

УДК 547.1'3:546.719

Химия винилиденовых комплексов. Сообщение 17.¹
Первый μ -винилиденовый комплекс со связью Re-Pt:
синтез, спектроскопическое исследование,
структура $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$

**Олег С. Чудин^{а,*}, Алла Б. Антонова^а, Нина И. Павленко^а,
Вильям А. Соколенко^а, Анатолий И. Рубайло^{а,б},
Александр Д. Васильев^в, Олег В. Семейкин^г**

^а *Институт химии и химической технологии СО РАН,
ул. К. Маркса 42, Красноярск, 660049, Россия*

^б *Сибирский федеральный университет,
пр. Свободный 79, Красноярск, 660041, Россия*

^в *Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Академгородок, Красноярск, 660036, Россия*

^г *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова 28, Москва, 117813, Россия²*

Received 15.01.2008, received in revised form 15.03.2008, accepted 10.04.2008

*При взаимодействии $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$ (**1**) с $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ получен μ -винилиденовый комплекс $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ (**2**). Исследованы спектры ИК и ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P соединения **2**. Кристаллическая и молекулярная структура комплекса **2** установлена методом РСА [длины связей $\text{Re}-\text{Pt}$ 2.7360(3), $\text{Re}-\text{C1}$ 2.083(5), $\text{Pt}-\text{C1}$ 2.008(4), $\text{C1}=\text{C2}$ 1.351(6) Å; валентные углы $\text{Pt}-\text{C1}-\text{C2}$ 133.5(4), $\text{Re}-\text{C1}-\text{C2}$ 141.6(4)°]. Обсуждается влияние природы атома металла $M = \text{Re}, \text{Mn}$ на структурные и спектральные характеристики комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$.*

Ключевые слова: винилиденовые комплексы, гетерометаллические комплексы, марганец, рений, платина, ИК и ЯМР спектроскопия, рентгеноструктурный анализ.

Аббревиатура: Cr = η^5 -циклопентадиенил, C_5H_5 ; drrt = η^2 -бис(дифенилфосфино)метан, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$; drrr = η^2 -бис(дифенилфосфино)пропан, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$; ТГФ – тетрагидрофуран; CO_t – терминальная СО группа; CO_{sb} – полумостиковая СО.

Введение

Комплексы переходных металлов, содержащие непердельные карбеновые лиганды (винилидены) $\text{C}=\text{CRR}'$ (R и $\text{R}' = \text{H}$, алкил, арил и др.), привлекают внимание в связи

с их использованием в стехиометрических синтезах ценных органических веществ и участием в качестве интермедиатов в каталитических процессах [2-8]. Полиядерные комплексы с мостиковыми винилиденовыми

¹ Сообщение 16 см. лит. [1].

* Corresponding author E-mail address: oschudin@mail.ru

² © Siberian Federal University. All rights reserved

лигандами $\mu\text{-C}=\text{CRR}'$ могут служить исходными веществами для получения новых полиметаллических материалов. Рассматривается возможность использования гетероядерных металлоорганических соединений в качестве предшественников гетерометаллических наноматериалов [9, 10].

Присоединение второго металла к моноядерным винилиденовым комплексам $\text{LM}=\text{C}=\text{CHR}$ (**A**) является общим методом синтеза биядерных гетерометаллических μ -винилиденовых комплексов типа $\text{LMM}'(\mu\text{-C}=\text{CHR})(\text{L}')$ (**B**) [2, 5, 8, 11]. На основе моноядерных соединений марганца $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHR}$ ($\text{R} = \text{Ph}$ (**3**), COOMe) получено нескольких серий μ -винилиденовых комплексов со связями Mn-M ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Cu}$), исследованы их структуры и свойства [8].

В то же время о гетерометаллических μ -винилиденовых комплексах, содержащих рений, до настоящего времени не сообщалось, за исключением $\text{Cr}_2(\text{CO})_4\text{MnRe}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})$ (**4**) [12], который является крайне нестабильным соединением и самопроизвольно разрушается при 20°C с образованием $\text{CrMn}(\text{CO})_3$ и $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$ (**1**). В отличие от **4**, родственные гомобиядерные комплексы $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2(\mu\text{-C}=\text{CHPh})$ (**5**) (т. разл. $> 144^\circ\text{C}$) [13] и $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}]_2(\mu\text{-C}=\text{CHPh})$ (**6**) (т. разл. $> 194^\circ\text{C}$) [14] устойчивы.

Влияние электронных и пространственных факторов, определяемых природой металлов, их размерами [15] и лигандным окружением, на устойчивость биядерных μ -винилиденовых систем $[\text{MnM}'(\mu\text{-C}=\text{CHPh})]$ (**B**) ($\text{M}' = \text{Mn}, \text{Re}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Pt}$) обсуждалось в [8, 16].

Важным для практики свойством биядерных гетерометаллических μ -винилиденовых комплексов (**B**) является их способность служить в качестве “строительных блоков” при

целенаправленном синтезе кластеров, остов которых включает несколько различных атомов металлов [8]. Так, присоединением железокарбонильных групп к комплексам $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ (**7**) и $(\text{dppp})\text{-PtFe}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_4$ получены кластеры с остовами MnFePt [17, 18] и PtFe_3 [19].

