

Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2 (2017 10) 239-249

~ ~ ~

УДК 547.1'13: 546.725: 542.06

## Phenylvinylidene Clusters Containing ReFePt Metal Cores and Chelate Diphosphine Ligands at the Platinum Atom

**Victor V. Verpekin<sup>\*a</sup>, Alexander A. Kondrasenko<sup>a</sup>,  
Ruslan O. Ergaev<sup>b</sup>, Oleg S. Chudin<sup>a</sup>,  
Nina I. Pavlenko<sup>a</sup> and Anatoly I. Rubaylo<sup>a,b</sup>**

*<sup>a</sup>Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS  
FRC "Krasnoyarsk Science Center SB RAS"  
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

*<sup>b</sup>Siberian Federal University*

*79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia*

Received 21.02.2017, received in revised form 08.04.2017, accepted 31.05.2017

---

*Two different synthetic methods were applied to obtain heteronuclear phenylvinylidene clusters  $CpReFePt(\mu_3-C=CHPh)(CO)_5(P-P)$  ( $P-P$  – bis(diphenylphosphino)ethane (1), bis(diphenylphosphino)propane (2)). The compounds were studied by IR and NMR spectroscopy. Their molecular structures were proposed based on IR, NMR spectroscopic data.*

*Keywords: rhenium, platinum, iron, cluster, vinylidene, heterometallic complexes, vinylidene complexes.*

*DOI: 10.17516/1998-2836-0021.*

---

© Siberian Federal University. All rights reserved

\* Corresponding author E-mail address: [vvv@sany-ok.ru](mailto:vvv@sany-ok.ru)

## **Фенилвинилиденовые кластеры с остовом ReFePt, содержащие хелатные дифосфиновые лиганды при атоме платины**

**В.В. Верпекин<sup>а</sup>, А.А. Кондрасенко<sup>а</sup>, Р. О. Ергаев<sup>б</sup>,  
О.С. Чудин<sup>а</sup>, Н.И. Павленко<sup>а</sup>, А.И. Рубайло<sup>а,б</sup>**  
*<sup>а</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН  
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»  
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24  
<sup>б</sup>Сибирский федеральный университет  
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

---

*Двумя различными способами синтезированы гетеротрехъядерные фенилвинилиденовые кластеры типа  $CpReFePt(\mu_3-C=CHPh)(CO)_5(P-P)$  (где P-P – бис(дифенилфосфино)этан (1) или бис(дифенилфосфино)пропан (2)). Полученные соединения изучены методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. На основе спектроскопических данных предложено строение кластеров.*

*Ключевые слова: рений, платина, железо, кластеры, винилиден, гетерометаллические комплексы, винилиденовые комплексы.*

---

### **Введение**

Исследования структуры, физико-химических свойств и закономерностей образования полиметаллических соединений с различными органическими лигандами вносят вклад в фундаментальные разделы современной химии, такие как теория строения и реакционной способности, теория процессов каталитического синтеза [1–6]. Наибольший интерес вызывают исследования гетерометаллических кластеров и комплексов, в которых непердельные карбеновые лиганды координированы с несколькими атомами металлов [7–9].

Для получения кластерных гетерометаллических соединений используют в основном превращения органических молекул и лигандов на заранее сформированном металлическом центре в жестких условиях [10]. Однако такие методы индивидуальны для каждого случая, что не позволяет прогнозировать состав и строение конечного продукта.

Наиболее эффективный подход к получению гетерометаллических кластеров основан на способности моно- и биядерных гетерометаллических комплексов, содержащих непердельные углеводородные лиганды, селективно присоединять координационно- и электронно-ненасыщенные металлосодержащие фрагменты [11–16]. Данный подход успешно реализован нами для синтеза би- и трехъядерных гетерометаллических винилиденовых комплексов и кластеров [14, 17–19].

Несмотря на многообразие гетерометаллических  $\mu_3$ -винилиденовых кластеров в настоящее время известно лишь небольшое число таких соединений, содержащих атом рения. Первый  $\mu_3$ -винилиденовый кластер, содержащий атом рения  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)$  (3), был получен относительно недавно, в 2009 г. [20], позже синтезированы и охарактеризованы кластер  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]_2$  (4) и кластеры, содержащие металлический остов  $\text{ReFePd}$  и хелатные дифосфиновые лиганды при атоме палладия,  $\text{CpReFePd}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{P-P})$  ( $\text{P-P} = \text{dppe}$  (5),  $\text{dppr}$  (6)) [21, 22]. Поэтому поиск новых путей синтеза, изучение закономерностей образования и свойств гетерометаллических винилиденовых комплексов рения является актуальным. В этой связи нами изучена возможность синтеза и свойства  $\mu_3$ -винилиденовых кластеров с остовом  $\text{ReFePt}$  и хелатными дифосфиновыми лигандами у атома платины.

### Экспериментальная часть

Все операции по синтезу и выделению комплексов проводили в атмосфере аргона. Растворители (бензол, диэтиловый эфир, петролейный эфир, тетрагидрофуран, хлористый метилен) предварительно очищали от примесей, следов воды и кислорода путем перегонки над соответствующими осушителями. Комплексы  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}(\mu\text{-C=CHPh})\text{Pt}(\text{P-P})$  ( $\text{P-P} = \text{dppe}$  (7);  $\text{dppr}$  (8)) и  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)$  (3) синтезированы по методикам [20, 23]. В экспериментах использованы 1,2-бис(дифенилфосфино)этан (Merck), 1,3-бис(дифенилфосфино)пропан (Acros). Нонакарбонил дижелеза получали по методике [24].

