

DOI: 10.17516/1998-2836-0191

УДК 541.138:547.1.13:546.719:546.92

Phenylvinylidene RePt Complexes Containing Diphenylphosphine Ligands at the Platinum Atom: Synthesis, IR, NMR Spectroscopic and Electrochemical Properties

**Oleg S. Chudin, Victor V. Verpekin*,
Galina V. Burmakina, Dmitry V. Zimonin,
Alexander A. Kondrasenko and Anatoly I. Rubaylo**
*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
FRC "Krasnoyarsk Science Center SB RAS"
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 23.03.2020, received in revised form 12.04.2020, accepted 18.08.2020

Abstract. The μ -phenylvinylidene complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPH}_2\text{H})(\text{L})$ [$\text{L} = \text{PPh}_3$ (1), $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$ (2)] were synthesized for the first time. Their IR, NMR spectroscopic and redox properties were studied. Based on IR, NMR spectroscopic data their molecular structures were proposed. The pathways of redox-reactions of the complexes were determined.

Keywords: electrochemistry, redox properties, binuclear complexes, phenylvinylidene, rhenium, platinum, carbonyl, diphenylphosphine.

Citation: Chudin O.S., Verpekin V.V., Burmakina G.V., Zimonin D.V., Kondrasenko A.A., Rubaylo A.I. Phenylvinylidene RePt complexes containing diphenylphosphine ligands at the platinum atom: synthesis, IR, NMR spectroscopic and electrochemical properties, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2020, 13(3), 385-394. DOI: 10.17516/1998-2836-0191

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: vvv@icct.ru, vvv@sany-ok.ru

Фенилвинилиденные RePt-комплексы с дифенилфосфиновыми лигандами при атоме платины: синтез, ИК, ЯМР-спектроскопические и электрохимические свойства

О.С. Чудин, В.В. Верпекин, Г.В. Бурмакина,
Д.В. Зимонин, А.А. Кондрасенко, А.И. Рубайло
*Институт химии и химической технологии
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. Синтезированы новые μ -фенилвинилиденные комплексы $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_2\text{H})(\text{L})$ [$\text{L} = \text{PPh}_3$ (1), $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$ (2)]. Методами ИК, ЯМР-спектроскопии и электрохимии изучены их физико-химические свойства. На основании полученных данных предложено строение комплексов, установлена схема их редокс-превращений.

Ключевые слова: электрохимия, редокс-свойства, биядерные комплексы, фенилвинилиден, рений, платина, карбонил, дифенилфосфин.

Цитирование: Чудин, О.С. Фенилвинилиденные RePt-комплексы с дифенилфосфиновыми лигандами при атоме платины: синтез, ИК, ЯМР-спектроскопические и электрохимические свойства / О.С. Чудин, В.В. Верпекин, Г.В. Бурмакина, Д.В. Зимонин, А.А. Кондрасенко, А.И. Рубайло // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2020. 13(3). С. 385-394. DOI: 10.17516/1998-2836-0191

Введение

Внимание исследователей к гетерометаллическим комплексам и кластерам переходных металлов с мостиковыми ненасыщенными углеводородными лигандами обусловлено возможностями их применения в различных областях современной химии [1-6]. Наличие различных атомов металлов в одной молекуле делает гетерометаллические соединения более эффективными и интересными катализаторами, чем комплексы на основе одного металла [2, 3]. Кроме того, благодаря строго определенному соотношению атомов металлов в гетерометаллических соединениях они могут выступать в качестве прекурсоров полиметаллических материалов с точным распределением металлов [4]. Наиболее известные методы синтеза таких соединений основаны на взаимодействии непредельных углеводородов (алкены, алкины) с уже сформированными гетерометаллическими системами [5, 6], а также на последовательном увеличении нуклеарности их металлоостова в результате присоединения координационно-ненасыщенных металлофрагментов по связям $\text{M}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{C}$ к моноядерным комплексам [7]. Существует интерес в расширении возможностей подобных комплексов присоединять дополнительные атомы металлов, т.е. образовывать соединения большей нуклеарности. Одним из таких способов является введение в комплексы лигандов, например дифенилфосфиновых [8], которые способны дополнительно координировать атомы других металлов.

Ранее [9] нами был предложен метод получения биядерных μ -фенилвинилиденовых комплексов типа $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_2\text{H})(\text{L})$ [$\text{L} = \text{PPh}_3, \text{P}(\text{OPr}^i)_3$], содержащих в координационной сфере атома платины дифенилфосфиновый PPh_2H лиганд. В настоящей работе этот подход распространен на комплексы с RePt металлоостовом, синтезированы соответствующие комплексы $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_2\text{H})(\text{L})$ [$\text{L} = \text{PPh}_3$ (**1**), $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$ (**2**)], изучены их физико-химические свойства методами ИК, ЯМР-спектроскопии и электрохимии.

