

УДК 547.1'3:546.719

## Синтез, строение и химические свойства новых гетероядерных винилиденовых комплексов со связями Re-M (M = Cu, Fe)

О.С. Чудин<sup>а</sup>, В.А. Соколенко<sup>а</sup>, В.В. Верпекин<sup>а</sup>,  
Н.И. Павленко<sup>а</sup>, А.И. Рубайло<sup>а,б</sup>, А.Б. Антонова<sup>а\*</sup>

<sup>а</sup> Институт химии и химической технологии  
Сибирского отделения Российской академии наук,  
Россия 660049 Красноярск, ул. К. Маркса, 42

<sup>б</sup> Сибирский федеральный университет,  
Россия 660041 Красноярск, пр. Свободный, 79<sup>1</sup>

Received 2.12.2011, received in revised form 9.12.2011, accepted 16.12.2011

В результате присоединения  $[CuCl]$  и  $[Fe(CO)_4]$  к винилиденовому комплексу рения  $Cr(CO)_2Re=C=CHPh$  (1) получены новые гетероядерные комплексы  $[Cr(CO)_2ReCu(\mu-C=CHPh)(\mu-Cl)]_2$  (2) и  $Cr(CO)_2ReFe(\mu-C=CHPh)(CO)_4$  (3). Строение соединений (2) и (3) предложено на основании данных спектров ИК и ЯМР и предполагает наличие мостикового лиганда  $\mu-C=CHPh$  над связями Re-Cu и Re-Fe соответственно. Изучено химическое поведение комплекса (2) в реакциях с  $PPh_3$  и  $Fe_2(CO)_9$ . Проведено сопоставление полученных результатов с данными для ранее изученных родственных соединений марганца.

**Ключевые слова:** рений, медь, железо, винилиденовые комплексы, карбонильные комплексы, гетероядерные комплексы.

**Аббревиатура:** Cr =  $\eta^5$ -циклопентадиенил; ПЭ = петролейный эфир; ЦГ = циклогексан; ТММ = триметиленметан.

### Введение

Комплексы переходных металлов, содержащие винилиденовые лиганды  $C=CRR'$  (R и R' = H, алкил, арил и др.), привлекают внимание в связи с их использованием в стехиометрических синтезах металлоорганических соединений и ценных органических веществ, а также участием в качестве интермедиатов в каталитических процессах [1, 2]. Гетероядерные винили-

\* Corresponding author E-mail address: ale@kraslan.ru

<sup>1</sup> © Siberian Federal University. All rights reserved

денные комплексы могут служить исходными веществами для получения новых полиметаллических материалов.

Общим методом синтеза биядерных гетерометаллических  $\mu$ -винилиденовых комплексов  $[MM'](\mu-C=CHR)$  являются реакции присоединения второго металла  $[M']$  по связи  $M=C$  моноядерных комплексов  $[M]=C=CHR$  [2].

Первые представители биядерных  $\mu$ -винилиденовых комплексов, содержащих медь, были получены при взаимодействии комплексов родия [3, 4] и осмия [5] с  $Cu_2Cl_2$ . Исходя из винилиденового комплекса марганца  $Cp(CO)_2Mn=C=CHPh$  (4) получен  $\mu$ -винилиденовый комплекс  $[Cp(CO)_2MnCu(\mu-C=CHPh)(\mu-Cl)]_2$  (5), строение которого установлено методом РСА [6].

Присоединением фрагмента  $[Fe(CO)_4]$  к комплексам  $Cp(i-Pr_3P)Rh=C=CHR$  ( $R = H, Me, Ph$ ) и  $Cp(CO)_2Mn=C=C(H)COOMe$  получены устойчивые биядерные соединения со связями  $Rh-Fe$  [7] и  $Mn-Fe$  [8] соответственно.

При взаимодействии  $Cp(CO)_2Mn=C=CHPh$  (4) с  $Fe_2(CO)_9$ , вместо ожидаемого  $\mu$ -винилиденового комплекса  $Cp(CO)_2MnFe(\mu-C=CHPh)(CO)_4$  был выделен и структурно охарактеризован комплекс триметиленметанового типа  $\eta^4\{-[Mn(CO)_2Cp](CO)CHPh\}Fe(CO)_3$  (6) [9, 10]. Образование комплекса 6 происходит в результате внутримолекулярного карбонилирования мостикового лиганда  $\mu-C=CHPh$  в биядерном интермедиате  $Cp(CO)_2MnFe(\mu-C=CHPh)(CO)_4$  (6a) [9-11].

