lee, K.-W. Huang, W.E. Geiger // *Organometallics*. – 2013. – Vol. 33. – № 18. – P. 4716-4728.

100. Lemoine P. Electroreduction of linear trimetallic complexes: M-Hg-M, (M-Au-M)<sup>-</sup>, M-PtL<sub>2</sub>-M [M= Co(CO)<sub>4</sub>, Fe(CO)<sub>3</sub>NO, Mn(CO)<sub>5</sub>, Cr(CO)<sub>3</sub>(η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), Mo(CO)<sub>3</sub>(η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), or W(CO)<sub>3</sub>(η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); L = Bu<sup>t</sup>NC or C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NC]; unexpected generation of radicals / P. Lemoine, A. Giroudeau, M. Gross, P. Braunstein // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1980. – № 3. – P. 77-78.

101. Murata M. Synthesis of heterometal cluster complexes by the reaction of cobaltadichalcogenolato complexes with groups 6 and 8 metal carbonyls / M. Murata, S. Habe, S. Araki, K. Namiki, T. Yamada, N. Nakagawa, T. Nankawa, M. Nihei, J. Mizutani, M. Kurihara, H. Nishihara // *Inorg. Chem.* – 2006. – Vol. 45. – P. 1108-1116.

102. Rahaman A. Bioinspired hydrogenase models: the mixed-valence triiron complex [Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>7</sub>(μ-edt)<sub>2</sub>] and phosphine derivatives [Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>7-x</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(μ-edt)<sub>2</sub>] (x = 1, 2) and [Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>5</sub>(κ<sup>2</sup>-diphosphine)(μ-edt)<sub>2</sub>] as proton reduction catalysts / A. Rahaman, S. Ghosh, D.G. Unwin, S. Basak-Modi, K.B. Holt, S.E. Kabir, E. Nordlander, M.G. Richmond, G. Hogarth // *Organometallics*. – 2014. – Vol. 33. – P.1356-1366.

103. Mason R. The crystal structure of ruthenium carbonyl Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> / R. Mason, A.J.M. Rae // *J. Chem. Soc. (A)*. – 1968. – № 4. – P. 778-779.

104. Cotton F.A. Further refinement of the molecular structure of triiron dodecacarbonyls / F.A. Cotton, J.M. Troup // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1974. – Vol. 96. – № 13. – P. 4155-4159.

105. Peake B.M. Radical anions of metal carbonyls / B.M. Peake, B.H. Robinson, J. Simpson, D.J. Watson // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1974. – № 22. – P. 945-946.

106. Darchen A. Stepwise electrochemical catalysis of three successive replacements of the carbonyl group by trimethyl phosphate in a tri-iron cluster

complex / A. Darchen, C. Mahe, H. Patin // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1982. – P. 243-245.

107. Murr N. E. Redox properties of iron carbonyl complexes / N.E. Murr, A. Chaloyard // *Inorg. Chem.* – 1982. – Vol. 21. – № 6. – P. 2206-2208.

108. Downard A.J. Electron transfer in organometallic clusters. 11. The redox chemistry of  $M_3(CO)_{12}$  ( $M = Ru, Os$ ) and  $PPh_3$  derivatives; mechanism of catalysed nucleophilic substitution / A.J. Downard, B.H. Robinson, J. Simpson // *J. Organomet. Chem.* – 1987. – Vol. 320. – № 3. – P. 363-384.

109. Cyr J.C. Electrochemical studies of the reduction of  $Ru_3(CO)_{12}$  / J.C. Cyr, J.A. De Gray, D.K. Gosser, E.S. Let, R.H. Riger // *Organometallics.* – 1985. – Vol. 4. – № 5. – P. 950-951.

110. Burmakina G.V. The Effect of Solvents on the Stability of the Products of Electrochemical Reactions of Iron, Ruthenium, and Osmium Carbonyl Cluster Compounds / G.V. Burmakina, N.I. Pavlenko, A.I. Rubailo // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2012. – Vol. 71. – № 8. – P. 1234-1237.

111. Bond A.M. Paramagnetic organometallic molecules. 4. Electrochemical investigation of the iron group carbonyls and their phosphine-substituted derivatives / A.M. Bond, P.A. Dawson, B.M. Peake, B.H. Robinson, J. Simpson // *Inorg. Chem.* – 1977. – Vol. 16. – № 9. – P. 2199-2206.

112. Miholova D. Formation of  $Fe_3(CO)_{12}^-$  and  $Fe_3(CO)_{12}^{2-}$  During the electrochemical reduction of triiron dodecacarbonyl / Miholova D., Klima J., Vlcek A.A. // *Inorg. Chim. Acta.* – 1978. – Vol. 27. – № 3. – P. 67-68.

113. Pelayo-Vázquez J.B. A ruthenium carbonyl cluster containing a hydroquinone ligand: A layered structure with a polymetallic species. Structure and electrochemical characterization / J.B. Pelayo-Vázquez, F.J. González, M.A. Leyva, M. Campos, L.A. Torres, M.J. Rosales-Hoz // *J. Organomet. Chem.* – 2012. – Vol. 716. – P. 289-293.

114. Lahuerta P. Electrochemical study on  $(N-N)Fe_3(CO)_9$  ( $(N-N) = 2,3$ -diazonorborhene) and related compounds. A new example of activation of carbon

monoxide replacement by electron transfer / P. Lahuerta, J. Latorre, M. Sanau, H. Kisch // *J. Organomet. Chem.* – 1985. – Vol. 286. – № 2. – P. 27-30.

115. Hunt S.W. New osmium cluster compounds containing the heterocyclic ligand 2,3-bis-(diphenylphosphino)quinoxaline (dppq): Ligand isomerization and crystal structures of dppq, the isomeric clusters  $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppq})$ , and  $\text{HOs}_3(\text{CO})_9[\mu\text{-}2,3\text{-PhP}(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_4)(\text{Ph}_2\text{P})\text{quinoxaline}]$  / S.W. Hunt, L. Yang, X. Wang, M.G. Richmond // *J. Organomet. Chem.* – 2011. – Vol. 696. – P. 1432-1440.

116. Wong W.-Y. Synthesis, characterization and electrochemistry of some metal carbonyl clusters derived from ferrocenylethynylpyridine / W.-Y. Wong, Q. Dong, S.-H. Cheung, P.-L. Lau, N.-Y. Zhu, Y.H. Lo, H. Li // *J. Clust. Sci.* – 2015. – Vol. 26 – № 2. – P. 461-471.

117. Jun T. Synthesis, characterization, and electrochemical study of  $\text{Os}_3(\text{CO})_7(1,2\text{-dppm})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_{60})$  and  $\text{Os}_3(\text{CO})_7(1,1\text{-dppm})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_{60})$  / T. Jun, B.K. Park, C.Y. Lee // *J. Organomet. Chem.* – 2014. – Vol. 763-764. – P. 20-25.

118. Delgado E. Synthesis, characterization and reactivity studies of the new compound  $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^3, \eta^3\text{-}\{\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_3\text{CCC}(\text{S})\text{C}(\text{Fc})\text{CHO}\})]$  / E. Delgado, E. Hernandez, A.I. Nievas, M. Villa, A. Martın, B. Alonso // *J. Organomet. Chem.* – 2007. – Vol. 692. – P. 5453-5458.

119. Arnanz A. Intramolecular cyclization of butadiyne functionalized ligands coordinated to triosmium-carbonyl cluster / A. Arnanz, R.-M. Medina, M.-J. Macazaga, C. Moreno // *J. Inorg. Gen. Chem.* – 2016. – Vol. 642 – № 19. – P. 1104-1111.