Экспериментальная часть

Все операции по синтезу и выделению комплексов проводили в атмосфере аргона. В работе использовали растворители (бензол, диэтиловый эфир, петролейный эфир, хлористый метилен), предварительно очищенные от примесей, следов воды и кислорода перегонкой в инертной атмосфере над соответствующими осушителями. Исходные соединения $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})(\text{L})$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{P}(\text{OPr}^i)_3$) синтезировали по методикам [10, 11].

Измерение спектров ИК проводили на ИК Фурье-спектрометре Shimadzu IRTracer-100 (Япония). Регистрация спектров ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P выполняли на Фурье-спектрометре ЯМР AVANCEIII 600 (Bruker, Германия). Химические сдвиги в спектрах определены относительно остаточных протонов дейтерированных растворителей и приведены в миллионных долях (м.д.). Константы спин-спиновых взаимодействий указаны в герцах (Гц).

Комплексы $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_2\text{H})(\text{L})$ [$\text{L} = \text{PPh}_3$ (**1**), $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$ (**2**)] синтезировали по следующей общей методике:

К раствору 0.100 ммоль $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{L})(\text{CO})$ в 2 мл бензола прибавляли стехиометрическое количество 18 мкл (0.104 ммоль) Ph_2PH . Полученный раствор перемешивали 5 мин и сконцентрировали в вакууме. Остаток растворяли в минимальном количестве смеси (бензол/гексан = 1/2) и наносили на хроматографическую колонку Al_2O_3 ($d = 2$ см, $L = 12$ см).

Комплекс $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_2\text{H})(\text{PPh}_3)$ (**1**)

Широкую светло-желтую зону элюировали бензолом. После удаления растворителя при пониженном давлении получено 100 мг (95%) мелкокристаллического комплекса **1**.

Найдено: С, 52.24; Н, 3.62%. Вычислено ($\text{C}_{45}\text{H}_{37}\text{O}_2\text{P}_2\text{PtRe}$, 1053.02): С, 51.33; Н, 3.54%.

ИК-спектр (CH_2Cl_2 , νCO cm^{-1}): 1930, 1858.

Изомер **1a**

^1H ЯМР (CD_2Cl_2 , 25 °С) δ , J Гц: 4,86 (с, C_5H_5); 5,74 (ддд¹, $J_{\text{HP}} = 346$, $^3J_{\text{HP}} = 4,8$, $^2J_{\text{HPt}} = 9,7$, Ph_2PH); 6,96-7,65 (Ph_2PH , Ph_3P , $=\text{C}^2\text{HPh}$); 7,79 (ддд, $^4J_{\text{PH}} = 23,6$, $^4J_{\text{PH}} = 14,2$, $^3J_{\text{PH}} = 17,8$, $=\text{C}^2\text{H}$);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , 25 °С) δ , J Гц: 37,91 (дд, $J_{\text{PP}} = 25,0$, $J_{\text{PtP}} = 4494$, PPh_3); 6,49 (дд, $J_{\text{PP}} = 25,0$, $J_{\text{PtP}} = 2428$, HPPh_2).

Изомер **1b**

^1H ЯМР (CD_2Cl_2 , 25 °С) δ , J Гц: 5,01 (с, C_5H_5); 6,37 (ддд, $J_{\text{HP}} = 363$, $^3J_{\text{HP}} = 10,3$, $^2J_{\text{HPt}} = 14,7$, Ph_2PH); 6,96-7,65 (Ph_2PH , Ph_3P , $=\text{C}^2\text{HPh}$); 7,82 (ддд, $^4J_{\text{PH}} = 26,1$, $^4J_{\text{PH}} = 15,3$, $^3J_{\text{PH}} = 15,6$, $=\text{C}^2\text{H}$);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , 25 °С) δ , J Гц: δ : 27,80 (дд, $J_{\text{PP}} = 22,9$, $J_{\text{PtP}} = 2514$, PPh_3); 12,13 (дд, $J_{\text{PP}} = 22,9$, $J_{\text{PtP}} = 4386$, HPPh_2).

Комплекс $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_2\text{H})[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]$ (**2**) с выходом 92 %

¹ ддд – дублет дублет дублетов.

Широкую зону ярко-желтого цвета элюировали смесью гексан/бензолом (1/4). После удаления растворителей при пониженном давлении получено 90 мг (90%) комплекса **2** в виде мелких кристаллов оранжевого цвета.