Данная статья посвящена синтезу и изучению свойств новых гетероядерных комплексов  $[Cp(CO)_2ReCu(\mu-C=CHPh)(\mu-Cl)]_2$  (2) и  $Cp(CO)_2ReFe(\mu-C=CHPh)(CO)_4$  (3).

### 1. Обсуждение полученных результатов

Взаимодействием  $Cp(CO)_2Re=C=CHPh$  (1) с  $[CuCl]$  получен ранее неизвестный комплекс  $[Cp(CO)_2ReCu(\mu-C=CHPh)(\mu-Cl)]_2$  (2) с выходом 89 % в виде темно-красных устойчивых на воздухе кристаллов (рис. 1).

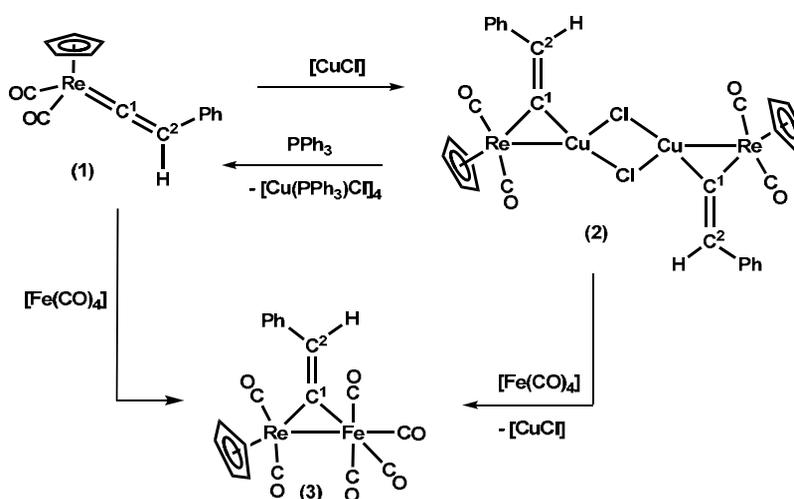


Рис. 1.

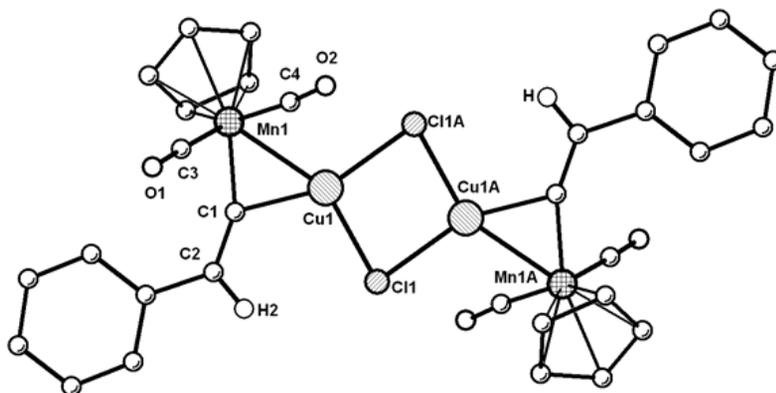


Рис. 2. Структура молекулы  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnCu}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\mu\text{-Cl})_2]$  (**5**) [6]

Строение комплекса **2** предложено на основании данных спектров ИК и ЯМР и сопоставления их с аналогичными характеристиками ранее изученного комплекса  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnCu}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\mu\text{-Cl})_2$  (**5**) [6], охарактеризованного методом РСА (рис. 2).

Так, ИК-спектр комплекса **2** содержит две полосы поглощения  $\nu(\text{CO})$  при 2004, 1937  $\text{cm}^{-1}$ , частоты которых немного повышены по сравнению с  $\nu(\text{CO})$  1996, 1923  $\text{cm}^{-1}$  исходного комплекса  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$  (**1**).

Аналогичный небольшой сдвиг частот  $\nu(\text{CO})$  был отмечен ранее для комплекса  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnCu}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\mu\text{-Cl})_2]$  (**5**) по сравнению с  $\nu(\text{CO})$  исходного соединения  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$  (**4**) (табл. 1).

В таблице 2 представлены основные характеристики спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  комплекса  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReCu}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\mu\text{-Cl})_2]$  (**2**) в сравнении с данными для аналогичного комплекса  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnCu}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\mu\text{-Cl})_2]$  (**5**).

В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  комплекса **2** сигнал ядра  $\text{C}^1$  винилиденового лиганда находится в характерной области  $\delta$  винилиденов с мостиковой  $\mu_2$ -координацией. Вследствие электронодонорного влияния атома рения сигнал  $\text{C}^1$  сдвинут на 45 м.д. в сильное поле по сравнению с сигналом  $\text{C}^1$  комплекса  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnCu}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\mu\text{-Cl})_2]$  (**5**) (табл. 2).