120. Alonso B. 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 / B. Alonso, C. Alvarez-Toledano, E. Delgado, E. Hernandez, I. Garcira-Orozco, R.A. Toscano // *J. Organomet. Chem.* – 2007. – Vol. 692. – P. 5117-5124.

121. Nijhoff J. Remarkably stable radical anions derived from clusters  $[\text{HOs}_3(\text{CO})_9(\text{L})]$ , L = *orto*-metallated  $\alpha$ -diimine: a spectro-electrochemical study and theoretical rationalization / J. Nijhoff, F. Hartl, J.W.M. Van Outersterp, D.J. Stufkens, M.J. Calhorda, L.F. Veiros // *J. Organomet. Chem.* – 1999. – Vol. 573. – № 1-2. – P. 121-133.

122. Ghosh S. Trinuclear clusters containing 2-aminopyridinate/pyrimidinate ligands as electrocatalysts for proton reduction / S. Ghosh, G. Hogarth // *J. Organomet. Chem.* – 2017. – Vol. 851. – P. 57-67.

123. Pelayo-Vázquez J.B. A ruthenium carbonyl cluster containing a hydroquinone ligand: A layered structure with a polymetallic species. Structure and electrochemical characterization / J.B. Pelayo-Vázquez, F.J. González, M.A. Leyva, M. Campos, L.A. Torres, M.J. Rosales-Hoz // *J. Organomet. Chem.* – 2012. – Vol. 716. – P. 289-293.

124. Cavazza C. Synthesis and electrochemical characterization of halide, isocyanide, and alkynyl synthons containing the encumbered triangular cluster unit  $\text{Pt}_3(\mu\text{-PBU}^t_2)_3$  / C. Cavazza, F. Fabrizi de Biani, T. Funaioli, P. Leoni, F. Marchetti, L. Marchetti, P. Zanello // *Inorg. Chem.* – 2009. – Vol. 48. – P. 1385-1397.

125. Funaioli T. Unprecedented Tris-Phosphido-Bridged Triangular Clusters with 42 Valence Electrons. Chemical, Electrochemical and Computational Studies of their Formation and Stability / T. Funaioli, P. Leoni, L. Marchetti, A. Albinati, S. Rizzato, F. Fabrizi de Biani, A. Ienco, G. Manca, C. Mealli // *Inorg. Chem.* – 2013. – Vol. 52. – P. 4635-4647.

126. Albinati A. Synthesis, structure, and electrochemistry of the dicluster molecular pincer  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-PBU}^t_2)_3(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-1}',1''\text{-diethynylbiferrocene})$  / A. Albinati, F. Balzano, F. Fabrizi de Biani, P. Leoni, G. Manca, L. Marchetti, S. Rizzato, G.U. Barretta, P. Zanello // *Inorg. Chem.* – 2010. – Vol. 49. – P. 3714-3720.

127. Bonuccelli V. Synthesis and spectroscopic and spectroelectrochemical characterization of a new family of  $44e^-$  tris-phosphido-bridged Palladium

triangles / V. Bonuccelli, T. Funaioli, P. Leoni, F. Marchetti, L. Marchetti // *Inorg. Chem.* – 2013. – Vol. 52. – P. 8759-8769.

128. Horak K.T. Heterometallic effects in trinuclear complexes supported by *p*-terphenyl diphosphine ligands / K.T. Horak, S. Lin, J. Rittle, T. Agapie // *Organometallics.* – 2015. – Vol. 34. – № 18. – P. 4429-4432.

129. Pergola R.D. Fe–Rh and Fe–Ir clusters substituted by diphenylacetylene: Synthesis, solid state structure and electrochemical behavior of  $[\text{Fe}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\mu_4:\eta^2\text{-PhCCPh})]^{2-}$ ,  $[\text{FeIr}_2(\text{CO})_9(\mu_3:\eta^2\text{-PhCCPh})]$ , and  $[\text{Fe}_2\text{Rh}(\text{CO})_8(\mu_4:\eta^2\text{-PhCCPh})]^-$  / R.D. Pergola, L. Garlaschelli, M. Manassero, C. Manassero, A. Sironi, D. Strumolo, S. Fedi, E. Grigiotti, P. Zanello // *Inorg. Chim. Acta.* – 2009. – Vol. 362. – P. 331-338.

130. Lemoine P. Redox behavior of triangular platinum-cobalt clusters. Electrochemically induced generation of the tetranuclear cluster  $\text{Pt}_2\text{Co}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_2$  / P. Lemoine, A. Girandeau, M. Gross, R. Bender, P. Braunstein // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1981. – № 10. – P. 2059-2062.

131. Nakagawa N. Thermochromic triangular  $[\text{MCo}_2]$  (M = Rh, Ir, Ru) clusters containing a planar metalladithiolene ring in  $\eta^3$  coordination / N. Nakagawa, T. Yamada, M. Murata, M. Sugimoto, H. Nishihara // *Inorg. Chem.* – 2006. – Vol. 45. – P. 14-16.

132. Young D.A. A Phosphido-Bridged Cluster Synthesis with Metal-Coordinated Diphosphine. 1. Synthesis and Characterization of  $\text{FeCo}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_7(\mu\text{-PPh}_2)_2$  / D.A. Young // *Inorg. Chem.* – 1981. – Vol. 20. – № 7. – P. 2049-2054.

133. Nemra G. Comportement electrochimique de clusters mixes trinucleares a squelettes PtCoPd et PdCoPd / G. Nemra, P. Lemoine, M. Gross, P. Braunstein, C. De Meric De Bellefon, M. Ries // *Electrochim. Acta.* – 1986. – Vol. 31. – № 9. – P. 1205-1211.

134. Nemra G. Electrochemistry of clusters. V. Study of binuclear complexes and trinuclear clusters with Pd-Pd and Pd-Pt bonds stabilized by

Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub> ligands / G. Nemra, P. Lemoine, P. Braunstein, C. De Meric De Bellefon, M. Ries // *J. Organomet. Chem.* – 1986. – Vol. 304. – № 1. – P. 245-255.

135. Antonova A.B. Chemistry of vinylidene complexes. XI. Synthesis of trinuclear MnFePt complexes by means of consecutive assembling out of mono- and dimetal vinylidene precursors / A.B. Antonova, A.A. Johansson, N.A. Deykhina, A.G. Ginzburg, E.D. Korniyets, S.V. Kovalenko, N.I. Pavlenko, P.V. Petrovskii, A.I. Rubaylo, I.A. Sukhina // *Inorg. Chim. Acta.* – 1995. – Vol. 230. – № 1. – P. 97-104.

136. Погребняков Д.А. Молекулярная структура нового палладийсодержащего винилиденового кластера  $[\eta^2\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2]\text{PdFe}_3(\mu_4\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_9$  / Д.А. Погребняков, Ф.М. Долгушин, А.Б. Антонова // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 2001. – № 3. – С. 491-493.

137. Kolobova N.E. Vinylidene complexes of transition metals. III. Derivatives of cyclopentadienyltricarbonyl rhenium with phenylvinylidene ligands. Crystal and molecular structure of  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}[\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{-C}(\text{Ph})=\text{CH}_2]\text{Re}(\text{CO})_2\text{Cp}$  / N.E. Kolobova, A.B. Antonova, O.M. Khitrova. M.Yu. Antipin, Yu.T. Struchkov // *J. Organomet. Chem.* – 1977. – Vol. 137. – № 1. – P. 69 – 78.