Вместе с тем, процесс присоединения дополнительных атомов металла M'' к биядерной системе $\text{MM}'(\mu\text{-C}=\text{CHPh})$ (**B**) лимитируется прочностью связи $\text{M-M}'$. Для многих комплексов типа **B** характерны реакции переметаллирования, при которых происходит расщепление связей металл-металл и металл-винилиден и замещение атома M или M' на третий металл M'' . В связи с этим возникла проблема стабилизации метиленидиметаллациклопропановой системы $\text{MM}'(\mu\text{-C}=\text{CHR})$ (**B**).

Установлено [8], что дестабилизирующее влияние на связь $\text{M-M}'$ в системе $\text{MM}'(\mu\text{-C})$ оказывает наличие электроноакцепторных лигандов при атомах металлов, недостаточная электронодонорная способность самого атома M или M' , значительная разница в размерах атомов металлов M и M' .

Для решения проблемы стабилизации гетерометаллической системы $\text{MM}'(\mu\text{-C}=\text{CHR})$ (**B**) нами проводится сравнительное исследование структуры, физико-химических свойств и химического поведения комплексов типа (**B**), включающих различные комбинации атомов M и M' и различные варианты их лигандного окружения.

Сильная электронодонорная способность и большой размер атома рения, по сравнению с марганцем, служат предпосылкой для получения гетерометаллических комплексов с новыми свойствами. Данная работа открывает цикл исследований в области синтеза новых гетероядерных комплексов, содержащих рений, и их изучения структурными и спектроскопическими методами.

Предварительное сообщение о молекулярной структуре $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ (**2**) опубликовано [20].

Обсуждение полученных результатов

При взаимодействии $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$ (**1**) с $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ (бензол, 20 °С, 3 ч) образуется биядерное соединение $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ (**2**) с выходом 90 % (рис. 1).

Комплекс **2** представляет собой устойчивое при обычных условиях оранжевое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в бензоле, CH_2Cl_2 . Растворы постепенно разлагаются.

Проведено сопоставление данных рентгенографического, ИК и ЯМР спектроскопического исследования $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ (**2**) с соответствующими параметрами $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ (**7**), полученного нами ранее [21] взаимодействием $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$ (**3**) с $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$.

Строение молекул $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ (**2**) и $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ (**7**) установлено методом РСА (рис. 2, 3). Кристаллографические данные и параметры рентгеновского дифракционного эксперимента для **2** и **7** опубликованы в [20] и [22], соответственно.

Геометрия комплексов **7** и **2** очень близка. Система $\overline{\text{M-Pt}(\mu\text{-C}^1=\text{C}^2\text{HPh})}$, образованная мостиковым фенилвинилиденом и двумя атомами металлов, почти плоская в обоих комплексах.

В комплексе **7** выход атома C^2 из плоскости карбодиметаллацикла $\overline{\text{Mn-Pt-C}^1}$ составляет 0.148 Å. Двугранный угол между плоскостями MnPtC^1 и $\text{C}^1\text{C}^2\text{C}^5$ равен 11.3(4)°. Торсионный угол $\text{C}^1\text{-C}^2\text{-C}^5\text{-C}^6$ равен -152.5(3)°.

В комплексе **2** лиганд $\mu\text{-C}^1=\text{C}^2\text{HPh}$ также находится практически в плоскости карбодиметаллацикла $\overline{\text{Re-Pt-C}^1}$. Атом C^2 выходит из этой плоскости на 0.162 Å. Двугранный угол между плоскостями RePtC^1 и $\text{C}^1\text{C}^2\text{C}^5$ равен 9.6(6)°. Торсионный угол $\text{C}^1\text{-C}^2\text{-C}^5\text{-C}^6$ равен -175.3(5)°.

Обе молекулы содержат терминальную (C^4O^4) и полумостиковую (C^3O^3) карбонильные группы. Системы, образованные атомами металлов и атомами C^1 и C^3 , некопланарны. Двугранный угол $\text{C}^1\text{-Pt-Re} / \text{C}^3\text{-Pt-Re}$ равен 135.5(2)° в **2** и $\text{C}^1\text{-Pt-Mn} / \text{C}^3\text{-Pt-Mn}$ равен 143.4(1)° в **7**.

В табл. 1 представлены длины связей и валентные углы в молекулах **2** и **7**, иллюстрирующие влияние природы атома металла $\text{M} = \text{Re}, \text{Mn}$ на структурные характеристики комплексов типа $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$.

Расстояния Re-Pt (2.7361(3) Å) и $\text{Re-}\mu\text{-C}^1$ (2.083(5) Å) в комплексе **2** значительно превышают расстояния Mn-Pt (2.6344(4) Å) и $\text{Mn-}\mu\text{-C}^1$ (1.972(3) Å) в комплексе **7**, тогда как длины связей $\text{Pt-}\mu\text{-C}^1$ практически одинаковы. Величины углов $\text{P}^1\text{-Pt-P}^2$ в **2** и **7** также почти совпадают. Связь $\text{C}^1=\text{C}^2$ в **2** несколько длиннее, чем в **7** (1.351(6) и 1.327(4) Å, соответственно).