Спектры ИК измеряли на ИК-Фурье-спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$  регистрировали на Фурье-спектрометре ЯМР AVANCE III 600 (Bruker, Германия). Химические сдвиги в спектрах были определены относительно остаточных протонов дейтерированных растворителей и приведены в миллионных долях (м.д.). Константы спин-спиновых взаимодействий указаны в герцах (Гц).

Кластеры  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppe})$  (1) и  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppr})$  (2) синтезированы по следующим методикам:

Синтез  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppe})$  (1)

**Метод 1.** К раствору 0,079 г (0,079 ммоль)  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}(\mu\text{-C=CHPh})\text{Pt}(\text{dppe})$  (7) в 10 мл бензола при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона добавляли 0,121 г (0,33 ммоль)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ . Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч, фильтровали через канюль, затем упаривали в вакууме. Остаток растворяли в бензоле и наносили на колонку  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5×2 см). Колонку элюировали смесью гексан-бензол (7:3) и бензолом. В первой темно-красной зоне после удаления растворителей, содержалось 0,048 г (53 %)  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppe})$  (1). Из второй желтой зоны выделили 0,032 г (40 %) исходного комплекса  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}(\mu\text{-C=CHPh})\text{Pt}(\text{dppe})$  (7).

**Метод 2.** К раствору 0,061 г (0,059 ммоль)  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)$  (3) в 10 мл бензола в инертной атмосфере добавляли 0,028 г (0,070 ммоль)  $\text{dppe}$ . Реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч, затем концентрировали при пониженном давлении до 1 мл и разбавили 10 мл гексана, образовался ярко-красный осадок. С выпавшего осадка декантировали маточный раствор, осадок промывали гексаном 3×2 мл и высушивали в вакууме. Получили 0,059 г (87 %) комплекса  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppe})$  (1), идентифицированного по ИК-спектрам.

ИК-спектр ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1996, 1928, 1906, 1842 ( $\nu(\text{CO})$ ); (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1994, 1926, 1902, 1843 ( $\nu(\text{CO})$ ).

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соотношение сигналов циклопентаденильного лиганда двух изомеров составляет 3:1.

1 изомер:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$ : 31,9 (дд,  $-\text{CH}_2-$ ,  $J_{\text{CP}} = 36$ ,  $J_{\text{CP}} = 12$ ); 33,2 (дд,  $-\text{CH}_2-$ ,  $J_{\text{CP}} = 20$ ,  $J_{\text{CP}} = 19$ ); 90,1 (с,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 96,6 (д,  $^3J_{\text{CP}} = 29$ ,  $\text{C}^1 = \underline{\text{C}}^2\text{HPh}$ ); 125 – 137 (-Ph); 144,4 ( $\text{C}_{\text{кп}} = \text{C}^2\text{HC}_6\text{H}_5$ ); 209,3 (с,  $\text{Re}-\underline{\text{CO}}$ ); 211,6 (с,  $\text{Re}-\underline{\text{CO}}$ ); 263,9 ( $\mu-\text{C}^1$ ,  $J_{\text{CP}} = 4$ ).

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$ : 2,46 (м, H,  $-\text{CH}_2-$ ); 1,85 (м, H,  $-\text{CH}_2-$ ); 2,32 (м, H,  $-\text{CH}_2-$ ); 1,94 (м, H,  $-\text{CH}_2-$ ); 5,13 (с, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 7,01 (д, H,  $J_{\text{PtP}} = 29$ ;  $^4J_{\text{HP1}} = 7,7$ ,  $^4J_{\text{HP2}} = 11,67$ ,  $=\text{C}^2\text{HPh}$ ); 6,2 – 7,8 (25H, -Ph).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$ : 52,56 ( $\text{P}_1$ ,  $J_{\text{PP}} = 7,08$ ,  $J_{\text{PtP}} = 3300$ ); 52,00 ( $\text{P}_2$ ,  $J_{\text{PP}} = 7,08$ ,  $J_{\text{PtP}} = 3600$ ).

2 изомер:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$ : 32,5 (м,  $-\text{CH}_2-$ ); 29,8 (м,  $-\text{CH}_2-$ ); 89,4 (с,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 96,3 (д,  $^3J_{\text{CP}} = 28$ ,  $\text{C}^1 = \underline{\text{C}}^2\text{HPh}$ ); 125 – 137 (-Ph); 142,2 ( $\text{C}_{\text{кп}} = \text{C}^2\text{HC}_6\text{H}_5$ ); 207,4 (с,  $\text{Re}-\underline{\text{CO}}$ ); 209,1 (с,  $\text{Re}-\underline{\text{CO}}$ ); 255,1 ( $\mu-\text{C}^1$ ).

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$ : 2,68 (м, H,  $-\text{CH}_2-$ ); 2,60 (м, H,  $-\text{CH}_2-$ ); 2,53 (м, H,  $-\text{CH}_2-$ ); 2,45 (м, H,  $-\text{CH}_2-$ ); 5,37 (с, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 6,2 – 7,8 (25H, -Ph); 7,11 (д, H,  $^4J_{\text{HP1}} = 7,7$ ,  $=\text{C}^2\text{HPh}$ );

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$ : 48,76 ( $\text{P}_1$ ,  $J_{\text{PP}} = 11,6$ ,  $J_{\text{PtP}} = 3300$ ); 49,9 ( $\text{P}_2$ ,  $J_{\text{PP}} = 11,6$ ,  $J_{\text{PtP}} = 3500$ ).