138. Bond A.M. Paramagnetic organometallic molecules. 5. Tricobalt-carbon Lewis base derivatives / A.M. Bond, P.A. Dawson, B.M. Peake, P.H. Rieger, B.H. Robinson, J. Simpson // *Inorg. Chem.* – 1979. – Vol. 18. – № 6. – P. 1413-1417.

139. Downard A.J. Electron transfer in organometallic clusters. 8. Electron-transfer chain catalyzed and thermal reactions of polydentate ligands with  $\text{RCCO}_3(\text{CO})_9$  / A.J. Downard, B.H. Robinson, J. Simpson // *Organometallics.* – 1986. – № 5. – P. 1122-1131.

140. Downard A.J. Electron transfer in organometallic clusters. 9. Redox chemistry of  $\text{RCCO}_3(\text{CO})_8\text{PPh}_3$  and  $\text{RCCO}_3(\text{CO})_{9-n}(\text{L-L})_n$  (L-L = polydentate ligands) / A.J. Downard, B.H. Robinson, J. Simpson // *Organometallics.* – 1986. – № 5. – P. 1132-1140.

141. Kotz J.C. The Electrochemistry of some alkylidynetricobalt nonacarbonyl cluster complexes / J.C. Kotz, J.V. Peterse, R.C. Reed // *J. Organomet. Chem.* – 1976. – Vol. 120. – P. 433-437.

142. Peake B.M. Paramagnetic organometallic molecules. 1. Radical anions based on the tricobalt carbon cluster / B.M. Peake, B.H. Robinson, J. Simpson, D.J. Watson // *Inorg. Chem.* – 1977. – Vol. 16. – № 2. – P. 405-409.

143. Bond A.M. Paramagnetic organometallic molecules. 2. Electrochemical investigation of the tricobalt carbon clusters / A.M. Bond, B.M. Peake, B.H. Robinson, J. Simpson, D.J. Watson // *Inorg. Chem.* – 1977. – Vol. 16. – № 2. – P. 410-415.

144. Lindsay P.N. Paramagnetic organometallic molecules. 17. redox chemistry of homo- and heteronuclear carbon-, germanium- or phosphorus- capped trimetal clusters / P.N. Lindsay, B.M. Peake, B.H. Robinson, J. Simpson, U. Honrath, H. Vahrenkamp, A.M. Bond // *Organometallics.* – 1984. – Vol. 3. – № 3. – P. 413-426.

145. Honrath U. Cluster-redoxpotentiale: feineffekte durch variation von metallatomen and liganden / U. Honrath, Vahrenkamp H. // *Z. Naturforsch.* – 1984. – Vol. B. 39. – № 5. – P. 545-554.

146. Bruce M.I. Syntheses and molecular structures of some tricobalt carbonyl clusters containing 2,4,6-trimethyl-1,3,5-trithiane / M.I. Bruce, N.N. Zaitseva, B.W. Skelton, A.H. White, M.A. Fox, P.J. Low // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 2010. – Vol. 39. – P. 1222-1234.

147. Bruce M.I. Synthesis and Some Reactions of the Heterometallic C<sub>7</sub> Complex {Cp\*(dppe)Ru}C≡CC≡CC≡CC{Co<sub>3</sub>(μ-dppm)(CO)<sub>7</sub>} / M.I. Bruce, M.L. Cole, C.R. Parker, B.W. Skelton, A.H. White // *Organometallics.* – 2008. – Vol. 27. – P. 3353-3367.

148. Botta S.G. Regiospecific and sequential P–C bond activation/cluster transformations in the reaction of PhCCO<sub>2</sub>MoCp(CO)<sub>8</sub> with the diphosphine ligands 2,3-bis(diphenylphosphino)maleic anhydride (bma) and 3,4-

bis(diphenylphosphino)-5-methoxy-2(5H)-furanone (bmf) / S.G. Botta, K. Yang, M.G. Richmond // *J. Organomet. Chem.* – 2006. – Vol. 691. – P. 3771-3781.

149. Miu C.-Y. Reactions of the  $\mu_3$ -sulfido triiron cluster  $[\text{SFe}_3(\text{CO})_9]^{2-}$  with functionalized organic halides and mercury salts: selective reactivity, electrochemistry, and theoretical calculations / C.-Y. Miu, H.-H. Chi, S.-W. Chen, J.-J. Cherng, M.-H. Hsu, Y.-X. Huang, M. Shieh // *New J. Chem.* – 2011. – Vol. 35 – P. 2442–2455.

150. Peake B.M. Paramagnetic organometallic molecules. 11. The  $\text{SFeCo}_2(\text{CO})_9^-$ . Radical anion and the electronic structure of capped  $\text{M}_3$  clusters / B.M. Peake, P.H. Rieger, B.H. Robinson, J. Simpson // *Inorg. Chem.* 1981. – Vol. 20. – P. 2540-2543.

151. Adams R.D. Nickel-Manganese sulfido carbonyl cluster complexes. synthesis, structure, and properties of the unusual paramagnetic complexes  $\text{Cp}_2\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{CO})_3(\mu_3\text{-E})_2$ , E = S, Se / R.D. Adams, S. Miao, M.D. Smith, H. Farach // *Inorg. Chem.* – 2004. – Vol. 43. – P. 2515-2525.

152. Shieh M. Trigonal-bipyramidal and square-pyramidal Chromium–Manganese chalcogenide clusters,  $[\text{E}_2\text{CrMn}_2(\text{CO})_n]^{2-}$  (E=S, Se, Te; n=9, 10): synthesis, electrochemistry, UV/Vis absorption, and computational studies / M. Shieh, C.-H. Yu, Y.-Y. Chu, Y.-W. Guo, C.-Y. Huang, K.-J. Hsing, P.-C. Chen, C.-F. Lee // *Chem. Asian J.* – 2013. – Vol. 8. – P. 963-973.

153. Tsukada S.  $\text{Ir}_3\text{Co}_6$  and  $\text{Co}_3\text{Fe}_3$  dithiolene cluster complexes: multiple metal–metal bond formation and correlation between structure and internuclear electronic communication / S. Tsukada, Y. Shibata, R. Sakamoto, T. Kambe, T. Ozeki, H. Nishihara // *Inorg. Chem.* – 2012. – Vol. 51. – P. 1228-1230.

154. Sánchez-Cabrera G. The synthesis and structural characterization of  $\text{C}_3$  symmetry “star-like” cluster  $[\{\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}\}_3\{1,3,5\text{-}(\mu\text{-SCH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_3\}]$  / G. Sánchez-Cabrera, F.J. Zuno-Cruz, H. López-Ruiz, M.J. Rosales-Hoz, M.A. Leyva, J.A. Rodríguez // *J. Organomet. Chem.* – 2014. – Vol. 751. – P. 826-829.

155. Moreno C. Synthesis, characterization, and redox behavior of mixed 1,3-diyne dicobalt/triosmium and dicobalt/triruthenium carbonyl clusters / C.

Moreno, M.-L. Marcos, M.-J. Macazaga, J. Go´mez-Gonza´lez, R. Gracia, F. Benito-Lo´pez, E. Marti´nez-Gimeno, A. Arnanz, M.-E. Medina, Ce´sar Pastor, J. Gonza´lez-Velasco, R.-M. Medina // *Organometallics*. – 2007. – Vol. 26. – P. 5199-5208.

