

DOI: 10.17516/1998-2836-0200

УДК 547.1'13: 546.725: 542.06: 546.92

The New μ -Phenylvinylidene RePt Complexes Containing Platinum-Bound 1-(Isocyanomethylsulfonyl)- 4-Methylbenzene

Oleg S. Chudin,

Victor V. Verpekin*, Alexander A. Kondrasenko,

Galina V. Burmakina, Dmitry V. Zimonin,

Irina V. Korolkova and Anatoly I. Rubaylo

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS

FRC “Krasnoyarsk Science Center SB RAS”

Krasnoyarsk, Russian Federation

Siberian Federal University

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 12.10.2020, received in revised form 10.11.2020, accepted 04.12.2020

Abstract. The binuclear μ -vinylidene complexes containing an isocyanide ligand (1-(isocyanomethylsulfonyl)-4-methylbenzene) $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{TosMIC})(\text{L})$ [$\text{L} = \text{PPh}_3$ (**1**), $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$ (**2**)] were synthesized for the first time. The approach afforded **1** and **2** based on the substitution reactions of a platinum bound carbonyl group in $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{CO})(\text{L})$ [$\text{L} = \text{PPh}_3$ (**1a**), $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$ (**2a**)] upon addition of 1-(isocyanomethylsulfonyl)-4-methylbenzene. The complexes **1** and **2** were characterized by IR and NMR spectroscopy. Their redox properties were studied.

Keywords: rhenium, platinum, vinylidene complexes, heterometallic complexes, carbonyl, isocyanide, electrochemistry.

Citation: Chudin O.S., Verpekin V.V., Kondrasenko A.A., Burmakina G.V., Zimonin D.V., Korolkova I.V., Rubaylo A.I. The new μ -phenylvinylidene RePt complexes containing platinum-bound 1-(isocyanomethylsulfonyl)-4-methylbenzene, *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2020, 13(4), 489–498. DOI: 10.17516/1998-2836-0200

© 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

Новые μ -фенилвинилиденные RePt -комплексы, содержащие 1-(изоцианометилсульфонил)-4-метилбензол при атоме платины

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

Аннотация. Впервые получены биядерные μ -винилиденные комплексы $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{TosMIC})(\text{L})$ [$\text{L} = \text{PPh}_3$ (**1**), $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$ (**2**)], в которых изоцианидный лиганд, 1-(изоцианометилсульфонил)-4-метилбензол (TosMIC), координирован с атомом платины. Соединения **1** и **2** синтезированы путем замещения карбонильного лиганда при атоме платины в соединениях $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})(\text{L})$ [$\text{L} = \text{PPh}_3$ (**1a**), $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$ (**2a**)] на 1-(изоцианометилсульфонил)-4-метилбензол. Полученные комплексы изучены методами ИК, ЯМР спектроскопии и электрохимии. На основе спектроскопических данных предложено строение комплексов.

Ключевые слова: рений, платина, винилиден, гетерометаллические комплексы, карбонил, изоцианид, электрохимия.

Цитирование: Чудин, О.С. Новые μ -фенилвинилиденные RePt -комплексы, содержащие 1-(изоцианометилсульфонил)-4-метилбензол при атоме платины / О.С. Чудин, В.В. Верпекин, А.А. Кондрасенко, Г.В. Бурмакина, Д.В. Зимонин, И.В. Королькова, А.И. Рубайло // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2020. 13(4). С. 489–498. DOI: 10.17516/1998-2836-0200

Гетерометаллические кластеры и комплексы, содержащие ненасыщенные углеводородные лиганды, привлекают к себе внимание благодаря перспективе их использования в катализе, синтезе новых веществ и материалов [1–5]. Большинство методов их синтеза основано на превращениях ненасыщенных углеводородов (алкинов, алкенов, карбинов) на заранее сформированных металлокаркасах, однако такие реакции не всегда приводят к ожидаемым результатам [6–8]. Наиболее удобным и надежным является метод, основанный на способности моноядерных комплексов, содержащих непредельные углеводородные лиганды, например винилиденные, селективно присоединять координационно- и электронно-ненасыщенные металлосодержащие фрагменты [1, 9–12]. Этот подход позволяет широко варьировать физико-химические свойства получаемых соединений, меняя состав их металлоостова и/или его лигандное окружение, сохраняя при этом строение центрального фрагмента, метиленидиметаллациклопропановой системы $\text{MM}'(\mu\text{-C}=\text{C}^1=\text{C}^2\text{R}_2)$. В работах [13–16] предложенный нами метод был использован для синтеза серии биядерных комплексов типа $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReM}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{L})(\text{L}')(\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{L}$ или