Найдено: С, 44.30; Н, 4.52%. Вычислено (C₃₆H₄₃O₅P₂PtRe, 998.97): С, 43.28; Н, 4.34%.

ИК-спектр (CH₂Cl₂, ν(CO) см⁻¹): 1931, 1855.

¹Н ЯМР (CD₂Cl₂, 25 °С) δ, J Гц: 1,22 (д, ³J_{HH} = 6,27, -CH₃); 4,82 (м, -CH); 4,99 (с, C₅H₅); 6,84 (ддд, J_{HP} = 352, ³J_{HP} = 6,27, ²J_{HPt} = 14,1, Ph₂PH); 7,10-7,70 (Ph₂PH, =C²HPh); 8,47 (дд, ⁴J_{PH} ≈ ⁴J_{PH} = 16,2, =C²H);

³¹P{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂, 25 °С) δ, J Гц: 131,00 (дд, J_{PP} = 2,7, J_{PtP} = 7005 P(OPrⁱ)₃); 4,06 (дд, J_{PP} = 25,0, J_{PtP} = 2186, HPPH₂);

¹³C{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂, 25 °С) δ, J Гц: 23,6 (д, ³J_{CP} = 4,6, -CH₃); 69,8 (д, ³J_{CPt} = 24,1, -CH); 85,3 (с, C₅H₅); 123,6 – 129,6 (Ph₂PH, =C²HPh); 137,3 (ддд, ³J_{CP} ≈ ³J_{PH} = 3,3, ²J_{CPt} = 119,7, =C²HPh); 143,4 (дд, ⁴J_{PP} = 10,4, ⁴J_{PP} = 15,6, C_{кп} = C²HPh); 228,1 (ддд, ²J_{CP} = 6,5, ²J_{CP} = 64,4, J_{CPt} = 827, μ-C¹);

Электрохимические измерения проводили с использованием свежеприготовленных растворов соединений в очищенном ацетонитриле, с добавлением 0.1 М Et₄NBF₄ в качестве фонового электролита, в атмосфере аргона при комнатной температуре. Полярограммы и циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали на потенциостате IPC-Pro M (ООО НТФ «Вольта», Санкт-Петербург, Россия). В качестве рабочих электродов² использовали ртутный капельный электрод с принудительным отрывом капель (m = 3.6 мг/с, t = 0.23 с) и стационарный: платиновый (d = 1 мм) или стеклогуглеродный (d = 5 мм) электрод, в тефлоновых корпусах (d = 10 мм). Электродом сравнения служил полуэлемент Ag/0.1 М AgNO₃ в MeCN, соединенный с ячейкой электролитическим мостом, заполненным фоновым электролитом, через капилляр Луггина, вспомогательным – платиновая спираль, помещенная в стеклянную трубку с пористым фильтром. Число электронов, участвующих в каждой редокс-стадии, определяли сравнением высот волн исследуемых соединений с высотой одноэлектронной волны хорошо изученного комплекса Cr(CO)₂Re=C=CHPh [12]. Электролиз при контролируемом потенциале (ЭКП) проводили на потенциостате IPC-Pro M (рабочий электрод – платиновая пластина площадью 4 см², электрод сравнения – Ag/0.1 М AgNO₃ в MeCN, вспомогательный – Pt) при интенсивном барботировании аргоном. Для химического окисления использовали ферроцена борфторид [Fc][BF₄] (Fc = [(C₅H₅)₂Fe]⁺) [13].

Результаты и обсуждение

Подобно MnPt-соединениям [9], комплексы Cr(CO)₂RePt(μ-C=CHPh)(L)₂ [L = PPh₃ (**3**), P(OPrⁱ)₃ (**4**)] не способны к прямому взаимодействию с дифенилфосфином. Поэтому была предложена двухстадийная схема получения биядерных μ-винилиденовых комплексов Cr(CO)₂RePt(μ-C=CHPh)(PPh₂H)(L) [L = PPh₃ (**1**), P(OPrⁱ)₃ (**2**)], включающая:

1) карбонилирование соединений Cr(CO)₂RePt(μ-C=CHPh)(L)₂ [L = PPh₃ (**3**), P(OPrⁱ)₃ (**4**)] с помощью Co₂(CO)₈, с образованием комплексов Cr(CO)₂RePt(μ-C=CHPh)(CO)(L) [L = PPh₃ (**5**) [2], P(OPrⁱ)₃ (**6**)];

² Использование различных рабочих электродов позволяет исследовать процессы окисления и восстановления соединений в более широкой области потенциалов. Так, рабочая область измерения потенциалов в ацетонитриле (относительно Ag/0.1 М AgNO₃ в MeCN) на р.к.э. находится в пределах от 0,30 до -3,20 В, на Pt и Cu электродах – от 2,00 до -2,20 В и от 2,00 до -2,60 В соответственно.