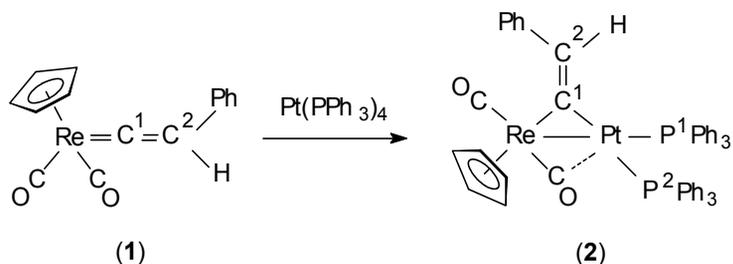


Рис. 1. Схема синтеза $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ (**2**)

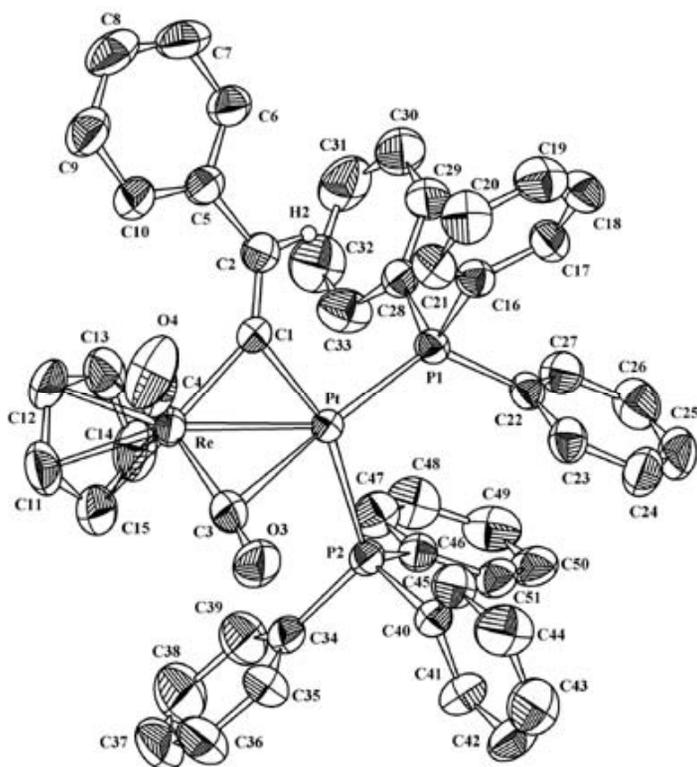


Рис. 2. Строение молекулы $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ (2)

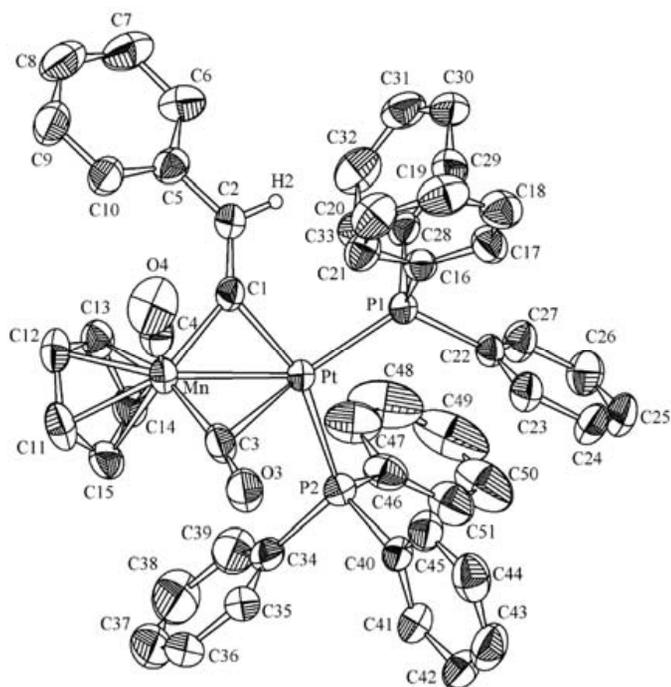
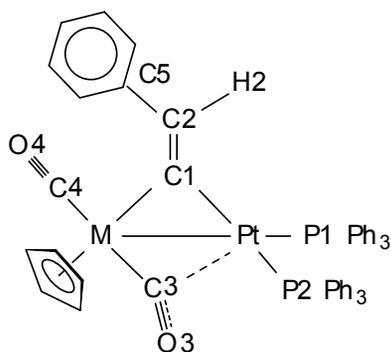


Рис. 3. Строение молекулы $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ (7)

Таблица 1. Основные геометрические параметры (длины связей, Å, валентные углы, град.) комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ (M = Re (2), Mn (7))

	M = Re (2)	M = Mn (7)
	<i>Длины связей, Å</i>	
Pt—M	2.7360(3)	2.6344(4)
M—C1	2.083(5)	1.972(3)
Pt—C1	2.008(4)	2.006(3)
C1=C2	1.351(6)	1.327(4)
C2—C5	1.497(5)	1.486(3)
Pt—P1	2.2717(12)	2.2745(7)
Pt—P2	2.3753(12)	2.3548(8)
M—C3	1.905(6)	1.811(3)
M—C4	1.883(6)	1.761(4)
Pt—C3	2.722(5)	2.397(3)
C3—O3	1.163(6)	1.159(3)
C4—O4	1.171(6)	1.160(4)
<i>Валентные углы, град.</i>		
Pt—C1—M	83.92(17)	82.9(1)
C1—Pt—M	49.21(14)	47.99(8)
C1—M—Pt	46.87(12)	49.08(8)
M—C1—C2	141.6(4)	141.0(2)
Pt—C1—C2	133.5(4)	135.2(2)
C1—C2—C5	132.0(4)	131.9(3)
P1—Pt—P2	102.99(4)	102.31(3)
P1—Pt—C1	95.99(14)	98.76(8)
P1—Pt—M	144.89(3)	144.90(2)
P2—Pt—C1	158.97(14)	154.04(8)
P2—Pt—M	110.78(3)	112.78(2)
C1—Pt—C3	82.1(3)	84.2(1)
M—C3—O3	171.5(5)	166.0(3)
Pt—C3—O3	118.2(4)	117.7(2)
M—C4—O4	177.6(6)	178.9(4)



В случае терминальных лигандов углы M—C4—O4 близки: 177.6(6)° в **2** и 178.9(4)° в **7**, но в комплексе **2** связи Re—C4 (1.883(6) Å) и C4—O4 (1.171(6) Å) заметно удлинены по сравнению со связями Mn—C4 (1.761(4) Å) и C4—O4 (1.160(4) Å) в комплексе **7**.