L-фосфиновый, бисфосфиновый или фосфитный лиганды), в [16, 17] приведен пример комплексов, содержащих карбонильный лиганд при атоме платины, типа $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})(\text{L})$. В настоящей работе изучена возможность внедрения в биядерные RePt μ -винилиденные комплексы изоцианидных лигандов, а именно 1-(изоцианометилсульфонил)-4-метилбензола (TosMIC). Изучение химических и физико-химических свойств подобных гетеробиядерных комплексов рения позволяет лучше понять природу и механизмы каталитической активности гетеробиядерных ReM ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Ir}, \text{Pd}$ и т.д.) катализаторов [18, 19].

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. Комплексы $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{L})_2$ и $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})(\text{L})$ [$\text{L} = \text{PPh}_3, \text{P}(\text{OPr}^i)_3$] синтезированы по методикам [14–16]. В экспериментах использован 1-(изоцианометилсульфонил)-4-метилбензол (AcrosOrganics). Измерение спектров ИК проводили на ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu IR Tracer-100 (Япония). Регистрация спектров ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P выполнялась на Фурье-спектрометре ЯМР AVANCEIII 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).

Комплексы $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{TosMIC})(\text{L})$ [$\text{L} = \text{PPh}_3$ (**1**), $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$ (**2**)] синтезированы 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 CH_2Cl_2 добавляли стехиометрическое количество TosMIC. Полученный раствор перемешивали 5 мин и затем концентрировали в вакууме. После добавления к полученному раствору 1 мл диэтилового эфира выпадал мелкокристаллический осадок. Маточный раствор декантировали, образовавшиеся кристаллы промывали 3×2 мл диэтиловым эфиром.

Комплекс $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{TosMIC})(\text{PPh}_3)$ (**1**) был получен с выходом 95 %.

ИК-спектр (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2137 $\nu(\text{CN})$, 1926, 1862 $\nu(\text{CO})$.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 25 °C) δ : 1,84 (с, $-\text{CH}_3$); 3,69 (с, CH_2); 5,01 (с, C_5H_5); 6,77-7,72 (м, Ph); 7,76 (дд, $=\text{C}^2\text{HPh}$, $J_{\text{PH}} = 12,4$, $J_{\text{PH}} = 24,7$). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 25 °C) δ : 21,8 (с, CH_3); 65,9 (с, CH_2); 86,3 (с, C_5H_5); 123,9 – 134,5 (Ph); 141,8 (дд, $=\text{C}^2\text{H}$, $J_{\text{PC}} = 103$, $J_{\text{PC}} = 5,0$); 143,7 (д, $\text{C}_{\text{кл}}$, $J_{\text{PC}} = 7,6$); 146,6 (с, $\text{C}_{\text{кл}}$); 168,2 (с, CN); 228,7 (дд, $\mu\text{-C}^1$, $J_{\text{CP}} = 1$, $J_{\text{CPt}} = 822$). ^{31}P ЯМР (CDCl_3 , 25 °C) δ : 33,6 (д, PPh_3 , $J_{\text{PtP}} = 4217$).

Выход комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{TosMIC})[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]$ (**2**) составил 92 %.

ИК-спектр (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2146 $\nu(\text{CN})$; 1927, 1864 $\nu(\text{CO})$.