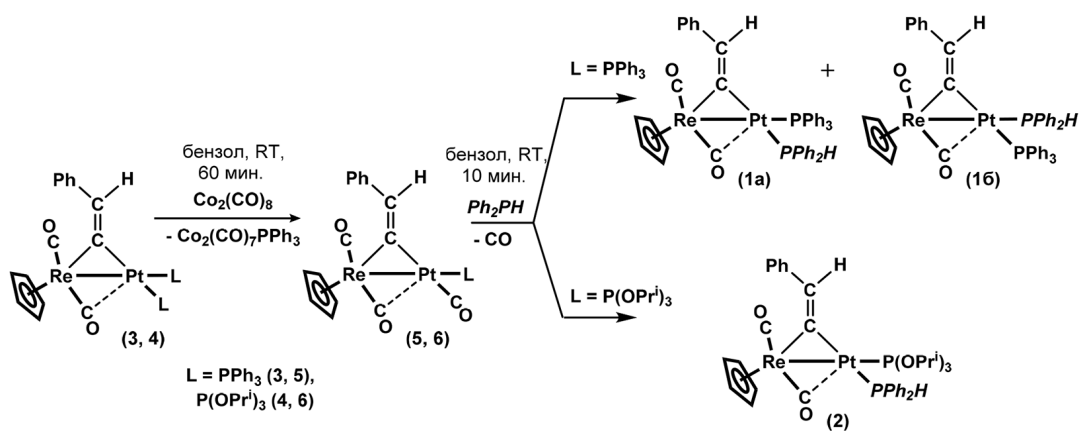


Рис. 1. Схема синтеза $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_2\text{H})(\text{L})$ [$\text{L} = \text{PPh}_3$ (1), $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$ (2)]

Fig. 1. Scheme of $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_2\text{H})(\text{L})$ [$\text{L} = \text{PPh}_3$ (1), $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$ (2)] synthesis

2) замещение карбонильного лиганда при атоме платины в полученных на первой стадии комплексах **5** и **6** на дифенилфосфин Ph_2PH (рис. 1).

Наибольшие выходы, 90 – 95%, промежуточных и целевых продуктов достигаются при проведении реакций в бензоле при комнатной температуре. Для выделения комплексов **1**, **2**, **5** и **6** использовали метод колоночной хроматографии.

Комплексы **1** и **2** изучены методами ЯМР- и ИК-спектроскопии. Их строение предложено на основании спектров ЯМР ^1H и ^{31}P , содержащих характеристичные сигналы фенилвинилиденового и дифенилфосфинового лигандов (табл. 1). В спектре ПМР комплекса **2** сигналы протона винилидена $\mu\text{-C}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}$ и дифенилфосфина Ph_2PH находятся при 8.47 и 6.84 м.д. ($J_{\text{PH}} = 352$ Гц, $^3J_{\text{PH}} = 6.27$ Гц 2 , $J_{\text{PH}} = 14.1$ Гц). Однако для **1** наблюдаются два набора сигналов протона фенилвинилидена (7.83 и 7.78 м.д.) и протона лиганда $\text{Ph}_2\text{P-H}$ [δ 5.74 м.д. ($J_{\text{PH}} = 346$ Гц, $^3J_{\text{PH}} = 4.68$ Гц) и 6.37 м.д. ($J_{\text{PH}} = 364$ Гц, $^3J_{\text{PH}} = 9.9$ Гц)], свидетельствующих о том, что этот комплекс в растворах существует в виде двух изомеров. На основании данных спектров ЯМР ^{31}P установлено, что изомеры комплекса **1** отличаются различным расположением фосфорных лигандов при атоме Pt относительно фрагмента $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}]$ и винилиденового лиганда и находятся в соотношении 1:1.8. В спектрах ЯМР ^{31}P сигналы ядер атома фосфора дифенилфосфинового лиганда при 6.49 м.д. (комплекс **1a**) и 4.75 м.д. (комплекс **2**) содержат константы спин-спинового взаимодействия J_{PtP} 2428 и 2195 Гц соответственно, что свидетельствует о цис-положении лиганда Ph_2PH относительно атома Re [14, 15]. Однако в изомерном комплексе **1b** значения констант J_{PtP} , равные 2514 Гц для PPh_3 лиганда при 27.80 м.д. и 4386 Гц для Ph_2PH при 12.13 м.д., указывают на транс-расположение лиганда Ph_2PH . Значения констант J_{PtP} сигналов, отвечающих транс-расположенным лигандам PPh_3 (**1a**), при 37.91 м.д. и $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$ (**2**) при 130.62 м.д. составляют 4494 и 7058 Гц соответственно (табл. 1).