156. Archirel P. Redox properties of the Chini clusters  $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$  ( $n = 1-7$ ) in solution: a hybrid DFT study. Application to their oxidation by  $\text{O}_2$  / P. Archirel // *J. Phys. Chem. C*. – 2016. – Vol. 120 – № 15. – P. 8343-8353.

157. Bruce M.I. Some complexes containing Pt-C5-Co3 fragments: Molecular structure of  $\text{trans-Pt}\{\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{C}-\mu_3\text{-C}[\text{Co}_3(\mu\text{-dppm})\text{-}(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)]\}_2(\text{PPh}_3)_2$  determined using synchrotron radiation / M.I. Bruce, N.N. Zaitseva, B.W. Skelton // *J. Organomet. Chem.* – 2006. – Vol. 691. – P. 759-764.

158. O'Donnell J.T. Preparation of high purity acetonitrile / J.T. O'Donnell, J.T. Ayres, C.K. Mann // *Anal. Chem.* – 1965. – Vol. 37. – № 9. – P.1161-1162.

159. Вайсбергер Ф. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. / Ф. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Диддик, Э. Тупс. – М.: Иностр. лит., 1958. – 519 с.

160. Wheeler C. Preparation of substituted quaternary ammonium fluoborates / C. Wheeler, Jr. and R. Sandstedt // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1955. – Vol. 77. – № 7. – P. 2025-2026.

161. Плесков В.А. Электродные потенциалы в ацетонитриле / В.А. Плесков // *Ж. физ. химии*. – 1948. – Т.22. – Вып. 3. – С. 351-361.

162. Манн Ч. Электрохимические реакции в неводных системах / Ч. Манн, К. Барнес. – М.: Химия, 1974. – 480 с.

163. Nicholson R.S. Theory of stationary electrode polarography. Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic system / R.S. Nicholson, I. Shain // *Anal. Chem.* – 1964. – Vol. 34. – № 4. – P. 706-723.

164. Nicholson R.S. Semiempirical procedure for measuring with stationary electrode polarography rates of chemical reactions involving the product of electron transfer / R.S. Nicholson // *Anal. Chem.* – 1966. – Vol. 38. – № 10. – P. 1406.

165. Connelly N.G. Chemical redox agents for organometallic chemistry / N.G. Connelly, W.E. Geiger // Chem. Rev. – 1996. – Vol. 96. – № 2. – P. 877–910.

166. Adams R. D. Disulfido iron–manganese carbonyl cluster complexes: Synthesis, structure, bonding and properties of the radical  $\text{CpFeMn}_2(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S}_2)_2$  / R. D. Adams, E.M. Boswell, B. Captan, S. Miao, C. Beddie, C.E. Webster, M.B. Hall, N.S. Dalal, N. Kaur, D. Zipse // J. Organometal. Chem. – 2008. – Vol. 693. – P. 2732-2738.

167. Trzeciak A.M. Structure, electrochemistry and hydroformylation catalytic activity of the Bis(pyrazolylborato)rhodium(I) complexes  $[\text{RhBp}(\text{CO})\text{P}]$  [ $\text{P} = \text{P}(\text{NC}_4\text{H}_4)_3, \text{PPh}_3, \text{PCy}_3, \text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4})_3$ ] / A.M. Trzeciak, B. Borak, Z. Ciunik, J.J. Ziolkowski, M.F.C. Guedes da Silva, A.J.L. Pombeiro // Eur. J. Inorg. Chem. – 2004. – P. 1411–1419.

168. Бурмакина Г.В. Электрохимическое изучение комплекса  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MnRh}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{acac})$  / Г.В. Бурмакина, В.В. Верпекин, Д.В. Зимонин, О.С. Чудин, Т.С. Неделина, А.И. Рубайло // Журнал СФУ. Химия. – 2017. – Т.10. – № 2. – С. 216-225.

169. Чудин О.С. Химия винилиденовых комплексов. Сообщение 17.1 Первый  $\mu$ -винилиденовый комплекс со связью Re-Pt: синтез, спектроскопическое исследование, структура  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$  // О.С. Чудин, А.Б. Антонова, Н.И. Павленко, В.А. Соколенко, А.И. Рубайло, А.Д. Васильев, О.В. Семейкин // Журнал СФУ. Химия. – 2018. – Т.1. – № 1. – С. 60-70.

170. Бурмакина Г.В. Электрохимическое изучение новых биядерных гетерометаллических винилиденовых комплексов со связью Re-Pt / Г.В. Бурмакина, В.В. Верпекин, О.С. Чудин, Д.В. Зимонин, Н.И. Павленко, А.Б. Антонова, А.И. Рубайло // Журнал СФУ. Химия. – 2013. – Т.6. – № 1. – С. 51-59.

171. Бурмакина Г.В. Редокс-свойства биядерных рений-платиновых винилиденовых комплексов с фосфорсодержащими лигандами / Г.В.

Бурмакина, В.В. Верпекин, О.С. Чудин, Д.В. Зимонин, Р.О. Ергаев, А.И. Рубайло // Журнал СФУ. Химия. – 2016. – Т.9. – № 1. – С. 13-19.

172. Verpekin V.V. Chemistry of vinylidene complexes. XXIV. A new  $\mu$ -vinylidene complex containing RePt core, and platinum-bound carbonyl ligand. Spectroscopic, structural and electrochemical study / V.V. Verpekin, A.D. Vasiliev, A.A.Kondrasenko, G.V. Burmakina, O.S. Chudin, N.I. Pavlenko, D.V. Zimonin, A.I. Rubaylo // J. Mol. Structure. – 2018. – Vol. 1163. – P. 308-315.

173. Бурмакина Г.В. Влияние лигандного окружения атома платины на редокс-свойства биядерных марганец-платиновых фенилвинилиденовых комплексов / Г.В. Бурмакина, В.В. Верпекин, О.С. Чудин, Д.В. Зимонин, А.И. Рубайло // Журнал СФУ. Химия. – 2018. – Т.11. – № 4. – С. 543-551.

174. Chudin O.S. Chemistry of vinylidene complexes. XXII. Synthesis and physicochemical properties of the binuclear vinylidene complex  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReCu}(\mu\text{-C}\equiv\text{CHPh})(\mu\text{-Cl})]_2$ . Molecular structure of the new rheniumcopper complex / O.S. Chudin, V.V. Verpekin, G.V. Burmakina, A.D. Vasiliev, N.I. Pavlenko, A.I. Rubaylo // J. Organomet. Chem. – 2014. – Vol. 757. – P. 57-61.

175. Погребняков Д.А. Синтез и структура  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnCu}(\mu\text{-C}\equiv\text{CHPh})(\mu\text{-Cl})]_2$  – первого винилиденового комплекса со связью Mn-Cu / Д.А. Погребняков, З.А. Старикова, Н.И. Павленко, А.И. Рубайло, В.А. Соколенко, О.С. Чудин, А.Б. Антонова // Изв. РАН. Сер. хим. – 2002. – № 7. – С. 1235–1236.

176. Burmakina G.V. Electrochemical study of heteronuclear complex  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnCu}(\mu\text{-C}\equiv\text{CHPh})(\mu\text{-Cl})]_2$  / G.V. Burmakina, N.I. Pavlenko, A.B. Antonova, D.A. Pogrebnyakov, A.I. Rubailo // Rus. J. Inorg. Chem. – 2006. – Vol. 51. – № 5. – P. 785–789.