^1H ЯМР (C_6D_6 , 25 °C) δ : 1,27 (д, $-\text{CH}_3$, $J_{\text{HP}} = 6$); 1,90 (с, $-\text{CH}_3$); 4,02 (с, CH_2); 4,90 (м, CH); 4,91 (с, C_5H_5); 6,86 (д, H_m , $J_{\text{HH}} = 8$); 7,10 (т, H_n , $J_{\text{HH}} = 7$); 7,33 (т, H_m , $=\text{C}^2\text{HPh}$, $J_{\text{HH}} = 8$); 7,79 (д, H_o , $J_{\text{HH}} = 8$ Hz); 7,96 (д, H_o , $J_{\text{HH}} = 7$); 8,85 (дд, $=\text{C}^2\text{HPh}$, $J_{\text{PH}} = 15$, $J_{\text{PH}} = 16$). ^{13}C ЯМР (C_6D_6 , 25 °C) δ : 21,0 (с, $-\text{CH}_3$); 23,9 (д, $-\text{CH}_3$, $J_{\text{CP}} = 4,5$); 62,6 (с, CH_2); 70,0 (д, $-\text{CH}$, $J_{\text{CPt}} = 20,8$); 86,0 (с, C_5H_5); 124,4 (с, C_n , C^2HPh); 127,0 (с, C_o , $=\text{C}^2\text{HPh}$); 128,1 (с, C_m , $=\text{C}^2\text{HPh}$); 129,2 (с, C_m , TosMIC); 129,9 (с, C_o , TosMIC); 133,2 (с, $\text{C}_{\text{кл}}$, TosMIC); 140,6 (дд, $=\text{C}^2\text{H}$, $J_{\text{CP}} = 3,5$, $J_{\text{CPt}} = 111$); 144,0 (д, $\text{C}_{\text{кл}}$, $=\text{C}^2\text{HPh}$, $J_{\text{CP}} = 10,4$); 145,9 (с, $\text{C}_{\text{кл}}$, TosMIC); 165,9 (д, CN, $J_{\text{CP}} = 6,2$); 226,5 (дд, $\mu\text{-C}^1$, $J_{\text{CP}} = 4,5$, $J_{\text{CPt}} = 818$). ^{31}P ЯМР (C_6D_6 , 25 °C) δ : 125,37 (д, $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$, $J_{\text{PtP}} = 6723$).

Электрохимические измерения проводили с использованием свежеприготовленных растворов соединений в очищенном ацетонитриле, с добавлением 0.1 М Et_4NBF_4 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 электродов¹ использовали ртутный капельный электрод с принудительным отрывом капель ($m = 3.6$ мг/с, $\tau = 0.23$ с) и стационарные: платиновый ($d = 1$ мм) или стеклоуглеродный ($d = 5$ мм) электроды, в тефлоновых корпусах ($d = 10$ мм). Электродом сравнения служил полуэлемент $\text{Ag}/0.1$ М AgNO_3 в MeCN , соединенный с ячейкой электролитическим мостом, заполненным фоновым электролитом, через капилляр Луггина. В качестве вспомогательного электрода применяли платиновую спираль, помещенную в стеклянную трубку с пористым фильтром. Число электронов, участвующих в каждой редокс-стадии, определяли сравнением высот волн исследуемых соединений с высотой волны обратимого одноэлектронного окисления ферроцена.