Таблица 1. Данные ИК-спектров  $[\nu(\text{CO}), \text{cm}^{-1}]$  винилиденовых комплексов марганца и рения

Комплекс	$\nu(\text{CO}), \text{cm}^{-1}$ (растворитель)	Лит.
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$ ( <b>4</b> )	2003, 1943 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	[12]
$[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnCu}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\mu\text{-Cl})_2]$ ( <b>5</b> )	2005, 1953 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	[6]
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$ ( <b>1</b> )	1996, 1923 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	[13]
$[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReCu}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\mu\text{-Cl})_2]$ ( <b>2</b> )	2004, 1937 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	Данная работа
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReFe}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_4$ ( <b>3</b> )	2087, 2034, 2007, 2001, 1967, 1921 (ЦГ)	Данная работа
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnFe}(\mu\text{-C}=\text{C}(\text{H})\text{COOMe})$	2090, 2040, 2015, 1975, 1930 (ЦГ)	[8]
$\eta^4\text{-}\{[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cr}](\text{CO})\text{CHPh}\}\text{Fe}(\text{CO})_3$ ( <b>6</b> )	2085, 2055, 2000, 1971, 1917, 1875, 1851, 1844 (ЦГ)	[9]

Таблица 2. Основные данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.)<sup>a</sup>  $\mu$ -винилиденовых комплексов  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MM}'(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{L})$  ( $\text{M} = \text{Re}, \text{Mn}$ ;  $\text{M}' = \text{Cu}, \text{Fe}$ )

Комплекс	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	Лит.
$[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReCu}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\mu\text{-Cl})_2]$ ( <b>2</b> )	6,36с ( $=\text{C}^2\text{H}$ ), 5,85с ( $\text{C}_3\text{H}_5$ )	271,89с ( $\mu\text{-C}^1$ ), 133,12 ( $=\text{C}^2$ )	Данная работа
$[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnCu}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\mu\text{-Cl})_2]$ ( <b>5</b> )	7,69с ( $=\text{C}^2\text{H}$ ), 5,27с ( $\text{C}_3\text{H}_5$ )	317,05с ( $\mu\text{-C}^1$ ), 136,26с ( $=\text{C}^2$ )	[6]
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReFe}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_4$ ( <b>3</b> )	8,06с ( $=\text{C}^2\text{H}$ ), 4,49с ( $\text{C}_3\text{H}_5$ )	215,87с ( $\mu\text{-C}^1$ ), 141,14с ( $=\text{C}^2$ )	Данная работа
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnFe}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_4$ ( <b>6a</b> ) <sup>b</sup>	8,22с, 8,29с ( $=\text{C}^2\text{H}$ ); 4,94с, 4,79с ( $\text{C}_3\text{H}_5$ )	249,02с, 253,91с ( $\mu\text{-C}^1$ ); 142,62с, 141,29с ( $=\text{C}^2$ )	[10]

<sup>a</sup> Для комплексов **2**, **3**, **5** и **6a** в растворе  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , для **3** в  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

<sup>b</sup> Два изомера.

По этой же причине частоты  $\nu(\text{CO})$  в ИК-спектрах комплексов рения **1** и **2** понижены по сравнению с  $\nu(\text{CO})$  для соответствующих комплексов марганца **4** и **5** (табл. 1).

Мы изучили взаимодействие  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  с комплексом  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$  (**1**) (рис. 1), в результате которого был получен новый биядерный  $\mu$ -винилиденовый комплекс  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReFe}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_4$  (**3**) с выходом 73 % (рис. 1). Строение комплекса **3**, показанное на рис. 1, предложено на основании данных спектров ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ .

Как было отмечено, подобная реакция комплекса марганца **4** с  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  привела к соединению  $\eta^4\text{-}\{\text{C}^1[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cr}](\text{C}^3=\text{O})\text{C}^2\text{HPh}\}\text{Fe}(\text{CO})_3$  (**6**) триметиленметанового (ТММ) типа (рис. 3) [9].

В ИК-спектре ТММ-комплекса **6** низкочастотная полоса  $\nu(\text{CO})$  при  $1844\text{ см}^{-1}$  отнесена к группе  $\text{C}^3=\text{O}$  бензилиденкетенового фрагмента  $\text{O}=\text{C}^3=\text{C}^1=\text{C}^2\text{HPh}$  (табл. 1).