177. Бурмакина Г.В. Редокс-превращения гетерометаллического  $\mu$ -винилиденового комплекса  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReCu}(\mu\text{-C}\equiv\text{CHPh})(\mu\text{-Cl})]_2$  / Г.В. Бурмакина, О.С. Чудин, В.В. Верпекин, Д.В. Зимонин, Н.И. Павленко, А.Д. Васильев, А.Б. Антонова, А.И. Рубайло // Журнал СФУ. Химия. – 2013. – Т.6. – № 4. – С. 394-403.

178. Верпекин В.В. Фенилвинилиденовые кластеры с остовом ReFePt, содержащие хелатные дифосфиновые лиганды при атоме платины / В.В. Верпекин, А.А. Кондрасенко, Р.О. Ергаев, О.С. Чудин, Н.И. Павленко, А.И. Рубайло // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2017. – Т.10. – № 2. – С. 239-249.

179. Verpekin V.V. Chemistry of vinylidene complexes. XXIII. Binuclear rhenium-palladium vinylidene bridged complexes, their reactions with diiron nonacarbonyl // V.V. Verpekin, A.A. Kondrasenko, O.S. Chudin, A.D. Vasiliev, G.V. Burmakina, N.I. Pavlenko, A.I. Rubaylo // J. Organomet. Chem. – 2014. – Vol. 770. – P. 42-50.

180. Burmakina G.V. Electrochemically induced transformations of bi- and trinuclear heterometallic vinylidene complexes containing Re, Pd and Fe / G.V. Burmakina, V.V. Verpekin, N.G. Maksimov, D.V. Zimonin, D.A. Piryazev, O.S. Chudin, A.I. Rubaylo // Inorg. Chim. Acta. – 2017. – Vol. 463. – P. 70–79.

181. Бурмакина Г.В. Электрохимическое изучение фенилвинилиденовых кластеров с остовом ReFePt, содержащих хелатные дифосфиновые лиганды / Г.В. Бурмакина, В.В. Верпекин, О.С. Чудин, Д.В. Зимонин, Р.О. Ергаев, А.И. Рубайло // Журнал СФУ. Химия. – 2017. – Т.10. – № 3. – С. 358-367.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 2

Электрохимические характеристики биядерных комплексов

Соединение	$E_{1/2 \text{ red}}, \text{ В}$	$E_{1/2 \text{ ок}}, \text{ В}$
$[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-}\eta^1:\eta^3\text{-C}_\alpha=\text{C}_\beta(\text{Ph})\text{C}(=\text{O})\}]$ (Pt, отн. фер., $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	-0.92 -1.73	1.17
$[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-}\eta^1:\eta^3\text{-C}_\alpha=\text{C}_\beta(\text{Ph})\text{C}(=\text{O})\}]$	-1.85	0.17 0.97
$\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{bmf})$ (Pt, отн. фер., $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	-1.23	1.04
$[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CMe})(\text{DPhF})_3(\text{CO})]\text{BF}_4$ (СУ, отн. Ag/AgCl, $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	-0.11 -0.64	0.61 0.93
$[\text{Ru}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^1:\eta^1:\eta^2:\eta^2\text{-1,4-Fc}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{O}\}]$	—	0.441 0.708
$[\text{Ru}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^1:\eta^1:\eta^2:\eta^2\text{-1,5-Fc}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{O}\}]$	—	0.582 0.725

Таблица 3

Электрохимические характеристики биядерных кобальтовых комплексов в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и THF

Соединение	$E_{1/2 \text{ red}}, \text{ В}$	$E_{1/2 \text{ ox}}, \text{ В}$
Pt и Cu, 0.2 М ТВАРФ <sub>6</sub> , отн. Ag		
$[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-dmpm})]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)$	-1.68 <i>(-1.78)</i>	0.66 <sup>b</sup> <i>(0.64)</i>
$[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-dmpm})]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{C}\equiv\text{CH})$	-1.70 <i>(-1.67)</i>	0.70 <sup>b</sup> <i>(0.69)</i>
$[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-dmpm})]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{C}_2\text{H})$	-1.42 <sup>b</sup> -1.60 <sup>b</sup>	0.71 0.95
$[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-dmpm})]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-HC}_2(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{C}_2\text{H})$	-1.40 <sup>b</sup> -1.54 <sup>b</sup>	0.73 <sup>b</sup> 0.98 <sup>b</sup>
$[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-dmpm})]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{C}_2\text{SiMe}_3)$	-1.56 <sup>b</sup> -1.69 <sup>b</sup>	0.62 <sup>b</sup> 0.77 <sup>b</sup>
Pt или Cu, 0.15 М ТВАРФ <sub>6</sub> , отн. Fc <sup>+</sup> /Fc		
3- $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu_2\text{-}\eta^2\text{-(SiMe}_3\text{C}_2)\}]$ -4-(Me <sub>3</sub> SiC≡C)C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S	-1.05	1.18
2- $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu_2\text{-}\eta^2\text{-(SiMe}_3\text{C}_2)\}]$ -3-(Me <sub>3</sub> SiC≡C)C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S + 3- $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu^2\text{-}\eta^2\text{-(SiMe}_3\text{C}_2)\}]$ -2-(Me <sub>3</sub> SiC≡C)C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S	-1.07	1.18
3- $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu_2\text{-}\eta^2\text{-(SiMe}_3\text{C}_2)\}]$ -4-(Br)-C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S	-1.02	1.19
3- $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-dppa})\{\mu^2\text{-}\eta^2\text{-(SiMe}_3\text{C}_2)\}]$ -4-(Me <sub>3</sub> SiC≡C)C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S	-1.59	0.57
3- $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-dppa})\{\mu^2\text{-}\eta^2\text{-(SiMe}_3\text{C}_2)\}]$ -4-(Br)-C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S	-1.53	0.60
2- $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-dppa})\{\mu^2\text{-}\eta^2\text{-(SiMe}_3\text{C}_2)\}]$ -3-(Br)-C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S	-1.53	0.62
3- $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-dmpm})\{\mu^2\text{-}\eta^2\text{-(SiMe}_3\text{C}_2)\}]$ -4-(Me <sub>3</sub> SiC≡C)C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S	-1.74	0.50
3- $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-dppa})\{\mu^2\text{-}\eta^2\text{-(SiMe}_3\text{C}_2)\}]$ -4-(C≡CH)C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S	-1.57	0.57
3- $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-dmpm})\{\mu^2\text{-}\eta^2\text{-(SiMe}_3\text{C}_2)\}]$ -4-(C≡CH)C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S	-1.73	0.51
2- $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-dppa})\{\mu^2\text{-}\eta^2\text{-(SiMe}_3\text{C}_2)\}]$ -3-(C≡CH)C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S	-1.49	0.60
3- $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-dppa})\{\mu^2\text{-}\eta^2\text{-(SiMe}_3\text{C}_2)\}]$ -4-(C≡CH)C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S	-1.57	0.62
3- $[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-dppa})\{\mu_2\text{-}\eta^2\text{-(HC}_2)\}]$ -4- $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu_2\text{-g}^2\text{-(HC}_2)\}]$ C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S	-1.08 -1.71	0.64 1.26

Примечание: b – при -30 °С, электрохимические характеристики комплексов, полученные в THF выделены курсивом

Таблица 4

Электрохимические характеристики восстановления биядерных фенилвинилиденовых комплексов, содержащих Mn, Pt или Pd (ПКЭ, MeCN, 0,1 М Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, 1 мМ, Ag/0,1 М AgNO<sub>3</sub> в MeCN)