Синтез  $\text{CpReFePt}(\mu_3-\text{C}=\text{CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppp})$  (**2**)

**Метод 1.** К раствору 0,162 г (0,159 ммоль)  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}(\mu-\text{C}=\text{CHPh})\text{Pt}(\text{dppp})$  (**8**) в 10 мл бензола в инертной атмосфере добавляли 0,236 г (0,648 ммоль)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ . Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч, фильтровали через канюль, а затем упаривали на водоструйном насосе. Остаток растворяли в бензоле и наносили на колонку  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5×2 см). Колонку элюировали смесью гексан-бензол (6:4) и бензолом. В первой темно-красной зоне, после удаления растворителей, содержалось 0,057 г (31 %)  $\text{CpReFePt}(\mu_3-\text{C}=\text{CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppp})$  (**2**). Из второй желтой зоны выделили 0,075 г (46 %) исходного комплекса  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}(\mu-\text{C}=\text{CHPh})\text{Pt}(\text{dppp})$  (**8**).

**Метод 2.** К раствору 0,053 г (0,051 ммоль)  $\text{CpReFePt}(\mu_3-\text{C}=\text{CHPh})(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)$  (**3**) в 10 мл бензола в инертной атмосфере добавляли 0,025 г (0,06 ммоль)  $\text{dppp}$ . Реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч, затем концентрировали при пониженном давлении до 1 мл и разбавляли 10 мл гексана, образовался ярко-красный осадок. С выпавшего осадка декантировали маточный раствор, осадок промывали гексаном 3×2 мл и высушивали в вакууме. Получили 0,049 г (83 %) комплекса  $\text{CpReFePt}(\mu_3-\text{C}=\text{CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppp})$  (**2**), идентифицированного по ИК-спектрам.

ИК-спектр (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1996, 1928, 1905, 1845 ( $\nu(\text{CO})$ ).

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соотношение сигналов циклопентаденильного лиганда двух изомеров составляет 1:1.

1 изомер:

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$ : 1,55 – 1,85 (м, 6H,  $-(\text{CH}_2)_3-$ ); 4,95 (с, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 7,00 (дд, H,  $J_{\text{CP}} = 10,6$ ,  $J_{\text{CP}} = 8,6$ ,  $J_{\text{PtH}} = 51$ ,  $=\text{C}^2\text{HPh}$ ); 6,7 – 7,69 (25H, -Ph).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$ : 1,52 ( $\text{P}_1$ ,  $J_{\text{PP}} = 34,7$ ,  $J_{\text{PtP}} = 3231$ ); -0,77 ( $\text{P}_2$ ,  $J_{\text{PP}} = 34,7$ ,  $J_{\text{PtP}} = 3488$ ).

2 изомер:

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$ : 5,35 (с, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 7,11 (д, H,  $J_{\text{CP}} = 4$ ,  $=\text{C}^2\text{HPh}$ ); 6,7 – 7,69 (25H, -Ph).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$ : -0,43 ( $\text{P}_1$ ,  $J_{\text{PP}} = 35,6$ ,  $J_{\text{PtP}} = 3449$ ); -1,54 ( $\text{P}_2$ ,  $J_{\text{PP}} = 35,6$ ,  $J_{\text{PtP}} = 3125$ ).

### Результаты и обсуждение

Ранее на основе реакций биядерных комплексов  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{Pt}(\text{L})(\text{L}')$  ( $\text{L} = \text{L}' = \text{PPh}_3$ ,  $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$ ,  $\text{P}(\text{OEt})_3$ ;  $\text{L} = \text{PPh}_3$ ,  $\text{L}' = \text{CO}$ ) с  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  в нашей группе была синтезирована серия трехъядерных  $\mu_3$ -винилиденовых кластеров  $\text{CpMnFePt}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_6(\text{L})$ , содержащих только терминальные фосфорсодержащие и карбонильные лиганды при атоме платины [25, 26]. Однако реакции биядерных винилиденовых  $\text{MnPt}$  комплексов, содержащих хелатные дифосфиновые лиганды с нонакарбонилем дижелеза приводили к отщеплению циклопентаденилатрикарбонил марганца и образованию продуктов переметаллирования исходных соединений (рис. 1) [27].

Только при реакции комплекса  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{Pt}(\text{dppm})$  с  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  среди продуктов реакции был получен  $\mu_3$ -винилиденовый кластер  $\text{CpMnFePt}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_5(\mu\text{-dppm})$  (**9**) с выходом 46 %, в котором  $\text{dppm}$  лиганд образовывал мостик между железо- и платинасодержащими фрагментами (рис. 1) [28]. Для ренийсодержащих комплексов  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{Pd}(\text{dpppe})$  и  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{Pd}(\text{dppp})$  было показано, что их взаимодействие с  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  приводит к образованию трехъядерных  $\mu_3$ -винилиденовых кластеров  $\text{CpReFePd}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{dpppe})$  (**5**) и  $\text{CpReFePd}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{dppp})$  (**6**), однако в реакционной смеси образуются и другие продукты за счет взаимодействия образовавшихся кластеров **5** и **6** с  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  [21].