ИК-спектры комплексов **1** и **2** в области валентных колебаний CO-групп содержат две полосы: высокочастотную при 1930 cm^{-1} (**1**), 1931 cm^{-1} (**2**), соответствующую терминальной CO-группе при атоме рения, и низкочастотную при 1858 cm^{-1} (**1**), 1855 cm^{-1} (**2**), относящуюся ко второй карбонильной группе при атоме рения, которая участвует в полумостишковом взаимодействии

Таблица 1. Данные спектров ЯМР ^1H , ^{31}P и ^{13}C (δ , м.д., [J, Гц], CD_2Cl_2) комплексов **1** и **2**Table 1. NMR ^1H , ^{31}P and ^{13}C (δ , ppm, [J, Hz], CD_2Cl_2) spectroscopic data of **1** and **2**

| № | ЯМР (д, м.д.; J, Гц) | | | | | | | |
|-----------|--|------------------------|--|--|---|------------------------|---|---|
| | ^1H | | | ^{13}C | | ^{31}P | | |
| | =CH | C_5H_5 | PPh_2H | $\mu\text{-C}=\text{C}^2\text{HPh}$ | | C_5H_5 | $\text{PPh}_3 / \text{P}(\text{OPr}^i)_3$ | PPh_2H |
| | | | $\text{C}^1=$ | $=\text{C}^2$ | | | | |
| 1a | 7,79 ддд $^4J_{\text{PH}} = 23,6$ $^4J_{\text{PH}} = 14,2$ $^3J_{\text{PH}} = 17,8$ | 4,86 с | 5,74 ддд $J_{\text{HP}} = 346$ $^3J_{\text{HP}} = 4,8$ $^2J_{\text{HPt}} = 9,7$ | 232,2 д $^2J_{\text{CP}} = 65,0$ | 138,4 дд $^2J_{\text{CPr}} = 103,4$ | 85,6 с | 37,91 дд $J_{\text{PP}} = 25,0$ $J_{\text{PrP}} = 4494$ PPh_3 | 6,49 дд $J_{\text{PP}} = 25,0$ $J_{\text{PrP}} = 2428$ |
| 1b | 7,82 ддд $^4J_{\text{PH}} = 26,1$ $^4J_{\text{PH}} = 15,3$ $^3J_{\text{PH}} = 15,6$ | 5,01 с | 6,37 ддд $J_{\text{HP}} = 363$ $^3J_{\text{HP}} = 10,3$ $^2J_{\text{HPt}} = 14,7$ | 230,5 с | 136,8 дд $^2J_{\text{CPr}} = 115,1$ | 85,5 с | 27,80 дд $J_{\text{PP}} = 22,9$ $J_{\text{PrP}} = 2514$ PPh_3 | 12,13 дд $J_{\text{PP}} = 22,9$ $J_{\text{PrP}} = 4386$ |
| 2 | 8,47 дд $^4J_{\text{PH}} \gg ^4J_{\text{PH}} = 16,2$ | 4,99 с | 6,84 ддд $J_{\text{HP}} = 352$ $^3J_{\text{HP}} = 6,27$ $^2J_{\text{HPt}} = 14,1$ | 228,1 ддд $^2J_{\text{CP}} = 6,5$ $^2J_{\text{CP}} = 64,4$ $J_{\text{CPr}} = 827$ | 137,3 ддд $^3J_{\text{CPr}} \gg ^3J_{\text{PH}} = 3,3$ $^2J_{\text{CPr}} = 119,7$ | 85,3 с | 131,00 дд $J_{\text{PP}} = 2,7$ $J_{\text{PrP}} = 7005$ $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$ | 4,06 дд $J_{\text{PP}} = 25,0$ $J_{\text{PrP}} = 2186$ |

с соседним атомом платины за счет перекрывания π^* орбиталей CO-группы с заполненными d-орбиталями платины. При этом, в отличие от изученных ранее MnPt комплексов [9], в RePt-комплексах введение дифенилфосфинового лиганда в координационную сферу атома платины практически не влияет на изменение степени взаимодействия $\text{Pt} \rightarrow \text{CO}_{\text{nm}}$. Так, величина $\Delta\nu(\text{CO})$, характеризующая степень полумостикового взаимодействия и определяющаяся разностью частот валентных колебаний терминальной и полумостиковой CO-групп [16], практически не меняется при переходе от комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ (**3**) ($\Delta\nu(\text{CO}) = 75 \text{ см}^{-1}$) и $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})[\text{P}(\text{OPr}^i)_3][\text{PPh}_3]$ ($\Delta\nu(\text{CO}) = 76 \text{ см}^{-1}$) к **1** и **2** ($\Delta\nu(\text{CO}) = 72$ и 76 см^{-1}) соответственно, тогда как ранее для MnPt-комплексов введение дифенилфосфиновых лигандов приводило к сдвигу $\nu(\text{CO})_{\text{nm}}$ в низкочастотную область на 10 и 14 см^{-1} относительно значений исходных комплексов и, соответственно, к усилению полумостикового взаимодействия [9] (табл. 2).