Соединение	E <sub>1/2</sub> <sup>I</sup> , В	n	E <sub>1/2</sub> <sup>II</sup> , В	n
[Cp(CO) <sub>2</sub> Mn] <sub>2</sub> (μ-C=CHPh)	-1.81 <sup>a</sup>	2	-2.23	1
Cp(CO) <sub>2</sub> MnPt(μ-C=CHPh)(CO)[P(OPr <sup>i</sup> ) <sub>3</sub> ]	-2.23	1	-	-
Cp(CO) <sub>2</sub> MnPt(μ-C=CHPh)(CO)(PPh <sub>3</sub> )	-2.10	1	-	-
Cp(CO) <sub>2</sub> MnPt(μ-C=CHPh)[P(OPh) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	-2.39	1	-	-
Cp(CO) <sub>2</sub> MnPt(μ-C=CHPh)[P(OPr <sup>i</sup> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	-2.60	1	-	-
Cp(CO) <sub>2</sub> MnPt(μ-C=CHPh)[P(OPr <sup>i</sup> ) <sub>3</sub> ](PPh <sub>3</sub> )	-2.54	1	-	-
Cp(CO) <sub>2</sub> MnPt(μ-C=CHPh)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-2.37	1	-	-
Cp(CO) <sub>2</sub> MnPd(μ-C=CHPh)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-2.24	1	-	-
Cp(CO) <sub>2</sub> MnPt(μ-C=CHPh)(dppm)	-2.37 <sup>a</sup>	1	-	-
Cp(CO) <sub>2</sub> MnPt(μ-C=CHPh)(dppe)	-2.54 <sup>a</sup>	1	-	-
Cp(CO) <sub>2</sub> MnPt(μ-C=CHPh)(dppp)	-2.54 <sup>a</sup>	1	-	-
Cp(CO) <sub>2</sub> MnPd(μ-C=CHPh)(dppe)	-2.54 <sup>a</sup>	1	-	-
Cp(CO) <sub>2</sub> MnPd(μ-C=CHPh)(dppp)	-2.54 <sup>a</sup>	1	-	-

Примечание: а – обратимая стадия.

Таблица 5

Электрохимические характеристики трехъядерных железосодержащих кластеров в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

кластер	E <sub>p</sub> red, В	E <sub>1/2</sub> ox, В
[Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>7</sub> (μ-edt) <sub>2</sub> ]	-1.47	0.50
[Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>6</sub> (PPh <sub>3</sub> )(μ-edt) <sub>2</sub> ]	-1.72	0.15
[Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>5</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (μ-edt) <sub>2</sub> ]	-1.82	-0.05
[Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>5</sub> (κ <sup>2</sup> -dppv)(μ-edt) <sub>2</sub> ]	-1.74	0.29
[Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>5</sub> (κ <sup>2</sup> -dppe)(μ-edt) <sub>2</sub> ]	-1.88	0.20
[Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>5</sub> (κ <sup>2</sup> -dppb)(μ-edt) <sub>2</sub> ]	-1.68	0.36
[Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>5</sub> (κ <sup>2</sup> -dppv)(μ-edt) <sub>2</sub> ]	-1.89	0.00

Таблица 6

Электрохимические характеристики трехъядерных карбонильных кластеров  $[M_3(CO)_{12}]$  ( $M = Fe, Ru, Os$ ) в различных растворителях

Соединение	MeCN	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	THF
	Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> , vs Ag/AgNO <sub>3</sub>	Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> , vs Ag/AgCl	Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> , vs Ag/AgCl	Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> , vs нас.к.э.
	E <sub>1/2</sub> , В (n)			
Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> Восст. на р.к.э	-0.80 <sup>a</sup> (1) -1.20 <sup>a</sup> (1) -1.96(2) -2.63(2)	-0.21 <sup>a</sup> (1) -0.76(1)	-0.30 <sup>a</sup> (1) -0.64(1)	-0.32 <sup>a</sup> (1) -0.97(1)
Окис. на Pt электроде	1.50 <sup>a</sup> (1)	–	–	–
Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> Восст. на р.к.э	-1.36 <sup>a</sup> (1)	-0.82(1)	-0.97(1)	-0.85(1)
Окис. на Pt электроде	0.90 <sup>a</sup> (1)	1.20	1.45	–
Os <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> Восст. на р.к.э	-1.76 <sup>a</sup> (1) -2.77(1)	-1.16(1)	-1.31(1)	-1.12(1)
Окис. на Pt электроде	0.90 <sup>a</sup> (1)	–	1.54	–

Примечание: a – обратимая стадия

Таблица 7

Электрохимические характеристики железо- и рутенийсодержащих пиридиновых кластеров (CY, MeCN, 0.1 М [NBu<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>], отн. Fc<sup>+</sup>/Fc)

кластер	E <sub>1/2</sub> ок, В	E <sub>1/2</sub> ред, В
Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub> (μ <sub>3</sub> -pyNH)(μ-H)	0.26	-1.61
Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub> (μ <sub>3</sub> -pymNH)(μ-H)	0.35	-1.47
Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub> (μ <sub>3</sub> -pyNH)(μ-H)	0.08	-2.01
	0.31	-2.15
Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub> (μ <sub>3</sub> -pymNH)(μ-H)	0.24	-1.93
	0.45	-2.09

Примечание: a – обратимая стадия, \* – квазиобратимая стадия

Таблица 8

Электрохимические характеристики платиносодержащих кластеров ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0.2 М  $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ , отн. нас.к.э.)

кластер	$E_{1/2 \text{ red}}$ , В	$E_{1/2 \text{ ок}}$ , В
$[\{\text{Pt}\}_3(\text{CO})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)$	-1.29	1.13 1.56
$\{\text{Pt}\}_3(\text{CO})_3\text{Cl}$	-1.91	0.31 0.91
$\{\text{Pt}\}_3(\text{CO})_3\text{Br}$	-1.91	0.29 0.88
$\{\text{Pt}\}_3(\text{CO})_3\text{I}$	-1.91	0.28 0.86
$\{\text{Pt}\}_3(\text{CO})_2\text{H}$	—	0.26* 0.70
$\{\text{Pt}\}_3(\text{CO})_2(\text{CCSiMe}_3)$	—	0.26* 0.63
$\{\text{Pt}\}_3(\text{CO})_2(\text{CC-C}_6\text{H}_5)$	—	0.30 <sup>a</sup> 0.75
$\{\text{Pt}\}_3(\text{CO})_2(\text{CC-C}_6\text{H}_4\text{-4-CCH})$	—	0.31 <sup>a</sup> 0.95

Примечание: а – обратимая стадия, \* – квазиобратимая стадия,  $\{\text{Pt}_3\} = \text{Pt}_3(\mu\text{-PBu}^t_2)_3$

Таблица 9

Электрохимические характеристики палладийсодержащих кластеров (Pt-диск,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0.2 М  $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ , отн. нас.к.э.)

кластер	$E_{1/2 \text{ red}}$ , В	$E_{1/2 \text{ ок}}$ , В
$\text{Pd}_3(\mu\text{-PBu}^t_2)_3(\text{CO})_2\text{Cl}$	-1.84	0.41 <sup>a</sup> 0.83
$\text{Pd}_3(\mu\text{-PBu}^t_2)_3(\text{CO})_2\text{Br}$	-1.84	0.41 <sup>a</sup> 0.90 <sup>a</sup>
$\text{Pd}_3(\mu\text{-PBu}^t_2)_3(\text{CO})_2\text{I}$	-1.73	0.38 <sup>a</sup> 0.85
$[\text{Pd}_3(\mu\text{-PBu}^t_2)_3(\text{CO})_3]\text{PF}_6$	-1.27	1.14 <sup>a</sup> 1.75
$[\text{Pd}_3(\mu\text{-PBu}^t_2)_3(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)]\text{PF}_6$	-1.35	0.79 <sup>a</sup> 1.50
$[\text{Pd}_3(\mu\text{-PBu}^t_2)_3(\text{CO})_2\text{Py}]\text{PF}_6$	-1.36	0.80 <sup>a</sup> 1.54

Примечание: а – обратимая стадия, \* – квазиобратимая стадия.