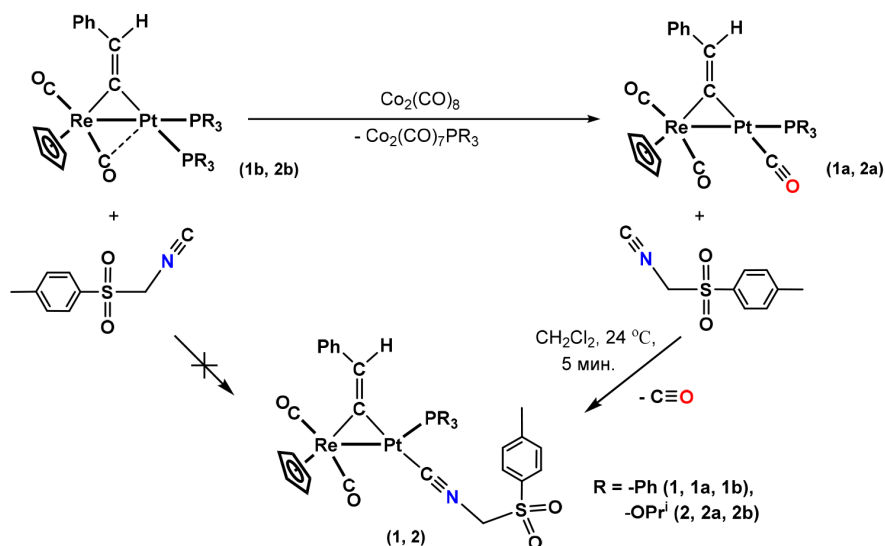
Результаты и обсуждение

В качестве исходных соединений для реализации возможности введения изоцианидной группы, 1-(изоцианометилсульфонил)-4-метилбензола, в координационную сферу атома платины биядерных RePt μ -винилиденов было предложено использовать два типа комплексов: $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})(\text{L})$ [$\text{L} = \text{PPh}_3$ (**1a**), $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$ (**2a**)] и $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{L})(\text{L}')$ [$\text{L} = \text{L}' = \text{PPh}_3$ (**1b**), $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$ (**2b**)]. Выявлено, что ToSMeIC с **1b** и **2b** не взаимодействует, замещения фосфорсодержащих лигандов при атоме платины не происходит, тогда как его реакции с комплексами **1a** и **2a**, наоборот, приводят к селективному замещению карбонильных групп при атоме платины и образованию целевых комплексов **1** и **2** с выходами 95 и 92 % соответственно (рис. 1). Такое поведение 1-(изоцианометилсульфонил)-4-метилбензола связано с тем, что по своей σ -донорной способности он занимает промежуточное положение между фосфорсодержащими и карбонильными лигандами.

Полученные соединения **1** и **2** представляют собой желтые мелкокристаллические вещества, хорошо растворимые в полярных органических растворителях. Комплексы изучены методами ЯМР и ИК спектроскопии (табл. 1 и 2).

В ИК-спектрах исходных «трикарбонильных» комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})(\text{L})$ [$\text{L} = \text{PPh}_3$ (**1a**), $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$ (**2a**)] в области валентных колебаний CO -групп наблюдаются три полосы поглощения, две низкочастотные отнесены к карбонилам, связанным с атомом рения. Высоко-частотная полоса при 2030 см^{-1} – к колебаниям CO -группы при атоме платины (табл. 1) [16–17]. В ИК-спектрах изоцианидных комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{ToSMeIC})(\text{L})$ [$\text{L} = \text{PPh}_3$ (**1**), $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$ (**2**)] полоса $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ карбонильной группы при атоме платины отсутствует, но при этом появляется новая высокочастотная полоса поглощения при 2137 см^{-1} (**1**) и 2146 см^{-1} (**2**), соответствующая валентным колебаниям изоцианидной группы $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, координированной с атомом платины. Остальные полосы $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ карбонильных лигандов при атоме рения в комплексах **1** и **2** существенно смещаются в низкочастотную область по сравнению с аналогичными полосами

¹ Использование различных рабочих электродов позволяет исследовать процессы окисления и восстановления соединений в более широкой области потенциалов. Так, рабочая область измерения потенциалов в ацетонитриле (относительно $\text{Ag}/0.1$ М AgNO_3 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 $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{TosMIC})(\text{L})$ [$\text{L} = \text{PPh}_3$ (**1**), $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$ (**2**)]Fig. 1. Scheme of $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{TosMIC})(\text{L})$ [$\text{L} = \text{PPh}_3$ (**1**), $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$ (**2**)] synthesisТаблица 1. Данные ИК спектров комплексов $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{L})(\text{L}')$ Table 1. IR data for the $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{L})(\text{L}')$

Комплекс	ν , cm^{-1} (в р-ре CH_2Cl_2)	$\Delta\nu(\text{CO})$
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{TosMIC})(\text{PPh}_3)$ (1)	2137 $\nu(\text{CN})$, 1926, 1862 $\nu(\text{CO})$	64
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})(\text{PPh}_3)$ (1a)	2030, 1941, 1876 $\nu(\text{CO})$	63
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{TosMIC})[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]$ (2)	2146 $\nu(\text{CN})$, 1927, 1864 $\nu(\text{CO})$	63
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]$ (2a)	2030, 1940, 1878 $\nu(\text{CO})$	62