Для установления возможности получения гетерометаллических трехъядерных  $\mu_3$ -винилиденовых кластеров, содержащих при атоме платины хелатные дифосфиновые

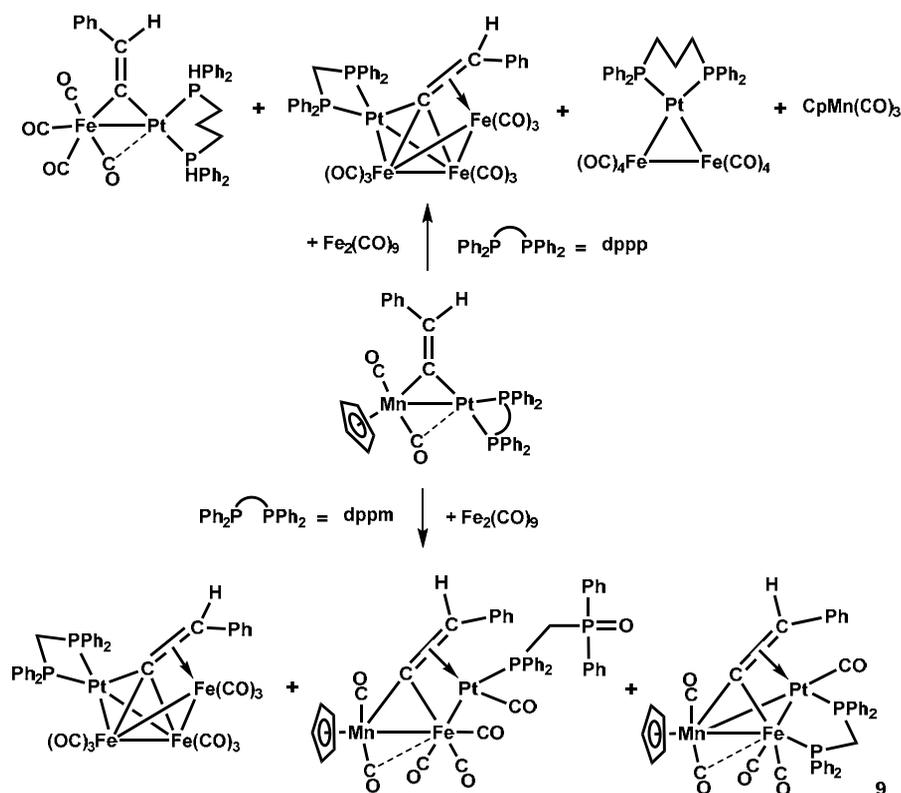


Рис. 1

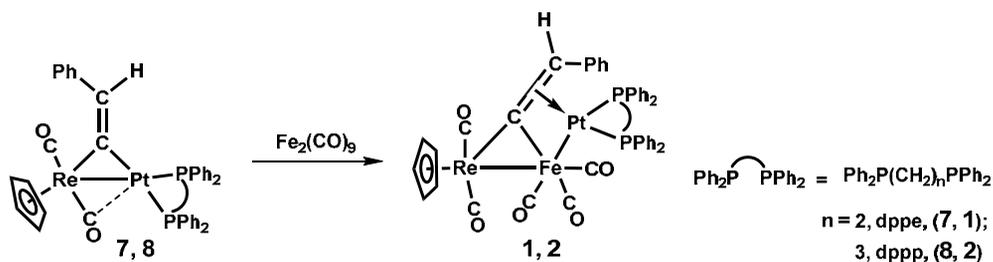


Рис. 2

лиганды путем присоединения третьего металлосодержащего фрагмента к биядерным  $\mu$ -винилиденовым комплексам, нами были изучены реакции биядерных RePt комплексов  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{Pt}(\text{dppe})$  (**7**) и  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{Pt}(\text{dppp})$  (**8**) с нонакарбонилем дижелеза. Показано, что при взаимодействии комплексов **7** и **8** с  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  в бензоле при комнатной температуре получают новые триметаллические кластеры  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_5(\text{P-P})$  ( $\text{P-P} = \text{dppe}$  (**1**);  $\text{dppp}$  (**2**)) с выходами 53 и 41 % (рис. 2).

Полученные соединения представляют собой темно-красные мелкокристаллические вещества, устойчивые в инертной атмосфере, растворимые в бензоле и хлористом метиле.

Реакция комплексов **7** и **8** с  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  напоминает аналогичную реакцию RePd комплексов  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{Pd}(\text{dppe})$  и  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{Pd}(\text{dppp})$ , однако ReFePt кластеры **1** и **2** в отличие от **5** и **6** [21] не реагируют с  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , и происходит селективное образование только трехъядерных кластеров, побочных продуктов при этом не наблюдается. Кластеры **1** и **2** по реакциям RePt биядерных комплексов с  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  образуются селективно, но их выход не удается увеличить при использовании больших избытков нонакарбонила дижелеза и увеличении времени реакции. Поэтому для увеличения выходов  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppe})$  (**1**) и  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppp})$  (**2**) нами был опробован другой подход.