Таблица 10

Электрохимические характеристики восстановления трехъядерных комплексов, содержащих Mn, Fe, Pt и Pd (**ПКЭ**, MeCN, 0.1 М Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, 1 мМ, Ag/0.1 М AgNO<sub>3</sub> в MeCN)

Соединение	E <sub>1/2</sub> <sup>I</sup> , В (n)	E <sub>1/2</sub> <sup>II</sup> , В (n)	E <sub>1/2</sub> <sup>III</sup> , В (n)
CpMnFePt(μ <sub>3</sub> -C=CHPh)(CO) <sub>6</sub> (PPh <sub>3</sub> )	-1.66(2) [-1.62 (>1); -1.72(<1)]	-2.72 (1)	-2.92(1)
CpMnFePt(μ <sub>3</sub> -C=CHPh)(CO) <sub>5</sub> [P(OPr <sup>i</sup> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	-1.84(2) [-1.78 (>1); -1.97 (<1)]	-2.72(1)	-2.92(1)
CpMnFePt(μ <sub>3</sub> -C=CHPh)(CO) <sub>5</sub> (dppm)	-1.70(2) [-1.62(>1); -1.88 (<1)]	-	-

*Примечание: a – обратимая стадия*

Таблица 11

Электрохимические характеристики трикобальтовых кластеров (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.1 М [NBu<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub>, отн. нас.к.э.)

кластер	E <sub>1/2</sub> red, В	E <sub>1/2</sub> ox, В
Co <sub>3</sub> (CH)(S <sup>Me</sup> 3)(CO) <sub>6</sub>	-1.44*	0.72*
Co <sub>3</sub> (CH)(CO) <sub>9</sub>	-0.72	1.40*
{Co <sub>3</sub> (S <sup>Me</sup> 3)(CO) <sub>6</sub> } <sub>2</sub> C <sub>4</sub>	-1.44	0.41*
{Co <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub> } <sub>2</sub> C <sub>4</sub>	-0.62	0.85

*Примечание: \* – квазиобратимая стадия*

Таблица 12

Электрохимические характеристики рутенийсодержащих кластеров ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  
0.1 М  $[\text{NBu}_4]\text{BF}_4$ , отн. нас.к.э.)

кластер	$E_{1/2 \text{ red}}, \text{ В}$	$E_{1/2 \text{ ок}}, \text{ В}$
$[\text{Ru}^*](\text{C}\equiv\text{C})_3\text{C}[\text{Co}_3]$	-1.23 <sup>a</sup>	0.28 0.39 1.13
$[\text{Ru}^*](\text{C}\equiv\text{C})_3\text{C}[\text{Co}_3(\text{CO})_9]$	-0.71 <sup>a</sup>	0.48* 1.16
$[\text{Ru}^*](\text{C}\equiv\text{C})_3\text{C}[\text{Co}_3(\text{dppm})(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)]$	-1.26*	0.17 <sup>a</sup> 1.06*
$[\text{Ru}^*]=\text{C}=\text{CMe}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{C}[\text{Co}_3]\text{OTf}$	-0.97 <sup>a</sup>	0.79
$[\text{Ru}^*]\text{C}\equiv\text{C}(\text{tcne})(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{C}[\text{Co}_3]$	-1.10 <sup>a</sup> -0.78 <sup>a</sup>	0.78* 1.16
$[\text{Ru}^*]\text{C}\equiv\text{C}(\text{tcnq})(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{C}[\text{Co}_3]$	-1.38 <sup>a</sup> -0.66 <sup>a</sup> -0.51	0.59 1.16
$[\text{Ru}^*]\text{C}\equiv\text{CC}(\text{Fe}_3(\text{CO})_9)\text{CC}\equiv\text{CC}[\text{Co}_3]$	-1.13 <sup>a</sup>	0.38* 0.57 <sup>a</sup> 1.37
$[\text{Ru}^*](\text{C}\equiv\text{C})_3\text{C}[\text{Co}_2\text{Ni}]$	-1.14 <sup>a</sup>	0.32 0.48 1.11

Примечание:  $[\text{Ru}^*]$  –  $\text{Cp}^*(\text{dppe})\text{Ru}$ ,  $[\text{Co}_3]$  –  $[\text{Co}_3(\text{CO})_9]$ , *a* – обратимая стадия, \* – квазиобратимая стадия

Таблица 13

Электрохимические характеристики восстановления трехчленных металлоциклов, содержащих  $\mu_3$ -лиганд

Соединение	КВЭ	$E_{1/2}^{II}$ , В	$E_{1/2}^I$ , В
<b>РКЭ, дихлорметан, <math>Bu_4NClO_4</math>, Ag/AgCl</b>			
$MeCCo_3(CO)_9$	48	-0,58	-1,37
$PhCCo_3(CO)_9$	48	-0,56	-1,29
$MeGeCo_3(CO)_9$	48	-0,32	-0,66
$PhGeCo_3(CO)_9$	48	-0,31	-0,66
$MeCCo_2CrCp(CO)_8$	48	-0,76	-1,22
$PhCCo_2CrCp(CO)_8$	48	-0,74	-1,18
$MeCCo_2MoCp(CO)_8$	48	-0,88	-1,19
$PhCCo_2MoCp(CO)_8$	48	-0,80	-1,12
$MeCCo_2WCp(CO)_8$	48	-0,87	-1,19
$PhCCo_2WCp(CO)_8$	48	-0,85	-1,15
$MeGeCo_2MoCp(CO)_8$	48	-0,56	-0,90
$PhGeCo_2MoCp(CO)_8$	48	-0,60	-
$MePCo_2Fe(CO)_9$	48	-0,58	-
$PhPCo_2Fe(CO)_9$	48	-0,54	-0,94
$BuPCo_2Fe(CO)_9$	48	-0,57	-
$Et_4NPCo_2Fe(CO)_9$	48	-0,59	-
$MePCoFeMoCp(CO)_8$	48	-1,13	-
$PhPCoFeMoCp(CO)_8$	48	-1,09	-
$(t-Bu)PCoMoCp(CO)_8$	48	-1,11	-
$(t-Bu)PCoFeNi(CO)_8$	49	-1,15	-
$PhPCo_3(CO)_9$	49	-0,45	-
<b><math>CH_2Cl_2</math>, <math>Bu_4NPF_6</math>, Ag</b>			
$PhSiCo_3(CO)_{11}$		-0,26	-
$PhSiCo_3(CO)_{12}$		-0,74	-

Таблица 14

Электрохимические характеристики железосодержащих кластеров ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  
0.2 М  $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ , отн. нас.к.э.)