Напротив, ИК-спектр комплекса  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReFe}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_4$  (**3**) не содержит полосы около  $1840\text{ см}^{-1}$  и подобен ИК-спектру известного  $\mu$ -винилиденового комплекса  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnFe}(\mu\text{-C}=\text{C}(\text{H})\text{COOMe})(\text{CO})_4$  (табл. 1), строение которого установлено методом РСА [8].

В работе [10] методом спектроскопии ЯМР показано, что стадия реакции (**6a**) $\rightarrow$ (**6**) обратима (рис. 3), и в растворе ТММ-комплекс **6** находится в равновесии с  $\mu$ -винилиденовым изомером  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnFe}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_4$  (**6a**).

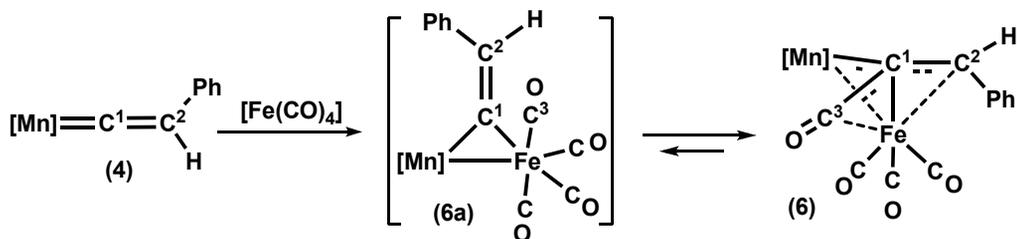


Рис. 3

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  комплекса **3** содержат один набор сигналов, характерных для мостикового лиганда  $\mu\text{-C}^1=\text{C}^2\text{HPh}$ . Сигнал  $\mu\text{-C}^1$  в комплексе **3** закономерно сдвинут в сильное поле по сравнению с сигналом  $\mu\text{-C}^1$  в родственном соединении **6a** (табл. 2).

Мы изучили химическое поведение комплекса  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReCu}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\mu\text{-Cl})_2]$  (**2**) в реакциях с трифенилфосфином и с онакарбонилем железа (рис. 1). При действии  $\text{PPh}_3$  на комплекс **2** связи  $\text{Cu-Re}$  и  $\text{Cu-C}^1$  разрываются и количественно образуется исходный комплекс  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$  (**1**). Взаимодействие комплекса **2** с  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  приводит к переметаллированию, т.е. к замещению фрагмента  $[\text{CuCl}]$  на  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  с образованием  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReFe}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_4$  (**3**).

Следует заметить, что при действии  $\text{PPh}_3$  и  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  на комплекс  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnCu}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\mu\text{-Cl})_2]$  (**5**) также происходит разрушение цикла  $\text{MnCuC}^1$  с образованием комплекса  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$  (**4**) при реакции с  $\text{PPh}_3$  и биядерного ТММ-комплекса **6** при реакции с  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  [6].

Таким образом, в результате присоединения ненасыщенных фрагментов  $[\text{CuCl}]$  и  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  к винилиденовому комплексу рения  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$  (**1**) впервые получены гетероядерные комплексы  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReCu}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\mu\text{-Cl})_2]$  (**2**) и  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReFe}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_4$  (**3**). На основании данных спектров ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  показано, что комплексы **2** и **3** содержат мостиковые винилиденовые лиганды  $\mu\text{-C}=\text{CHPh}$  над связями  $\text{Re-Cu}$  и  $\text{Re-Fe}$  соответственно и строение комплекса **2** аналогично структуре ранее изученного комплекса  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnCu}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\mu\text{-Cl})_2]$  (**5**). При изучении химических свойств комплекса **2** установлено слабое взаимодействие между атомом  $\text{Cu}$  и фрагментом  $[\text{Re-C}^1]$ . Реакция комплекса **2** с  $\text{PPh}_3$  приводит к разрыву связей  $\text{Re-Cu}$  и  $\text{Cu-C}^1$  и образованию исходного комплекса **1**. Действие  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  на комплекс **2** приводит к переметаллированию – замещению фрагмента  $[\text{CuCl}]$  на  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  и образованию  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReFe}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_4$  (**3**).

## 2. Экспериментальная часть

Все операции по синтезу и выделению комплексов проводили в атмосфере аргона. В работе использовали абсолютные растворители, насыщенные аргоном. Исходный комплекс  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$  (**1**) получен по известной методике [14]. Контроль за ходом реакций осуществляли с помощью ТСХ на пластинках Silufol и ИК-спектров.

Спектры ИК регистрировали на ИК Фурье-спектрометре Vector 22 (Bruker, Германия), спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$  – на приборе AVANCE III 600 DPX (Bruker, Germany) в КРЦ КП СО РАН.