Более интересно сопоставление геометрии полумостиковых лигандов CO. Длины связей C3—O3 в **2** и **7** почти одинаковы: 1.163(6) и 1.159(3) Å, соответственно. В комплексе **2** связь Re—C3 (1.913(7) Å) длиннее, чем Mn—C3 (1.811(3) Å) в **7**. Углы Re—C3—O3 (171.5(6)°) и Mn—C3—O3 (166.0(3)°) не сильно различаются. Однако разница в расстояниях между атомом Pt и этими CO группами (Pt—C3) очень велика: 2.722(5) Å в **2** и 2.397(3) Å в **7**.

Таким образом, полумостиковое взаимодействие атома Pt с группой C3O3 при атоме Re в комплексе **2** выражено значительно слабее, чем с группой C3O3 при атоме Mn в аналогичном комплексе **7**.

Ранее нами было показано, что в комплексе $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{dppm})$ (**8**) взаимодействие атома Pt с одной из групп CO настолько сильное, что эта группа практически становится мостиковой [23]. Для **8** найдены следующие расстояния: Mn—C3 1.826(8) Å, Pt—C3 2.212(7) Å; углы: Mn—C3—O3 153.3(6)° и Pt—C3—O3 126.8(5)°. Терминальная группа C4O4 образует с атомом Mn угол 176.3(6)°. В комплексе **8** длина связи C3=O3 равна 1.189(8) Å, связи C4=O4 – 1.154(8) Å.

Эти значения соответствуют обычному укорочению расстояния при переходе от двойной связи к тройной.

В соединениях **2** и **7** различие между длинами связей между полумостиковой C3O3 и терминальной C4O4 группах невелико.

В ИК-спектрах соединений рения частоты $\nu(\text{CO})$, как правило, понижены по сравнению с марганцевыми аналогами, в соответствии с более сильной электронодонорной способностью атома рения. Это наглядно демонстрирует сопоставление частот $\nu(\text{CO})$ для моноядерных соединений $\text{CpM}(\text{CO})_3$, $\text{CpM}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CH})$ и $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}=\text{CHPh}$ (M=Mn, Re), а также последовательное понижение $\nu(\text{CO})$ низкочастотных полос в ряду биядерных комплексов Mn_2 (**5**) > MnRe (**4**) > Re_2 (**6**) (табл. 2).

Для соединений со связями M-Pt (M = Re (**2**), Mn (**7**)) обнаружена обратная тенденция:

повышение частот $\nu(\text{CO})$ при переходе от марганца к рению (табл. 2). Это особенно заметно для полос $\nu(\text{CO}_{sb})$ с низкой частотой, принадлежащих полумостиковым карбонильным группам. Так, $\nu(\text{CO}_t)$ терминальной карбонильной группы в $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ (**2**) на 9 см^{-1} выше, чем для $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ (**7**), тогда как частота $\nu(\text{CO}_{sb})$ полумостиковой группы повышается на 20 см^{-1} при переходе от комплекса **7** к рениевому аналогу **2** (растворы в CH_2Cl_2). В ИК-спектрах твердых образцов (табл. с KBr) значения $\nu(\text{CO})$ терминальных групп для **2** и **7** практически одинаковы (1920 и 1922 см^{-1}), но для полумостиковых CO разница составляет 18 см^{-1} . Для оценки степени полумостикового взаимодействия нами было предложено [24] использовать величину расщепления между полосами поглощения валентных колебаний двух карбо-

Таблица 2. Данные ИК-спектров в области $\nu(\text{CO})$ для моно- и биядерных комплексов марганца и рения

Комплекс	$\nu(\text{CO}), \text{см}^{-1}$ (растворитель)	$\Delta\nu^a$	Лит.
$\text{CpM}(\text{CO})_2(\text{L})$			
$\text{CpMn}(\text{CO})_3$	2035 с, 1953 ос (ЦГ)	-	[13]
$\text{CpRe}(\text{CO})_3$	2028 с, 1935 ос (ЦГ)	-	[14]
$\text{CpMn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CH})$	1981 с, 1921 с (ЦГ)	-	[13]
$\text{CpRe}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CH})$	1980 с, 1911 с (ЦГ)	-	[14]
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$ (3)	2009 с, 1955 с (ЦГ)	-	[13]
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$ (1)	2003 с, 1938 с (ЦГ)	-	[14]
$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MM}']_2(\mu\text{-C}=\text{CHPh})$			
$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2(\mu\text{-C}=\text{CHPh})$ (5)	1983 ср, 1953 ос, 1928 с (ЦГ)	-	[13]
$\text{Cp}_2(\text{CO})_4\text{MnRe}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})$ (4)	1983 ср, 1952 ос, 1920 с (ЦГ)	-	[12]
$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}]_2(\mu\text{-C}=\text{CHPh})$ (6)	1983 ср, 1953 ос, 1916 с (ЦГ)	-	[14]
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{L}_2)$			
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{dppm})$ (8)	1902 с, 1768 ср. ш (CH_2Cl_2)	134	[25]
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ (7)	1924 с, 1838 ср. ш (CH_2Cl_2) 1920 с, 1839 ср. (табл. KBr)	86	[21]
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ (2)	1933 с, 1858 ср. ш (CH_2Cl_2) 1922 с, 1857 ср (табл. KBr)	75	Данная работа