в исходных соединениях, что обусловлено большей электронодонорной способностью лиганда TosMIC, чем CO-группы. Однако следует отметить, что величина $\Delta\nu(\text{CO})$, определяющая степень полумостикового взаимодействия между π^* орбиталями CO-группы и заполненными d-орбиталями платины [20], при переходе от комплексов **1a** и **2a** к комплексам **1** и **2** практически не меняется. Это свидетельствует о том, что замена карбонильного лиганда при атоме Pt на более электронодонорный TosMIC приводит лишь к увеличению электронной плотности на соседнем атоме Re, но практически не способствует переносу электронной плотности с атома платины на π^* орбитали CO-группы на атоме рения.

Присутствие в полученных комплексах **1** и **2** мостиковых $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -координированных фенилвинилиденовых и η^5 -циклопентадиенильных лигандов доказывают данные спектров ЯМР ^1H и ^{13}C . Сигналы атомов этих групп наблюдаются в их типичных областях δ спектра [14], а также близки к соответствующим значениям в комплексах **1a**, **2a** и **1b**, **2b** [14, 16]. Сигналы ядер углерода изоцианидной группы лиганда TosMIC в спектрах ЯМР ^{13}C комплексов **1** и **2** обнаружены при δ 168.2 и 165.9 м.д. соответственно и находятся в характерной области δ $\text{C}\equiv\text{N-R}$ лигандов,

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

№	ЯМР (δ , м.д.; J , Гц)								
	^1H		^{13}C				^{31}P		
	=CH	C_5H_5	$\mu\text{-C}^1=\text{C}^2\text{HPh}$		C_5H_5	$\text{C}\equiv\text{N-}$	Pt-CO	PPh_3	$\text{P}(\text{OPr}^i)_3$
		$\text{C}^1=$	$=\text{C}^2$						
1	7,76 дд, $^4J_{\text{PH}} = 12,4$ $^3J_{\text{PH}} = 24,7$	5,01 с	228,7 д, $^2J_{\text{PC}} = 1$ $J_{\text{PC}} = 822$	141,8 д, $^3J_{\text{PC}} = 5$ $^2J_{\text{PC}} = 103$	86,3 с	168,2 д, $^2J_{\text{PC}} = 1$	-	33,6 д, $J_{\text{PtP}} = 4217$	-
2	8,85 дд, $^4J_{\text{PH}} = 15,3$ $^3J_{\text{PH}} = 16,4$	4,91 с	226,5 дд, $^2J_{\text{PC}} = 5$ $J_{\text{PC}} = 818$	140,6 дд, $^3J_{\text{PC}} = 4$ $^2J_{\text{PC}} = 111$	86,0 с	165,9 д, $^2J_{\text{PC}} = 6$	-	-	125,4 д, $J_{\text{PtP}} = 6723$

^a – ЯМР-спектры комплекса **1** записаны в CDCl_3 , комплекса **2** – в C_6D_6 .

координированных с атомами платины в низких степенях окисления [21]. Сигналы карбонильных групп, координированных с атомом рения в спектрах ЯМР ^{13}C комплексов **1** и **2**, уширены и не проявляются. Такое уширение объясняется конформационной подвижностью СО лигандов во фрагменте $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}]$ и ранее неоднократно наблюдалось [14, 22].