Ранее для трехъядерного кластера типа  $\text{CpMnFePt}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_6[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]$  была показана возможность замещения карбонильного лиганда при атоме платины на триизопропилфосфитный лиганд с образованием пентакарбонильного кластера  $\text{CpMnFePt}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_5[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]_2$  [25]. Однако возможность замещения как фосфинового, так и карбонильного лигандов при платине в  $\text{CpMnFePt}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_6[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]$  не была исследована. Известно, что замещение терминальных трифенилфосфиновых лигандов на дифосфины в комплексах  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) протекает легко и приводит к образованию биядерных  $\mu$ -винилиденовых комплексов, содержащих хелатные дифосфиновые лиганды при атоме платины, с количественными выходами [23, 29, 30]. Поэтому нами были изучены реакции  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2$  (**3**) с дифосфинами ( $\text{dppe}$  и  $\text{dppp}$ ). Проведенные эксперименты показали, что при взаимодействии кластера **3** с дифосфином происходит замещение как карбонильного, так и трифенилфосфинового лигандов при атоме платины исходного кластера на хелатный дифосфиновый лиганд. При этом выходы соединений **1** и **2** значительно увеличиваются (87 и 83 % соответственно) по сравнению с выходами кластеров, полученных по реакции биядерных комплексов **7** и **8** с  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , (рис. 3).

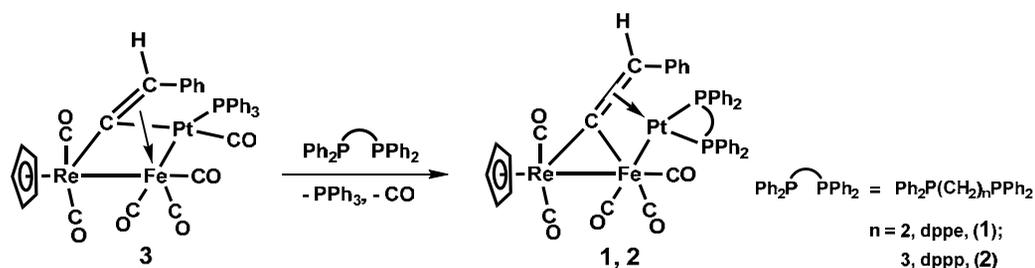


Рис. 3

Таблица. Данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  и  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , ppm, [ $J$ , Hz]) кластеров  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C}^1=\text{C}^2\text{HPh})(\text{CO})_5(\text{dppe})$  (1),  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C}^1=\text{C}^2\text{HPh})(\text{CO})_5(\text{dppp})$  (2),  $\text{CpMnFePt}(\mu_3\text{-C}^1=\text{C}^2\text{HPh})(\text{CO})_5(\mu\text{-dppm})$  (9) и комплексов  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}(\mu\text{-C}^1=\text{C}^2\text{HPh})\text{Pt}(\text{dppe})$  (7),  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}(\mu\text{-C}^1=\text{C}^2\text{HPh})\text{Pt}(\text{dppp})$  (8)

Комплекс	ЯМР						
	$^{13}\text{C}$			$^1\text{H}$		$^{31}\text{P}$	
	$\text{C}^1$	$\text{C}^2$	$\text{C}_5\text{H}_5$	$=\text{C}^2\text{HPh}$	$\text{C}_5\text{H}_5$	$\text{P}^1$	$\text{P}^2$
<b>1</b>	263,9 д $^2J_{\text{CP}} = 4$ $^*255,1$ с	96,6 д $^2J_{\text{CP}} = 29$ $^*96,3$ д $^2J_{\text{CP}} = 28$	90,1 с $^*89,4$ с	7,01 д $^3J_{\text{PH}} = 29$ $^4J_{\text{HP1}} = 7,7$ $^4J_{\text{HP12}} = 11,67$ $^*7,11$ д $^4J_{\text{HP1}} = 7,7$	5,13 с $^*5,37$ с	52,56 д $J_{\text{PIP}} = 3300$ $^2J_{\text{PP}} = 7,08$ $^*48,76$ д $J_{\text{PIP}} = 3300$ $^2J_{\text{PP}} = 11,6$	52,00 д $J_{\text{PIP}} = 3600$ $^2J_{\text{PP}} = 7,08$ $^*49,90$ д $J_{\text{PIP}} = 3500$ $^2J_{\text{PP}} = 11,6$
<b>2</b>	-	-	-	7,00 дд $^3J_{\text{PH}} = 51$ $^4J_{\text{HP1}} = 8,6$ $^4J_{\text{HP12}} = 10,6$ $^*7,11$ д $^4J_{\text{HP1}} = 4,0$	5,95 с $^*5,35$ с	1,52 д $^2J_{\text{PP}} = 34,7$ $J_{\text{PIP}} = 3231$ $^*-0,43$ д $^2J_{\text{PP}} = 35,6$ $J_{\text{PIP}} = 3449$	-0,77 д $^2J_{\text{PP}} = 34,7$ $J_{\text{PIP}} = 3488$ $^*-1,54$ д $^2J_{\text{PP}} = 35,6$ $J_{\text{PIP}} = 3125$
<b>7</b>	234,57 дд $J_{\text{PIC1}} =$ $= 764,05$ $^2J_{\text{C1P}} = 66,46$	138,34 дд $^2J_{\text{PIC2}} = 101,4$ $^3J_{\text{C2P}} = 2,91$	86,31 с	8,02 дд $^3J_{\text{PH}} = 20,83$ $^4J_{\text{PH}} = 13,14,$ $^4J_{\text{PH}} = 14,29$	5,09 с	49,20 д $^2J_{\text{PP}} = 36,34$ $J_{\text{PIP}} = 4267$	51,89 д $^2J_{\text{PP}} = 36,34$ $J_{\text{PIP}} = 2493$
<b>8</b>	233,41 дд $J_{\text{PIC1}} = 813,79$ $^2J_{\text{C1P}} = 65,55;$ 2,59	137,61 т $^2J_{\text{PIC2}} =$ $= 104,99$	85,61с	7,17 дд $^3J_{\text{PH}} = 17,66$ $^4J_{\text{PH}} = 13,19$ $^4J_{\text{PH}} = 15,42$	4,82 с	14,77 д $^2J_{\text{PP}} = 6,24$ $J_{\text{PIP}} = 4285$	9,90 д $^2J_{\text{PP}} = 6,24$ $J_{\text{PIP}} = 2312$
<b>9</b>	311,70 с $J_{\text{PIC1}} = 68,5$	94,17 д $^2J_{\text{PIC2}} = 169,6$ $^3J_{\text{PC2}} = 3,4$	88,25 с $^*88,46$ с	7,01 д $^3J_{\text{PH}} = 55,1$ $^4J_{\text{PH}} = 3,0$ $^*6,23$ с $^3J_{\text{PH}} = 54,3$ $^4J_{\text{PH}} = 3,0$	4,49 с $^*4,80$ с	17,84 д $J_{\text{PIP}} = 3439$ $^2J_{\text{PP}} = 31$ $^*12,89$ д $J_{\text{PIP}} = 3346$ $^2J_{\text{PP}} = 29$	65,96 д $J_{\text{PIP}} = 96$ $^2J_{\text{PP}} = 31$ $^*68,74$ д $J_{\text{PIP}} = 58$ $^2J_{\text{PP}} = 29$