^{a)} Величина расщепления между полосами поглощения валентных колебаний терминальной (CO_t) и полумостиковой (CO_{sb}) карбонильных групп, $\Delta\nu = \nu(\text{CO}_t) - \nu(\text{CO}_{sb})$.

нильных групп $\Delta\nu = \nu(\text{CO}_t) - \nu(\text{CO}_{sb})$. В ряду комплексов типа $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{-}(\text{L}_2)$ наблюдался постепенный рост величин $\Delta\nu$, обусловленный усилением донорной способности лигандов L при атоме Pt и уменьшением пространственных препятствий, создаваемых этими лигандами. Таким образом, с помощью ИК-спектроскопического исследования была показана возможность плавного изменения способа координации группы CO от терминальной, например, в $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)(\text{CO})$ ($\Delta\nu = 67 \text{ см}^{-1}$) к полумостиковой в $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ (**7**) ($\Delta\nu = 86 \text{ см}^{-1}$) и затем – к мостиковой в $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{dppm})$ (**8**) ($\Delta\nu = 134 \text{ см}^{-1}$).

Величина $\Delta\nu = 75 \text{ см}^{-1}$ для $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ (**2**) свидетельствует о более слабом полумостиковом взаимодействии $\text{Pt} \rightarrow \text{CO}_{sb}$ в этом соединении, по сравнению

с $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ (**7**). Этот вывод согласуется с выводом, вытекающим из сопоставления геометрии комплексов **2** и **7** (см. выше).

В полном соответствии с установленной структурой комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}^1=\text{C}^2\text{HPh})(\text{PPh}_3)_2$ (**2**) находятся данные спектров ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P (табл. 3, 4).

Спектры ЯМР ^{13}C комплексов **2** и **7** содержат сигналы при δ 232.03 и 264.30 м.д., соответственно, принадлежащие ядру C^1 винилидена. Резонансы при δ 138.62 (для **2**) и 141.25 м.д. (для **7**) отвечают ядру C^2 винилидена. В спектрах известных биядерных комплексов μ -винилиденовый лиганд проявляется сигналами в интервалах δ 235-295 (C^1) и 120-150 (C^2) м.д. [8]. Величины констант расщепления сигнала C^1 на ядрах платины (821 Гц) и фосфора (66 Гц) для RePt-комплекса **2** близки к со-

Таблица 3. Основные данные спектров ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (δ , м.д. [J , Гц]) μ -винилиденовых комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ (M = Mn (**7**) [21], Re (**2**))

Комплекс ^{a)}	$\mu\text{-C}^1=\text{C}^2\text{HC}_6\text{H}_5$						C_5H_5
	C^1			C^2			
	δ	$^1J_{\text{PC}}$	$^2J_{\text{PC}}$	δ	$^2J_{\text{PC}}$	$^3J_{\text{PC}}$	
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ (7)	264.30 д	857.3	61.4, ≤ 2.5	141.25 с, ш	114.5	≤ 6.7	84.19 с
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ (2)	232.03 д	821.0	66.0	138.62 т	96.3	3.9	86.09 с

^{a)} Спектры измерены: в CDCl_3 (**7**) и в CD_2Cl_2 (**2**).

Таблица 4. Основные данные спектров ЯМР ^1H и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (δ , м.д. [J , Гц]) μ -винилиденовых комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ (M = Mn (**7**) [21], Re (**2**))

Комплекс	^1H ^{a)}		^{31}P ^{b, в)}					
	$=\text{C}^2\text{H}$	C_5H_5	P^1			P^2		
	δ	δ	δ	$^1J_{\text{PP}}$	$^2J_{\text{PP}}$	δ	$^1J_{\text{PP}}$	$^2J_{\text{PP}}$
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ (7)	7.92 т	4.12 с	43.50 д	4414	17	27.40 д	2607	17
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ (2)	r)	4.84 с	40.51 д	4567	23	30.09 д	2625	23

^{a)} Спектры ЯМР ^1H измерены: в C_6D_6 (**7**) и в CD_2Cl_2 (**2**).

^{b)} Спектры ЯМР ^{31}P измерены: в CDCl_3 (**7**) и в C_6D_6 (**2**).

^{в)} P^1 – транс к M = Mn, Re; P^2 – транс к $\mu\text{-C}=\text{CHPh}$.

^{r)} Сигнал $=\text{C}^2\text{H}$ маскируется сигналами фенольных протонов (δ 6.74-7.95 м.д.).

ответствующим величинам, найденным ранее [21] для MnPt-аналога **7** (табл. 3).