В спектрах ЯМР ^{31}P комплексов **1** и **2** сигналы ядер фосфорных лигандов проявляются в виде дублетов за счет спин-спинового взаимодействия с ядрами ^{195}Pt . Сравнение данных спектров ЯМР ^{31}P целевых и исходных комплексов позволяет получить информацию о взаимном расположении изоцианидного и фосфорсодержащих лигандов в координационной сфере атома платины новых соединений **1** и **2**. Так, в бистрифенилфосфиновом **1b** и бистриизопропилфосфитном **2b** комплексах атомы фосфора советующих лигандов неэквивалентны и находятся в разных положениях относительно μ -винилиденового лиганда, что отражается в их спектрах ЯМР ^{31}P – сигнал в слабом поле, имеющий большую величину константы J_{PtP} был отнесен к атому P^1 , находящемуся в *цис*-положении к винилиденовому лиганду, а сигнал в сильном поле со значительно меньшей константой J_{PtP} – к атому P^2 в *транс*-положении к винилидену [14]. В спектрах ЯМР ^{31}P трикарбонильных комплексов **1a** и **2a** присутствует только один сигнал фосфорсодержащего лиганда с константами J_{PtP} 4069 и 6442 Гц соответственно, свидетельствующими о *транс*-положении лигандов PPh_3 и $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$ относительно ренийсодержащего фрагмента, что было подтверждено данными РСА [16, 17]. В спектрах ЯМР ^{31}P комплексов **1** и **2** константы спин-спинового взаимодействия с ядрами ^{195}Pt лигандов PPh_3 и $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$ соизмеримы с константами J_{PtP} фосфорсодержащих лигандов, находящихся в *транс*-положении к атому рения в комплексах **1a**, **1b** и **2a**, **2b** [16, 17]. Таким образом, лиганды PPh_3 и $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$ в комплексах **1** и **2** находятся в *транс*-положении относительно фрагмента $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}]$, а 1-(изоцианометилсульфонил)-4-метилбензол – в *цис*-положении.

Редокс-свойства комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{TosMIC})(\text{L})$ [$\text{L} = \text{PPh}_3$ (**1**), $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$ (**2**)] исследованы методами циклической вольтамперометрии на Pt и Cu электродах и полярографии на р.к.э. Электрохимические характеристики **1**, **2**, а также ранее изученных биядерных **1a**, **2a**, **1b**, **2b** [16, 23] и мооядерных $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$ фенилвинилиденовых комплексов приведены в табл. 3, пример ЦВА **1** на Cu электроде – на рис. 2.

Таблица 3. Электрохимические характеристики комплексов $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{L})(\text{L}')$ и $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}(\text{MeCN}, 0.1 \text{ M Et}_4\text{NBF}_4, 2 \text{ mM}, \text{Ag}/0.1 \text{ M AgNO}_3 \text{ в MeCN})$

Table 3. Electrochemical properties of $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{L})(\text{L}')$ and $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}(\text{MeCN}, 0.1 \text{ M Et}_4\text{NBF}_4, 2 \text{ mM}, \text{Ag}/0.1 \text{ M AgNO}_3 \text{ in MeCN})$

Комплекс	$E_{1/2}, \text{B (n)}$		
	Окисл.		Восст.
	Pt	CY	Р.к.э.
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{TosMIC})(\text{PPh}_3) \text{ (1)}$	-0.02(1)	0.05(1) ^a	-2.15(1)
	0.33(<<1)	0.36(<<1) ^a	-2.81(1)
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{TosMIC})[\text{P}(\text{OPr}^i)_3] \text{ (2)}$	0.06(1)	0.15(1) ^a	-2.32(1)
	0.34(<<1)	0.43(<<1) ^a	-2.80(1)
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})(\text{PPh}_3) \text{ (1a)}$	0.17(1) ^a	0.18(1) ^a	-2.33(1)
	1.07(<1)	1.02(<1)	-3.00(1)
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})[\text{P}(\text{OPr}^i)_3] \text{ (2a)}$	0.22(1)	0.26(1) ^a	-2.47(1)
			-2.71(1)
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2 \text{ (1b)}$			-3.00(1)
	-0.07(1)	0.00(1)	-2.60(1)
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]_2 \text{ (2b)}$	0.26(<1)	0.29(<1)	-2.80(1)
	0.33(<1)	0.36(<1)	-3.00(1)
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$	-0.12(1)	-0.07(1)	-2.87(1)
	0.33(1)	0.35(1)	-2.87(1)
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$			-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), ^a – квазиобратимая стадия.