Примечание \* – химические сдвиги изомеров кластеров.

Полученные соединения изучены методами ИК-, ЯМР-спектроскопии. В таблице приведены основные данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  и  $^{13}\text{C}$  кластеров **1** и **2**.

Из данных ЯМР-спектров полученных соединений (таблица) видно, что кластеры **1** и **2** в растворах находятся в виде смеси двух изомеров. На основе измерения соотношений инте-

гральных интенсивностей сигналов атомов фосфора в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  и сигналов циклопентадиенильных лигандов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  кластеров установлено, что соотношение изомеров составляет 3:1 и 1:1 для кластеров **1** и **2** соответственно.

О наличии в полученных кластерах мостикового  $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1$ -координированного винилиденового лиганда однозначно свидетельствуют данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , в которых сигналы винилиденового и циклопентадиенильного лигандов находятся в областях  $\delta$  типичных для  $\mu_3$ -винилиденовых трехъядерных кластеров (табл. 1) [11, 26]. Однако в ЯМР-спектрах синтезированных кластеров **1** и **2** обнаружены некоторые особенности, которые дают возможность лучше понять их строение.

Так, например, при переходе от исходного биядерного комплекса  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}(\mu\text{-C=CHPh})\text{Pt}(\text{dppe})$  (**7**) к соответствующему кластеру  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppe})$  (**1**) в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  наблюдается не только смещение химических сдвигов атомов  $\text{C}^1$  и  $\text{C}^2$  винилиденового лиганда, но также изменение величины их констант  $J_{\text{CP}}$  (таблица). В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  кластера **1** константа спин-спинового взаимодействия у атома  $\text{C}^2$  в несколько раз больше, чем у атома  $\text{C}^1$ , в исходном комплексе **7** с мостиковым  $\mu_2$ -винилиденовым лигандом, и наоборот, константа  $^2J_{\text{CP}}$  атома  $\text{C}^1$  в несколько раз больше константы  $^3J_{\text{CP}}$  атома  $\text{C}^2$  (таблица). Такое изменение значений констант  $J_{\text{CP}}$  атомов  $\text{C}^1$  и  $\text{C}^2$  свидетельствует о  $\pi$ -координации винилиденового лиганда с атомом платины в **1**. Ранее подобное изменение констант  $J_{\text{CP}}$  наблюдалось при переходе от биядерного  $\text{RePd}$  комплекса к  $\text{ReFePd}$  трехъядерному кластеру **5**, в котором согласно рентгеноструктурным данным винилиденовый лиганд образует  $\sigma$ -связи с атомами рения и железа и  $\pi$ -связь с атомом палладия [21].

В исходных биядерных комплексах **7** и **8** атомы фосфора дифосфиновых лигандов неэквивалентны и находятся в разных положениях относительно  $\mu$ -винилиденового лиганда [23, 30]. Эта неэквивалентность отражается в их спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$ . Так, сигнал в слабом поле, имеющий большую величину константы  $J_{\text{Pb}}$ , был отнесен к атому  $\text{P}^1$ , находящемуся в *цис*-положении к винилиденовому лиганду, а сигнал в сильном поле со значительно меньшей константой  $J_{\text{Pr}}$  – к атому  $\text{P}^2$  в *транс*-положении к винилидену. В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  трехъядерного кластера  $\text{CpMnFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\mu\text{-dppm})$  (**9**) найдено, что разница между химическими сдвигами ядер  $\text{P}^1$  и  $\text{P}^2$  лиганда *dppm* составляла 50 м.д., а константа  $J_{\text{Pr}}$  атома фосфора, координированного с железным фрагментом, была в 60 раз меньше константы  $J_{\text{Pr}}$  атома фосфора, координированного с платиной (таблица) [28]. Эти данные свидетельствуют о том, что в **9** один фосфор лиганда *dppm* координирован с атомам платины, а другой – с атомом железа. Подобные сдвиги атомов фосфора и константы  $J_{\text{Pr}}$  обнаружены и для других соединений, в которых хелатные дифосфины связывают атомы железа и платины [31, 32]. В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  кластеров **1** и **2** также наблюдаются неэквивалентные сигналы ядер фосфора (таблица), что свидетельствует о том, что оба атома фосфора дифосфинового лиганда связаны с платиновым фрагментом.