Винилиденовый протон $=C^2H$ проявляется в спектрах ЯМР 1H комплексов с лигандом $\mu-C^1=C^2HPh$ сигналом в слабом поле в области δ 6.5–8.5 м.д. [8]. Сигналы протона $=C^2H$ комплексов **2** и **7** лежат в этом же интервале. Другим атомам С и Н в комплексе **2** отвечают химические сдвиги в обычных областях δ , близкие к соответствующим данным для комплекса **7** (см. табл. 3 и 4 и Экспериментальную часть).

Спектр ЯМР ^{31}P комплекса **2**, подобно спектру **7** [21], содержит два сигнала неэквивалентных ядер фосфора (табл. 4). Ранее [21, 25] для комплексов типа $Cp(CO)_2MnPt(\mu-C=CHPh)(PR_3)_2$ сигнал в слабом поле, имеющий большую величину константы J_{PtP} (4414 Гц для **7**), был отнесен к атому P^1 , находящемуся в *транс*-положении к атому Mn, а сигнал со значительно меньшей константой J_{PtP} (2607 Гц для **7**) и меньшей величиной δ – к атому P^2 в *транс*-положении к мостиковому лиганду $C=CHPh$. Аналогичным образом сделано отнесение сигналов P^1 и P^2 для комплекса **2**.

Таким образом, нами синтезирован $Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)(PPh_3)_2$ (**2**) – первый представитель μ -винилиденовых комплексов со связью Re-Pt, изучены его молекулярная структура и спектры ИК и ЯМР 1H , ^{13}C и ^{31}P . В настоящее время исследуется его реакционная способность. Согласно предварительным результатам, комплекс **2** вступает в реакции замещения лигандов при атоме Pt с сохранением связи Re-Pt и может быть использован как “строительный блок” в направленном синтезе триметаллических кластеров.

Экспериментальная часть

Все операции по синтезу и выделению комплексов проводили в атмосфере аргона. В работе использовали абсолютные растворите-

ли, насыщенные аргоном. Исходные вещества $Cp(CO)_2Re=C=CHPh$ (**1**) [26], $Pt(PPh_3)_4$ [27] приготовили по известным методикам. Для хроматографии использовали нейтральную окись алюминия с активностью по Брокману II. Контроль за ходом реакций осуществляли с помощью ТСХ на пластинках Silufol и ИК спектров.

Физико-химические характеристики получены на приборах в КРЦ КП СО РАН. Спектры ИК записаны на ИК Фурье-спектрометре Vector 22 (Bruker, Германия), спектры ЯМР 1H , ^{13}C и ^{31}P – на приборе AVANCE 200 (Bruker, Германия); данные PCA получены на монокристалльном рентгеновском автодифрактометре SMART APEX II (Германия).

Синтез $Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)(PPh_3)_2$ (**2**)

К раствору 0.050 г $Cp(CO)_2Re=C=CHPh$ (**1**) в 10 мл бензола прибавили 0.140 г $Pt(PPh_3)_4$. Смесь перемешивали 3 ч при 20 °С. Затем раствор профильтровали через слой Al_2O_3 на фильтре Шотта и упарили в вакууме. Сухой остаток растворили в смеси петролейный эфир : бензол = 2 : 1 и хроматографировали на колонке с Al_2O_3 . Смесь петролейный эфир : бензол = 2 : 1 последовательно элюировали PPh_3 , следы $CpRe(CO)_3$ и $Cp(CO)_2Re=C=CHPh$ (**1**). Смесь петролейный эфир : бензол = 1 : 1 элюировали широкую желтую зону, которая после удаления растворителя при пониженном давлении и перекристаллизации из диэтилового эфира дала 0.114 г (90 %) мелкокристаллического светло-оранжевого комплекса $Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)(PPh_3)_2$ (**2**).

Найдено (%): С, 54.11; Н 3.33. $C_{51}H_{41}O_2P_2PtRe$. Вычислено (%): С 54.25; Н 3.66.

ИК спектр (CH_2Cl_2), ν/cm^{-1} : 1933с, 1858ср. ш. (CO).

ИК спектр (табл. KBr), ν/cm^{-1} : 1922с, 1857ср. (CO).

Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 4.84 (с, 5H, C_5H_5); 6.74-7.95 (м, 35H, C_6H_5 и 1H, $=\text{C}^2\text{H}$).

Спектр ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 86.09 (с, C_5H_5); 123.70 (с, $\text{C}_{\text{пара}}$, C_6H_5); 126.30 (т, $\text{C}_{\text{мета}}$, C_6H_5); 127–136 м (PC_6H_5); 129.87 (с, $\text{C}_{\text{орто}}$, C_6H_5); 138.62 (т, $=\text{C}^2\text{H}$, $^2J_{\text{PC}} = 96.3$; $^3J_{\text{PC}} = 3.9$); 144.05 (д, C(5), C_6H_5 ; $^3J_{\text{PC}} = 12.8$; $^4J_{\text{PC}} = 8.7$); 203.97 (CO); 232.03 (д, $\mu\text{-C}^1=$, $^1J_{\text{PC}} = 821.0$; $^2J_{\text{PC}} = 66.0$).

Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6), δ , м.д., $J/\text{Гц}$: 30.09 (д, P^2 , $^1J_{\text{PP}} = 2625$, $^2J_{\text{PP}} = 23$); 40.51 (д, P^1 , $^1J_{\text{PP}} = 4567$, $^2J_{\text{PP}} = 23$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Красноярского краевого фонда науки (гранты №№ 10TS145 и 17G002).