Редокс-свойства новых комплексов **1** и **2** исследованы методами циклической вольтамперометрии на Pt и Cu электродах, полярографии на р.к.э. и электролиза при контролируемом

Таблица 2. Данные ИК-спектров комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{L})(\text{L}')$ Table 2. IR data for the $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{L})(\text{L}')$

| Комплекс | $\nu(\text{CO})$, см^{-1} (в p-pe CH_2Cl_2) | $\Delta\nu(\text{CO})$ |
|--|--|------------------------|
| $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_2\text{H})(\text{PPh}_3)$ (1) | 1930, 1858 | 72 |
| $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ (3) | 1933, 1858 | 75 |
| $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})(\text{PPh}_3)$ (5) | 2030, 1941, 1876 | 63 |
| $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_2\text{H})[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]$ (2) | 1931, 1855 | 76 |
| $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]_2$ (4) | 1943, 1873 | 70 |
| $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]$ (6) | 2030, 1940, 1878 | 62 |

потенциале в ацетонитриле. Электрохимические характеристики **1** и **2**, а также ранее изученных биядерных **3**, **4** [11] и мооядерного $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$ (**7**) [12] фенилвинилиденовых комплексов приведены в табл. 3, ЦВА соединений **2** и **7** на Pt электроде – на рис. 2.

Комплексы **1** и **2** окисляются на Pt и Cu электродах и восстанавливаются на р.к.э. в две необратимые стадии (табл. 3). Сравнение значений потенциалов первых стадий окисления и восстановления комплексов **1**, **2** с **3**, **4** показывает, что замена одного из лигандов PPh_3 или

Таблица 3. Электрохимические характеристики фенилвинилиденовых комплексов рения (MeCN, 0.1 M Et_4NBF_4 , 2 mM, Ag/ 0.1 M AgNO_3 в MeCN)

Table 3. Electrochemical characteristics of the phenylvinylidene rhenium complexes (MeCN, 0.1 M Et_4NBF_4 , 2 mM, Ag/ 0.1 M AgNO_3 in MeCN)

| Соединение | $E_{1/2}, \text{В (n)}$ | | |
|--|-------------------------|----------|----------------|
| | Окисление | | Восстановление |
| | Pt | Cu | Р.к.э. |
| $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_2\text{H})(\text{PPh}_3)$ (1) | -0.09(1) | -0.06(1) | -2.70(1) |
| | 0.32(1) | 0.38(1) | -2.83(<1) |
| $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_2\text{H})[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]$ (2) | -0.14(1) | -0.09(1) | -2.88(1) |
| | 0.30(1) | 0.40(1) | -3.04(<1) |
| $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ (3) | -0.07(1) | 0.00(1) | -2.60(1) |
| | 0.26(<1) | 0.29(<1) | -2.80(1) |
| | 0.33(<1) | 0.36(<1) | -3.00(1) |
| $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]_2$ (4) | -0.12(1) | -0.07(1) | |
| | 0.26(<1) | 0.35(<1) | -2.87(1) |
| | 0.33(<1) | | |
| $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$ (7) | 0.33(1) | 0.36(1) | -2.21(1) |
| | | | -2.82(1) |

Примечание: n – число электронов, участвующих в электрохимической стадии (знак «<» означает, что высота волны исследуемого соединения меньше, чем высота одноэлектронной волны).