Таким образом, показано, что кластеры  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppe})$  (**1**) и  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppp})$  (**2**) могут быть синтезированы с помощью двух разных подходов. Первый метод основан на металлировании биядерных винилиденовых комплексов **7** и **8**, в ходе которого происходит координация фрагмента  $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$  по связи  $\text{C}=\text{C}$  винилиденового лиганда исходного комплекса, при этом образуется триметаллический остов  $\text{ReFePt}$ , а винилиденовый лиганд приобретает мостиковую  $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1$ -конфигурацию. Второй метод состоит в

модификации лигандного окружения известного ReFePt кластера **3**, при этом идет замещение карбонильного и трифенилфосфинового лигандов в платинасодержащем фрагменте исходного кластера на хелатный дифосфиновый лиганд, конфигурация металлоостова не изменяется. На основании анализа данных спектров ИК и ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  и  $^{13}\text{C}$  и сравнения их с данными ранее синтезированных би- и трехъядерных соединений предложено строение трехъядерных кластеров **1** и **2**. Установлено, что винилиденный лиганд в этих соединениях координирован с тремя атомами металлов, образуя  $\sigma$ -связи с атомами рения и железа и  $\pi$ -связь с атомом платины; оба атома фосфора дифосфиновых лигандов связаны с платиновым фрагментом.

*Работа выполнена в рамках комплексной программы фундаментальных исследований Сибирского отделения РАН № II.2 «Интеграция и развитие», проект № II.2П.V44-13 «Синтез и исследование свойств гетерометаллических трехъядерных винилиденных кластеров – перспективных предшественников гетерометаллических материалов и новых химических веществ».*

#### Список литературы

1. Sculfort S., Braunstein P. Intramolecular d10-d10 interactions in heterometallic clusters of the transition metals. *Chem. Soc. Rev.* 2011. Vol. 40(5). P. 2741–2760.
2. Adams R.D. Metal segregation in bimetallic clusters and its possible role in synergism and bifunctional catalysis. *J. Organomet Chem.* 2000. Vol. 600 (1–2). P. 1–6.
3. Xiao J., Puddephatt R.J. Pt-Re clusters and bimetallic catalysts. *Coord. Chem. Rev.* 1995. Vol. 143. P. 457–500.
4. Ungva F. Application of transition metals in hydroformylation. Annual survey covering the year 2000. *Coord. Chem. Rev.* 2001. Vol. 218. P. 1–41.
5. Thomas J.M. et al. High-performance nanocatalysts for single-step hydrogenations. *Acc. Chem. Res.* 2003. Vol. 36, № 1. P. 20–30.
6. Werner H. Vinylidenerhodium complexes as promising tools for C-C coupling reactions *Coord. Chem. Rev.* 2004. Vol. 248, № 15–16. P. 1693–1702.
7. Ritleng V., Chetcuti M.J. Hydrocarbyl ligand transformations on heterobimetallic complexes. *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107(3). P. 797–858.
8. Wheatley N., Kalck P. Structure and reactivity of early-late heterobimetallic complexes. *Chem. Rev.* 1999. Vol. 99(1). P. 3379–3419.
9. Adams R.D., Captain B. Hydrogen activation by unsaturated mixed-metal cluster complexes: new directions. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2008. Vol. 47, № 2. P. 252–257.
10. Able E.W., Stone F.G.A., Wilkinson G. *Comprehensive Organometallic Chemistry: Heteronuclear metal-metal bonds*. Vol. 10. Under ed. Adams R.D. Pergamon, 1995. 423 p.
11. Bruce M.I. Organometallic chemistry of vinylidene and related unsaturated carbenes. *Chem. Rev.* 1991. Vol. 91(2). P. 197–257.
12. Zhang L. et al. Remarkable Reactions of Cationic Carbyne Complexes of Manganese and Rhenium with the Carbonylrhodium Anion  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^-$ . A Novel Route to Heteropolymetallic Bridging Carbyne Complexes with  $\mu$ - and  $\mu_3$ -Carbyne Ligands. *Organometallics*. 2003. Vol. 22(5). P. 4369–4371.