Список литературы

- [1] Antonova A.B., Starikova Z.A., Deykhina N.A., Pogrebnyakov D.A., Rubaylo A.I. Chemistry of vinylidene complexes. XVI. Crystal and molecular structure of the novel tetranuclear $\mu_2\text{-}\mu_3\text{-bis-}$ vinylidene complex $(\eta^2\text{-dppe})\text{PdMn}(\mu_3\text{-C=CHPh})\text{PdMn}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{CO})_4\text{Cp}_2$. J. Organometal. Chem. 2007. V. 692. N 8. P. 1641-1647.
- [2] Антонова А.Б., Иогансон А.А. Комплексы переходных металлов с неперделными карбенами: синтез, структура, реакционная способность. Успехи химии. 1989. Т. 58. N 7. С. 1197-1229. [Russ. Chem. Rev. 1989. V. 58. P. 693 (Engl. Transl.)].
- [3] Моисеев И.И. Карбеновые комплексы в катализе. Успехи химии. 1989. Т. 58. N 7. С. 1175-1196. [Russ. Chem. Rev. 1989. V. 58. P. 682 (Engl. Transl.)].
- [4] Barrett A.G.M., Sturgess M.A. Application of organometallic reagents in β -lactam chemistry. Tetrahedron. 1988. V. 44. N 18. P. 5615-5652.
- [5] Bruce M.I. Organometallic chemistry of vinylidene and related unsaturated carbenes. Chem. Rev. 1991. V. 91. N 2. P. 197-257.
- [6] Omae I. Applications of organometallic compounds. J. Wiley & Sons Ltd. Chichester-New York-Weinheim-Brisbane-Singapore-Toronto, 1999. 518 p.
- [7] Bruneau C., Dixneuf P.H. Metal vinylidenes in catalysis. Acc. Chem. Res. 1999. V. 32. N 4. P. 311-323.
- [8] Antonova A.B. Use of the $\text{Mn}=\text{C}=\text{C}$ system in organometallic and organic synthesis. Coord. Chem. Rev. 2007. V. 251. N 11-12. P. 1521-1560.
- [9] Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А. Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. М.: Азбука. 2006. 154 с.
- [10] Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства. Успехи химии. 2005. Т. 74. N 6. С. 539-574.
- [11] Werner H., Garcia Alonso F.J., Otto H., Peters K., von Schnering H.G. The rhodium compounds $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}=\text{CHR})\text{P}i\text{Pr}_3$ as building blocks for the synthesis of heterometallic di- and trinuclear vinylidene-bridged complexes. Chem. Ber. 1988. B. 121. S. 1565-1573.
- [12] Kolobova N.E., Antonova A.B., Khitrova O.M. Vinylidene complexes of transition metals. IV. The transfer of the phenylvinylidene ligand from manganese to rhenium. The novel binuclear complex $\text{Cp}_2\text{MnRe}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{CO})_4$. J. Organometal. Chem. 1978. V. 146. N 3. P. C17-C18.
- [13] Antonova A.B., Kolobova N.E., Petrovsky P.V., Lokshin B.V., Obezyuk N.S. Vinylidene complexes of transition metals. II. A new method of synthesis of vinylidene complexes. Cymantrene derivatives containing phenylvinylidene ligands. J. Organometal. Chem. 1977. V. 137. N 1. P. 55-67.

[14] Kolobova N.E., Antonova A.B., Khitrova O.M., Antipin M.Yu., Struchkov Yu.T. Vinylidene complexes of transition metals. III. Derivatives of cyclopentadienyltricarbonyl rhenium with phenylvinylidene ligands. Crystal and molecular structure of $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}[\text{C}=\text{C}(\text{Ph})-\text{C}(\text{Ph})=\text{CH}_2]-\text{Re}(\text{CO})_2\text{Cp}$. *J. Organometal. Chem.* 1977. V. 137. N 1. P. 69-78.

[15] Бирюков Б.П., Стручков Ю.Т. Связи металл-металл и ковалентные атомные радиусы переходных металлов в их π -комплексах и многоядерных карбонилах. *Успехи химии.* 1970. Т. 39. N 9. С. 1672-1686.

[16] Антонова А.Б., Коваленко С.В., Иогансон А.А., Дейхина Н.А., Корниец Е.Д., Стручков Ю.Т., Яновский А.И. Химия винилиденовых комплексов. VIII. Биядерные фенилвинилиденовые комплексы со связью Mn-Rh. Кристаллическая и молекулярная структура $(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnRh}(\mu-\text{C}=\text{CHPh})(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)(\text{CO})$. *Металлоорг. хим.* 1989. Т. 2. N 5. С. 1014-1023. [*Organomet. Chem. in the USSR* 1989. V. 2. P. 530 (Engl. Transl.)].

[17] Antonova A.B., Johansson A.A., Deykhina N.A., Ginzburg A.G., Korniyets E.D., Kovalenko S.V., Pavlenko N.I., Petrovskii P.V., Rubaylo A.I., Sukhina I.A. Chemistry of vinylidene complexes. XI. Synthesis of trinuclear MnFePt complexes by means of consecutive assembling out of mono- and dimetal vinylidene precursors. *Inorg. Chim. Acta.* 1995. V. 230. N 1-2. P. 97-104.