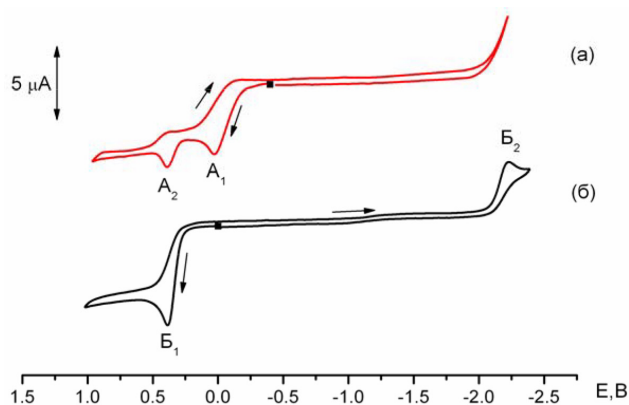
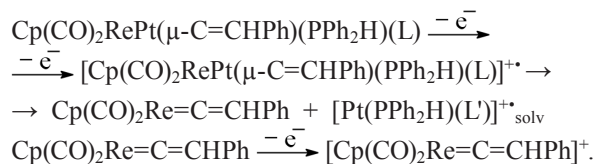


Рис. 2. ЦВА комплексов: (а) – $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_2\text{H})[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]$ (**2**), (б) – $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$ (**7**) (Pt, MeCN, 0.1 M Et_4NBF_4 , Ag/0.1 M AgNO_3 в MeCN, C = 2 mM, V = 25 мВ/с)

Fig. 2. Cyclic voltammograms of complexes (a) – $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_2\text{H})[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]$ (**2**), (б) – $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$ (**7**) (Pt, MeCN, 0.1 M Et_4NBF_4 , Ag/0.1 M AgNO_3 in MeCN, C = 2 mM, scan rate 25 mV c⁻¹)

$P(OPr^i)_3$ в **3** и **4** на PPh_2H приводит к незначительному смещению величин $E_{1/2}$ комплексов **1** и **2** в катодную область, а в случае восстановления **2** и **4** на р.к.э. они практически совпадают. Однако следует отметить, что замена лиганда PPh_3 в **1** на $P(OPr^i)_3$ также приводит к смещению значений редокс-потенциалов **2** в катодную область (табл. 3), несмотря на то, что в этом случае, согласно электронодонорной способности лигандов PPh_3 и $P(OPr^i)_3$, должна наблюдаться обратная зависимость. Аналогичное влияние природы фосфорсодержащих лигандов на редокс-потенциалы $RePt$ комплексов выявлено ранее для родственных марганцевых соединений [17].

Значение потенциалов вторых стадий окисления биядерных $RePt$ комплексов **1** и **2** (табл. 3, рис. 1а, пик А₂) близко к $E_{1/2}$ одноэлектронного окисления моноядерного комплекса $Cp(CO)_2Re=C=CHPh$ (**7**) (табл. 3, рис. 1б, пик Б₁), что свидетельствует о его образовании после одноэлектронного необратимого окисления комплексов **1** и **2**. Для доказательства этого предположения проведен ЭКП предельного тока первой волны окисления комплексов **1** и **2**, а также их химическое окисление с использованием $[Fc][BF_4]$, с последующей идентификацией продуктов окисления комплексов методами электрохимии и ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах растворов, отобранных из электрохимической ячейки как после ЭКП, так и после химического окисления комплексов, в области валентных колебаний CO -групп наблюдаются две полосы с частотами (1994 и 1920 cm^{-1}), соответствующими колебаниям карбонильных групп комплекса **7**. Следовательно, необратимое одноэлектронное окисление биядерных $RePt$ комплексов **1** и **2** на Pt и Cu электродах приводит к отщеплению Pt -содержащего фрагмента и образованию моноядерного винилиденового комплекса рения **7**:



Таким образом, на примере получения новых μ -фенилвинилиденовых комплексов типа $Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)(PPh_2H)(L)$ [$L = PPh_3$ (**1**), $P(OPr^i)_3$ (**2**)], содержащих дифенилфосфиновые лиганды при атоме платины, показана возможность использования ранее предложенного синтетического подхода [9]. Новые соединения изучены методами ИК и ЯМР спектроскопии и электрохимии. На основании спектроскопических данных предложено строение комплексов **1** и **2**. Полученные электрохимические данные хорошо согласуются с результатами изучения комплексов методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также с данными исследования редокс-свойств родственных марганцевых соединений [17].

Благодарности / Acknowledgements

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект АААА-А17-117021310221-7) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КИЦ СО РАН.

This work was conducted within the framework of the budget project АААА-А17-117021310221-7 for Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS using the equipment of Krasnoyarsk Regional Research Equipment Centre of SB RAS.