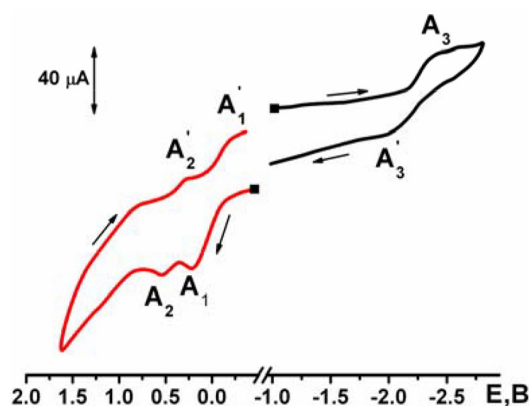


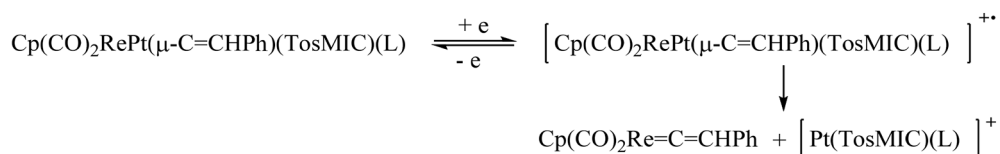
Рис. 2. ЦВА комплекса $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{TosMIC})(\text{PPh}_3) \text{ (1)}$ (CY, MeCN, 0.1 M Et_4NBF_4 , Ag/0.1 M AgNO_3 в MeCN, C = 2 mM, V = 25 мВ/с)

Fig. 2. Cyclic voltammogram of complex $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{TosMIC})(\text{PPh}_3) \text{ (1)}$ (GC, MeCN, 0.1 M Et_4NBF_4 , Ag/0.1 M AgNO_3 in MeCN, C = 2 mM, scan rate 25 mV c^{-1})

На циклических вольтамперограммах и полярограммах комплексов **1**, **2** наблюдаются по две стадии окисления и восстановления (табл. 3), причем первые одноэлектронные редокс-стадии на CY электроде квазиобратимы (отношение предельных токов катодного и анодного пи-

ков первой стадии окисления комплекса **1** составляет $I_{pc}/I_{pa} = 0.55$ (рис. 1, пики A'_1 , A_1), анодного и катодного пиков первой стадии восстановления **1** $I_{pa}/I_{pc} = 0.86$ (рис. 1, пики A'_3 , A_3), для комплекса **2** – $I_{pc}/I_{pa} = 0.63$, $I_{pa}/I_{pc} = 0.32$ соответственно). Одноэлектронное окисление **1** и **2** протекает при потенциалах промежуточных между значениями $E_{1/2}$ окисления «трикарбонильных» комплексов **1a**, **2a** и комплексов **1b**, **2b**, что согласуется с большей σ -донорной способностью TosMIC лиганда по сравнению с CO, но меньшей, чем PPh_3 и $P(OPr^i)_3$.

Наличие второй небольшой волны окисления биядерных комплексов **1**, **2** (рис. 1, пик A_2), значение потенциала которой близко к $E_{1/2}$ окисления мооядерного комплекса $Cp(CO)_2Re=C=CHPh$ (табл. 3), свидетельствует о его образовании в результате одноэлектронного окисления **1**, **2** по схеме, подобной ранее установленной для **1b**, **2b** [16, 23]. Однако квазиобратимость первых редокс-стадий комплексов **1**, **2** указывает на их большую устойчивость в редокс-реакциях по сравнению с **1b** и **2b**, но меньшую, чем у комплексов **1a** и **2a**. На основании полученных результатов предложена следующая схема окисления изученных комплексов:



Таким образом, впервые показана возможность введения $C\equiv N-R$ лигандов в координационное окружение атома платины биядерных μ -винилиденовых $RePt$ -комплексов. В основе предложенной методики синтеза $Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)(TosMIC)(L)$ [$L = PPh_3$ (**1**), $P(OPr^i)_3$ (**2**)] лежит способность карбонильного лиганда при атоме платины в соединениях $Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)(CO)(L)$ [$L = PPh_3$ (**1a**), $P(OPr^i)_3$ (**2a**)] селективно замещаться на более σ -донорные лиганды. Изучены ИК и ЯМР спектроскопические характеристики новых комплексов **1** и **2**, на основании которых предложено их строение. Электрохимическими методами исследованы редокс-свойства комплексов **1** и **2**, результаты которых согласуются с выводами, сделанными на основе спектроскопических данных.