[18] Antonova A.B., Johansson A.A., Deykhina N.A., Pogrebnyakov D.A., Pavlenko N.I., Rubaylo A.I., Dolgushin F.M., Petrovskii P.V., Ginzburg A.G. Chemistry of vinylidene complexes. XIII. The reaction between $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu-\text{C}=\text{CHPh})(\eta^2\text{-dppm})$ and $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$: simultaneous formation of the μ_3 -vinylidene MnFePt and μ_4 -vinylidene PtFe_3 clusters. Crystal structure of $(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{MnFePt}(\mu_3-\text{C}=\text{CHPh})(\text{CO})_6[\eta^1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(=\text{O})\text{Ph}_2]$. *J. Organometal. Chem.* 1999. V. 577. N 3. P. 238-242.

[19] Antonova A.B., Johansson A.A., Deykhina N.A., Korniyets E.D., Pavlenko N.I., Burmakina G.V., Rubaylo A.I., Ginzburg A.G., Petrovskii P.V. Chemistry of vinylidene complexes. XII. Transmetalation of the vinylidene ligand in the reaction of $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu-\text{C}=\text{CHPh})(\text{dppp})$ with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Formation of new PtFe, PtFe₂ and PtFe₃ complexes. *J. Organometal. Chem.* 1996. V. 524. N 1. P. 81-85.

[20] Vasiliev A.D., Chudin O.S., Antonova A.B. μ -Carbonyl-1:2 $\kappa^2\text{C}$ -carbonyl-1 κC -(1 η^5 -cyclopentadienyl)(μ -phenylvinylidene)bis(triphenylphosphine-2 κP)rheniumplatinum(*Re—Pt*) diethyl ether hemisolvate. *Acta Crystallogr.* 2007. V. E63. P. m2272.

[21] Antonova A.B., Kovalenko S.V., Korniyets E.D., Petrovsky P.V., Gulbis G.R., Johansson A.A. Chemistry of vinylidene complexes. III. Binuclear manganese-platinum complexes with bridging phenylvinylidene ligand. *Inorg. Chim. Acta.* 1985. V. 96. N 1. P. 1-7.

[22] Vasiliev A.D., Antonova A.B., Chudin O.S. μ -Carbonyl-1:2 $\kappa^2\text{C}$ -carbonyl-1 κC -(1 η^5 -cyclopentadienyl)(μ -phenylvinylidene)-bis(triphenylphosphine-2 κP)manganese-platinum(*Mn—Pt*). *Acta Crystallogr.* 2007. V. E63. P. m2097.

[23] Dolgushin F.M., Deykhina N.A., Pogrebnyakov D.A., Antonova A.B. The binuclear μ -phenylvinylidene complex $(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\mu-\text{CO})\text{MnPt}(\mu-\text{C}=\text{CHPh})(\eta^2\text{-PhPCH}_2\text{PPh}_2)\cdot\text{Et}_2\text{O}$. *Acta Crystallogr.* 2001. V. E57. P. m541-m542.

[24] Johansson A.A., Antonova A.B., Pavlenko N.I., Rubaylo A.I. Infrared study of transformation of a terminal carbonyl ligand into a bridging one in the MnPt and MnPd μ -vinylidene complexes. *J. Mol. Struct.* 1997. V. 408-409. P. 329-332.

[25] Antonova A.B., Kovalenko S.V., Johansson A.A., Korniyets E.D., Sukhina I.A., Ginzburg A.G., Petrovskii P.V. 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 $\text{P-P} = \text{dpmm}, \text{dppe}$ or dppp at the platinum atom. *Inorg. Chim. Acta.* 1991. V. 182. N 1. P. 49-54.

[26] Valyaev D.A., Semeikin O.V., Peterleitner M.G., Borisov Y.A., Khurstalev V.N., Mazhuga A.M., Kremer E.V., Ustynyuk N.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 σ -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. *J. Organometal. Chem.* 2004. V. 689. P. 3837-3846.

[27] Malatesta L., Cariello C. Platinum (0) compounds with triarylphosphines and analogous ligands. *J. Chem. Soc.* 1958. V. 6. P. 2323-2328.

Chemistry of Vinylidene Complexes. XVII. The First μ -vinylidene Complex with the Re-Pt Bond: Synthesis, Spectroscopic Study and Structure of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{PPh}_3)_2$

Oleg S. Chudin^a, Alla B. Antonova^a, Nina I. Pavlenko^a,
William A. Sokolenko^a, Anatoly I. Rubaylo^{a,b},
Alexander D. Vasiliev^c and Oleg V. Semeikin^d

^a Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
42 K. Marx st., Krasnoyarsk, 660049, Russia

^b Siberian Federal University,

79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia

^c Institute of Physics, SB RAS,

Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia

^d A.N. Nesmeyanov Institute of Organo-Element Compounds,
Russian Academy of Sciences,
Vavilov st., 28, Moscow, 117813, Russia

The interaction between $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$ (**1**) and $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ afforded the μ -vinylidene complex $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ (**2**). The IR and ¹H, ¹³C and ³¹P NMR spectra of complex **2** were studied. Crystal and molecular structure of complex **2** has been determined by an X-ray single crystal analysis. The bond distances and angles are Re—Pt 2.7360(3), Re—C1 2.083(5), Pt—C1 2.008(4), C1=C2 1.351(6) Å; Pt—C1—C2 133.5(4), Re—C1—C2 141.6(4)°. The influence of the nature of the M = Re, Mn atoms on structural and spectroscopic characteristics of complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MPt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ has been considered.

Keywords: Vinylidene complexes; Heterometallic complexes; Manganese; Rhenium; Platinum; IR and NMR spectroscopy; Crystal structure.