Список литературы / References

1. Sánchez-Cabrera G., Zuno-Cruz F.J., Rosales-Hoz M.J. Reactivity of alkyne-substituted transition metal clusters: an overview. *J. Clust. Sci.* 2014. Vol. 25(1), P. 51–82.
2. Buchwalter P., Rosé J., Braunstein P. Multimetallic catalysis based on heterometallic complexes and clusters. *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115, P. 28-126.
3. Böhmer M., Kampert F., Tan T.T.Y., Guisado-Barríos G., Peris E., Hahn F.E. IrIII/AuI and RhIII/AuI heterobimetallic complexes as catalysts for the coupling of nitrobenzene and benzylic alcohol. *Organometallics* 2018. Vol. 37, P. 4092-4099.
4. Chor B.Y., Koh W.X., Gangully R., Li Y., Chen L., Raja R., Leong W.K. Cobalt-Platinum heterometallic clusters containing N-heterocyclic carbene ligands. *J. Organomet. Chem.* 2017. Vol. 849-850, P. 48-53.
5. Mohamed A.S., Jourdain I., Knorr M., Boullanger S., Brieger L., Strohmann C. Heterodinuclear diphosphane-bridged Iron–Platinum diyne complexes as metalloligands for the assembly of polymetallic systems (Fe, Pt, Co). *J. Clust. Sci.* 2019. Vol. 30, P. 1211-1225.
6. Knorr M., Jourdain I. Activation of alkynes by diphosphine- and μ -phosphido-spanned heterobimetallic complexes. *Coord. Chem. Rev.* 2017. Vol. 350, P. 217-247.
7. Antonova A.B. Use of the Mn=C=C system in organometallic and organic synthesis. *Coord. Chem. Rev.* 2007. Vol. 251(12), P. 1521-1560.
8. Alonso E., Forniés J., Fortuño C., Martín A., Orpen A.G. Reactivity of a secondary phosphine Platinum(II) complex with [Pt(norbornene)₃] and PPh₃. Synthesis of new single phosphido-bridged derivatives of Platinum(I) and phosphido-bridged Platinum(II) hydrides. *Organometallics* 2001. Vol. 20, P. 850-859.
9. Chudin O.S., Verpekin V.V., Kondrasenko A.A., Pavlenko N.I., Rubaylo A.I. Syntheses and physical-chemical properties of phenylvinylidene complexes with MnPt core, containing diphenylphosphine ligand at the Platinum atom. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2018. Vol. 11(3), P. 390–400.
10. Verpekin V.V., Vasiliev A.D., Kondrasenko A.A., Burmakina G.V., Chudin O.S., Pavlenko N.I., Zimonin D.V., Rubaylo A.I. Chemistry of vinylidene complexes. XXIV. A new μ -vinylidene complex containing RePt core, and platinum-bound carbonyl ligand. Spectroscopic, structural and electrochemical study. *J. Mol. Struct.* 2018. Vol. 1163, P. 308-315.
11. Chudin O.S., Verpekin V.V., Kondrasenko A.A., Burmakina G.V., Piryazev D.A., Vasiliev A.D., Pavlenko N.I., Zimonin D.V., Rubaylo A.I. Chemistry of vinylidene complexes. XXV. Synthesis and reactions of binuclear μ -vinylidene RePt complexes containing phosphite ligands. Spectroscopic, structural and electrochemical study. *Inorganica Chim. Acta. Elsevier S.A.* 2020. Vol. 505, P. 119463.
12. Burmakina G.V., Verpekin V.V., Chudin O.S., Zimonin D.V., Pavlenko N.I., Antonova A.B., Rubaylo A.I. Electrochemical study of new binuclear heterometallic vinylidene complexes with the Re-Pt bond. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2013. Vol. 1(6), P. 51–59.
13. Connelly N.G., Geiger W.E. Chemical redox agents for organometallic chemistry. *Chem. Rev.* 1996. Vol. 96(2), P. 877–910.
14. Antonova A.B., Chudin O.S., Pavlenko N.I., Sokolenko W.A., Rubaylo A.I., Vasiliev A.D., Verpekin V.V., Semeikin O.V. Chemistry of vinylidene complexes 19.* New heterometallic μ -vinylidene complexes with Re-M (M = Pd, Pt) bonds. Molecular structure of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\mu\text{-CO})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$. *Russ. Chem. Bull.* 2009. Vol. 58(5), P. 955-963.

15. Antonova A.B., Verpekin V.V., Chudin O.S., Vasiliev A.D., Pavlenko N.I., Sokolenko W.A., Rubaylo A.I., Semeikin O.V. Chemistry of vinylidene complexes. XXI. Synthesis, spectroscopic and structural study of the RePt and MnPt μ -vinylidene complexes. *Inorganica Chim. Acta. Elsevier B.V.* 2013. Vol. 394, P. 328–336.

16. 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. Structure.* 1997. Vol. 408/409, P. 329-332.

17. Burmakina G.V., Verpekin V.V., Zimonin D.V., Chudin O.S., Rubaylo A.I. Effect of ligands coordinated at Platinum atom on redox properties of binuclear Manganese-Platinum phenylvinylidene complexes. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2018. Vol. 11(4), P. 543–551.