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 КНЦ 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

- Gervasio G., Sappa E., Secco A. Advances in the chemistry of alkyne-substituted homo- and heterometallic carbonyl clusters of the iron, cobalt and nickel triads. An update. *J. Organomet. Chem.* 2014. Vol. 751, P. 111-152.
- Sánchez-Cabrera G., Zuno-Cruz F.J., Rosales-Hoz M.J. Reactivity of alkyne-substituted transition metalclusters: An Overview. *J. Clust. Sci.* 2014. Vol. 25, P. 51-82.

3. Buchwalter P., Rosé J., Braunstein P. Multimetallic catalysis based on heterometallic complexes and clusters. *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115, P. 28-126.
4. Sculfort S., Braunstein P. Intramolecular d^{10} - d^{10} interactions in heterometallic clusters of the transition metals. *Chem. Soc. Rev.* 2011. Vol. 40, P. 2741-2760.
5. Karunananda M.K., Mankad N.P. E-Selective semi-hydrogenation of alkynes by heterobimetallic catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137(46), P. 14598–14601.
6. Mohamed A.S., Jourdain I., Knorr M., Boullanger S., Brieger L., Strohmam 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.
7. Jourdain I., Knorr M., Strohmam C., Unkelbach Ch., Rojo S., Gomez-Iglesias P., Villanfane F. Reactivity of silyl-substituted Iron–Platinum hydride complexes toward unsaturated molecules: 4. insertion of fluorinated aromatic alkynes into the Platinum–hydride bond. Synthesis and reactivity of heterobimetallic dimetallacylopentenone, dimetallacyclobutene, μ -vinylidene, and μ_2 - σ -alkenyl complexes. *Organometallics.* 2013. Vol. 32, P. 5343-5359.
8. Slaney M.E., Ferguson M.J., McDonald R., Cowie M. Tandem C–F and C–H bond activation in fluoroolefins promoted by a bis(diethylphosphino)methane-bridged diiridium complex: role of water in the activation processes. *Organometallics.* 2012. Vol. 31, P. 1384–1396.
9. Werner H. Garcia Alonso F.J., Otto H., Peters K., von Schnering H.G. 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.
10. Berenguer J.R., Lalinde E., Teresa Moreno M. An overview of the chemistry of homo and heteropolynuclear platinum complexes containing bridging acetylide (μ - $C\equiv CR$) ligands. *Coord. Chem. Rev.* 2010. Vol. 254(7–8), P. 832–875.
11. Stone F.G.A. Zero-valent platinum complexes and their role in the synthesis of di-, tri-, and tetra-nuclear metal compounds. *Inorganica Chim. Acta.* 1981. Vol. 50, P. 33–42.
12. 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.
13. 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 $(\eta^5-C_5H_5)(CO)RePt(\mu-C=CHPh)(\mu-CO)(Ph_2PCH_2PPh_2)$. *Russ. Chem. Bull.* 2009. Vol. 58(5), P. 955-963.
14. 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.
15. Verpekin V.V., Kondrasenko A.A., Chudin O.S., Vasiliev A.D., Burmakina G.V., Pavlenko N.I., Rubaylo A.I. 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.
16. 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.

17. 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.

18. Xiao J., Puddephatt R.J. Pt-Re clusters and bimetallic catalysts. *Coord. Chem. Rev.* 1995. Vol. 143, P. 457–500.

19. Robinson A.M., Hensley J.E., Medlin J.W. Bifunctional catalysts for upgrading of biomass-derived oxygenates: A Review. *ACS Catalysis.* 2016. Vol. 6, P. 5026-5043.

20. 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.

21. Barnett B.R., Moore C.E., Rheingold A.L., Figueroa J.S. Cooperative transition metal/lewis acid bond-activation reactions by a bidentate (boryl)iminomethane complex: A significant metal-borane interaction promoted by a small bite-angle Iz chelate. *J. Amer. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136, P. 1062-10265.

22. Anna J.M., King J.T., Kubarych K.J. Multiple structures and dynamics of $[CpRu(CO)_2]_2$ and $[CpFe(CO)_2]_2$ in solution revealed with two-dimensional infrared spectroscopy. *Inorg. Chem.* 2011. Vol. 50(19), P. 9273–9283.

23. 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.