кластер	$E_{\text{p ox}}$ , В
$[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{SFe}_3(\text{CO})_9]$	-0.241* -0.053* 0.337*
$[\text{SFe}_3(\text{CO})_9(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)]^-$	-0.236 -0.052 0.262 0.430
$[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{SFe}_3(\text{CO})_9]^-$	-0.161 0.243
$[\text{I}(\text{CH}_2)_4\text{SFe}_3(\text{CO})_9]^-$	-0.091 0.250
$[\{\text{SFe}_3(\text{CO})_9\}_2(\mu_4\text{-Hg})]^{2-}$	0.360
$[\text{SFe}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-HgI})]^-$	0.568

*Примечание: a – обратимая стадия, \* – квазиобратимая стадия*

Электрохимические характеристики трехчленных металлоциклов, содержащих  $\mu_3$ -лиганд

Соединение	КВЭ	Восстановление		Окисление	
		$E_{1/2}$ , В	n	$E_{1/2}$ , В	N
Pt, 1,2-дихлорэтан, $Bu_4NClO_4$ , Ag/AgCl					
$SCo_3(CO)_9$	49	-0.68	2	0.49	1
				~1,3	1
$SeCo_3(CO)_9$	49	-0.72	2	0.47	1
				1,3	1
$PphCo_3(CO)_9$	49	-0.70	1	0.51	1
$SCo_2Fe(CO)_9$	48	-0.61	1	~1.4	1
		-0.71	1	-	-
$SeCo_2Fe(CO)_9$	48	-0.54	1	~1.3	-
$PphCo_2Fe(CO)_9$	48	-0.79	1	~1.3	-
		-1.19	1	-	-
$SCo_2Ru(CO)_9$	48	-0.76	1	1.2	-
		-1.4	1	-	-
$SeCo_2Ru(CO)_9$	48	-0.69	1	~1.10	1
$PPhCo_2Ru(CO)_9$	48	-0.84	1	1.18	4
$SFeCoMoCp(CO)_8$	48	-1.16	1	~1.1	-
$SeFeCoMoCp(CO)_8$	48	-1.08	1	~1.0	-
$PPhFeCoMoCp(CO)_8$	48	-1.09	1	1.07	2
$PMeFeCoMoCp(CO)_8$	48	-1.13	1	~0.95	-
$SRuCoWCp(CO)_8$	48	-1.31	1	0.9	-
$SFeCoMoCp(CO)_8$	48	-1.34	1	1.0	-
$PPhFeCoWCp(CO)_8$	48	-1.21	1	1.01	2
$PMeFeCoWCp(CO)_8$	48	-1.39	1	~0.8	-

Соединение	КВЭ	Восстановление		Окисление	
		$E_{1/2}$ , В	n	$E_{1/2}$ , В	N
CPhCo <sub>2</sub> MoCp(CO) <sub>8</sub>	48	-1.06	1	~1.0	-
		-1.23		-	-
CMeCo <sub>2</sub> MoCp(CO) <sub>8</sub>	48	-1.15	1	~1.0	-
		-1.27	1	-	-
CPhCo <sub>2</sub> WCp(CO) <sub>8</sub>	48	-1.13	1	~0.9	-
		-1.39	1	-	-
CMeCo <sub>2</sub> WCp(CO) <sub>8</sub>	48	-1.21	1	~0.9	-
		-1.42	1	-	-
SFe <sub>2</sub> Co(CO) <sub>9</sub> <sup>-</sup>	48	-1.67 <sup>a</sup>	1	0.61 <sup>a</sup>	-
SeFe <sub>2</sub> Co(CO) <sub>9</sub> <sup>-</sup>	48	-1.72 <sup>a</sup>	1	0.39 <sup>a</sup>	-
SFe <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub> <sup>2-</sup>	48	-	-	-0.35	1
FeCo <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> L	48				
L = p-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NC		-0.91	1	1.06	2
= p-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NC		-0.90	1	1.08	2
= o-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NC		-0.87	1	1.14	2
= m-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NC		-0.88	1	1.13	3
= C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NC		-0.88	1	1.17	2
= o-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NC		-0.85	1	1.19	2
= C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> NC		-0.89	1	1.10	2
= p-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NC		-0.83	1	1.25	2
FeCo <sub>2</sub> (CO) <sub>7</sub> L <sub>2</sub>	48				
L = p-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NC		-1.12	1	~1.2	1
= p-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NC		-1.11	1	~1.11	1
= o-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NC		-1.08	1	~1.3	1
= m-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NC		-1.09	1	~1.3	1
= C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NC		-1.08	1	~1.4	1

Таблица 16

Электрохимические характеристики смешанных осмиевокобальтовых кластеров (Pt, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.2 М TBAPF<sub>6</sub>, отн. ферроценовой пары)

кластер	E <sub>1/2 ox</sub> , В	E <sub>1/2 red</sub> , В
Os <sub>3</sub> (μ-H){μ <sub>3</sub> -η <sup>1</sup> :η <sup>2</sup> ;μ-η <sup>2</sup> -C <sub>2</sub> C <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> [Co <sub>2</sub> (μ-dmpm)(CO) <sub>4</sub> ]}(CO) <sub>9</sub>	0.68 <sup>a</sup> 1.29	-1.36 -1.68 -1.92 <sup>a</sup>
Os <sub>3</sub> (μ-H){μ <sub>3</sub> -η <sup>1</sup> ;μ-η <sup>2</sup> -C <sub>2</sub> C <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> [Co <sub>2</sub> (μ-dmpm)(CO) <sub>4</sub> ]}(CO) <sub>10</sub>	0.76 <sup>a</sup> 1.14	-1.10 <sup>a</sup> -1.53 -1.94 <sup>a</sup>
Os <sub>3</sub> {μ <sub>3</sub> -η <sup>1</sup> :η <sup>2</sup> ;μ-η <sup>2</sup> -C <sub>2</sub> C <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> [Co <sub>2</sub> (μ-dmpm)(CO) <sub>4</sub> ]}(μ-CO)(CO) <sub>9</sub>	0.52 <sup>a</sup> 1.24	-1.20 -1.97 <sup>a</sup>
Ru <sub>3</sub> (μ-H){μ <sub>3</sub> -η <sup>1</sup> :η <sup>2</sup> ;μ-η <sup>2</sup> -C <sub>2</sub> C <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> [Co <sub>2</sub> (μ-dmpm)(CO) <sub>4</sub> ]}(CO) <sub>9</sub>	0.67 <sup>a</sup> 1.12	-1.20 -1.92 <sup>a</sup>
Os <sub>3</sub> (μ-H){μ <sub>3</sub> -η <sup>1</sup> ;μ-η <sup>2</sup> -C <sub>2</sub> C <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> [Co <sub>2</sub> (μ-dppm)(CO) <sub>4</sub> ]}(CO) <sub>10</sub>	0.82 <sup>a</sup> 1.10 1.40	-1.07 <sup>a</sup> -1.53 -1.88 <sup>a</sup>

Примечание: а – обратимая стадия

Таблица 17

Электрохимические характеристики кластеров, содержащих платину и кобальт (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.5 М [NBu<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub>, отн. Fc<sup>+</sup>/Fc)

кластер	E <sub>p red</sub> , В	E <sub>1/2 ox</sub> , В
Pt{C≡CC≡C-μ <sub>3</sub> -C[Co <sub>3</sub> (μ-dppm)-(CO) <sub>7</sub> ]} <sub>2</sub> (dppe)	-1.17	0.59 0.83
trans-Pt{C≡CC≡C-μ <sub>3</sub> -C[Co <sub>3</sub> (μ-dppm)-(CO) <sub>7</sub> ]} <sub>2</sub> (PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-1.17	0.82
trans-Pt{C≡CC≡C-μ <sub>3</sub> -C[Co <sub>3</sub> (μ-dppm)-(CO) <sub>6</sub> (PPh <sub>3</sub> )]} <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-1.17	0.68