13. Werner H. et al. The Rhodium Compounds  $C_5H_5Rh(=C=CHR)P^iPr_3$  as Building Blocks for the Synthesis of Heterometallic Di- and Trinuclear Vinylidene-Bridged Complexes. *Chem. Ber.* 1988. Vol. 121. P. 1565–1573.
14. Berenguer J.R., Lalinde E., Teresa Moreno M. An overview of the chemistry of homo and heteropolynuclear platinum complexes containing bridging acetylide ( $\mu-C\equiv CR$ ) ligands. *Coord. Chem. Rev.* 2010. Vol. 254(7–8). P. 832–875.
15. Stone F.G.A. Zero-valent platinum complexes and their role in the synthesis of di-, tri-, and tetra-nuclear metal compounds. *Inorg. Chim. Acta.* 1981. Vol. 50. P. 33–42.
16. Bruce M.I. Transition Metal Complexes Containing Allenylidene, Cumulenylidene, and Related Ligands. *Chem. Rev.* 1998. Vol. 98(8). P. 2797–2858.
17. Werner H. et al. Ambidentate Behavior of Mononuclear Vinylidenerhodium Complexes – Novel C-C Coupling of a Methyl to a Vinylidene Group. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1984. Vol. 23. P. 431–432.
18. Kolobova N.E. et al. Reactions of manganese  $\pi$ -acetylenic,  $\eta$ -vinylidenic, and  $\eta$ -allenylidenic complexes with  $Fe_2(CO)_9$  crystal and molecular structure of  $Cp(CO)_2Mn(\mu_2-C=CHCOOCH_3)Fe(CO)_4$ . *J. Organomet. Chem.* 1982. Vol. 228. P. 265–272.
19. Werner H. et al. Synthese und Kristallstruktur von Heterometall-zweikernkomplexen mit Vinyliden-brückenliganden. *J. Organomet. Chem.* 1985. Vol. 289. P. C5–C12.
20. Antonova A.B. et al. Chemistry of vinylidene complexes. XVIII. Synthesis and molecular structure of the novel trinuclear  $\mu_3$ -vinylidene complex  $CpReFePt(\mu_3-C=CHPh)(CO)_6(PPh_3)$ . *J. Organomet. Chem.* 2009. Vol. 694(1). P. 127–130.
21. Verpekin V.V. et al. Chemistry of vinylidene complexes. XXIII. Binuclear rhenium–palladium vinylidene bridged complexes, their reactions with diiron nonacarbonyl. *J. Organomet. Chem.* 2014. Vol. 770. P. 42–50.
22. Верпекин В.В., Чудин О.С., Пирязев Д.А., Рубайло А.И., Громилов С.А., Семейкин О.В. Новый трехъядерный  $\mu_3$ -винилиденовый кластер  $CpReFePt(\mu_3-C=CHPh)(CO)_5[P(OPr^i)_3]_2$ . *Журнал структурной химии.* 2015. Vol. 44. P. 823–825.
23. Antonova A.B. et al. Chemistry of vinylidene complexes. XXI. Synthesis, spectroscopic and structural study of the RePt and MnPt  $\mu$ -vinylidene complexes. *Inorg. Chim. Acta.* 2013. Vol. 394. P. 328–336.
24. Braye E.H. et al. Diiron Enneacarbonyl. John Wiley & Sons, Inc. P. 178–181.
25. Antonova A.B. et al. Chemistry of vinylidene complexes XI. Synthesis of trinuclear MnFePt complexes by means of consecutive assembly out of mono- and dimetal vinylidene precursors. *Inorganica Chim. Acta.* 1995. Vol. 230. P. 97–104.
26. Antonova A.B. Use of the  $Mn=C=C$  system in organometallic and organic synthesis *Coord. Chem. Rev.* 2007. Vol. 251(11–12). P. 1521–1560.
27. Antonova A.B. et al. Chemistry of vinylidene complexes XII. Transmetalation of the  $\eta^5$ -vinylidene ligand in the reaction of  $Cp(CO)_2MnPt(\mu-C=CHPh)(dppp)$  with  $Fe_2(CO)_9$ . Formation of new Pt,  $PtFe_2$  and  $PtFe_3$  complexes. *J. Organomet. Chem.* 1996. Vol. 524. P. 81–85.
28. Antonova A.B. et al. Chemistry of vinylidene complexes. XIII. The reaction between  $Cp(CO)_2MnPt(\mu-C=CHPh)(\eta^2-dppm)$  and  $Fe_2(CO)_9$ : simultaneous formation of the  $\mu_3$ -vinylidene MnFePt and  $\mu_4$ -vinylidene  $PtFe_3$  clusters. Crystal structure of  $(\eta^5-C_5H_5)MnFePt(\mu_3-C=CHPh)(CO)_6[\eta^1-PPh_2CH_2P(=O)Ph_2]$ . *J. Organomet. Chem.* 1999. Vol. 577. P. 238–242.

29. Antonova A.B. et al. Chemistry of vinylidene complexes X. Synthesis and characterization of the vinylidene bridged complexes  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{P-P})$  with chelating diphosphine ligands  $\text{P-P} = \text{dppm}, \text{dppe}$  or  $\text{dppp}$  at the platinum atom. *Inorganica Chim. Acta.* 1991. Vol. 182. P. 49–54.

30. Антонова А.Б. et al. Химия винилиденовых комплексов. Сообщение 19 . Новые гетерометаллические  $\mu$ -винилиденовые комплексы со связями  $\text{Re-M}$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ). Молекулярная структура  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\mu\text{-CO})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$ . *Известия Академии наук. Серия химическая.* 2009. Vol. 5. P. 933–940.

31. Knorr M., Strohmamm C., Braunstein P. Reactivity of Silylated Dinuclear Iron-Platinum Acyl Complexes: Formation of  $\mu$ -Vinylidene Complexes and Crystal Structures of the Acyl Complex  $[(\text{OC})_3\{\text{MeO}\}_3\text{Si}\{\text{Fe}(\mu\text{-dppm})\text{Pt}\{\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\{\text{t-BuNC}\}]]$  and the  $\mu$ -Vinylidene Complex  $[(\text{OC})_3\text{Fe}\{\mu\text{-C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}\}\{\mu\text{-dppm}\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)]$ . *Organometallics.* 1996. Vol. 15, № 6. P. 5653–5663.

32. Braunstein B.P. et al. Mixed-Metal Cluster Formation By Carbonylmetalate-Induced Pt-P Bond Cleavage in  $[\text{PtCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)]$ . *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987. Vol. 26. P. 88–89.