### 2.1. Синтез $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReCu}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\mu\text{-Cl})_2]$ (**2**)

Смесь 0,100 г (0,244 ммоль)  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$  (**1**) и 0,030 г (0,3 ммоль)  $\text{CuCl}$  в 20 мл диэтилового эфира перемешивали в течение 4 ч. Затем растворитель удалили в вакууме, сухой остаток растворили в 10 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Раствор профильтровали через стеклянный фильтр Шотта, сконцентрировали в вакууме до объема ~ 3 мл и осторожно добавили ~ 3 мл диэтилового эфира. Полученный раствор выдерживали при комнатной температуре около 2 ч и дополнительно 18 ч при 5 °С. Выпавшие кристаллы отделили от маточного раствора декантацией, промыли эфиром и высушили в токе аргона при 20 °С. Получили 0,110 г (89 %) темно-красных кристаллов комплекса  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReCu}(\mu\text{-C}^1=\text{C}^2\text{HPh})(\mu\text{-Cl})_2]$  (**2**).

Найдено (%): С, 35,47; Н, 2,22.  $C_{30}H_{22}Cl_2Cu_2O_4Re_2$ . Вычислено: С, 35,43; Н, 2,18.

ИК-спектр,  $\nu(CO)$ ,  $cm^{-1}$ : 2004с, 1937ср ( $CH_2Cl_2$ ); 1993с, 1933с (табл. КВr).

Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$  ( $CD_2Cl_2$ ): 5,85 (с, 5H,  $C_5H_5$ ), 6,36 (с, 1H,  $=C^2H$ ), 7,17 (т, 1H,  $C_{пара}H$ ), 7,25 (д, 2H,  $C_{орто}H$ ), 7,34 (т, 2H,  $C_{мета}H$ ).

Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$  ( $CD_2Cl_2$ ): 89,79 (с,  $C_5H_5$ ), 125,94 (с,  $C_{мета}$ ,  $C_6H_5$ ), 126,51 (с,  $C_{пара}$ ,  $C_6H_5$ ), 128,45 (с,  $C_{орто}$ ,  $C_6H_5$ ), 131,70 (с,  $C_{кл}$ ,  $C_6H_5$ ), 133,12 (с,  $=C^2NPh$ ), 195,64 (с, ш,  $Re-CO$ ), 271,89 (с, ш,  $\mu-C^1=$ ).

### 2.2. Синтез $Cp(CO)_2ReFe(\mu-C=CHPh)(CO)_4$ (3).

Смесь 0,050 г (0,122 ммоль) комплекса **1** и 0,100 г (0,275 ммоль)  $Fe_2(CO)_9$  в 20 мл  $Et_2O$  перемешивали в течение 2 ч. Раствор профильтровали через слой  $Al_2O_3$  на фильтре Шотта и упарили в вакууме. Остаток растворили в 7 мл петролейного эфира и нанесли на колонку с  $SiO_2$  ( $l = 80$  мм,  $d = 20$  мм). Первую бесцветную зону, содержащую  $Fe(CO)_5$ , элюировали смесью ПЭ – бензол (20:1). Вторую оранжевую широкую зону элюировали смесью ПЭ – бензол (10 : 1). Смесью ПЭ – бензол (5:1) элюировали третью узкую светло-красную зону, содержащую следы исходного комплекса **1**. После удаления растворителя из элюата второй зоны получили 0,67 г (87 %) светло-оранжевого аморфного комплекса  $Cp(CO)_2ReFe(\mu-C^1=C^2NPh)(CO)_4$  (**3**).

Найдено (%): С, 39,60; Н, 1,99.  $C_{19}H_{11}FeO_6Re$ . Вычислено (%): С, 39,53; Н, 1,92.

ИК-спектр,  $\nu(CO)$ ,  $cm^{-1}$ : 2087с, 2034с, 2007с, 2001с, 1967ср, 1921ср (ЦГ).

Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$  ( $C_6D_6$ ): 4,49 (с, 5H,  $C_5H_5$ ), 7,02 (т, 1H,  $C_{пара}H$ ), 7,18 (т, 2H,  $C_{мета}H$ ), 7,34 (д, 2H,  $C_{орто}H$ ), 8,06 (с, 1H,  $=C^2H$ ).

Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$  ( $C_6D_6$ ): 89,14 (с,  $C_5H_5$ ), 125,66 (с,  $C_{пара}$ ,  $C_6H_5$ ), 127,13 (с,  $C_{мета}$ ,  $C_6H_5$ ), 128,19 (с,  $C_{орто}$ ,  $C_6H_5$ ), 141,06 (с,  $=C^2NPh$ ), 146,41 (с,  $C_{кл}$ ,  $C_6H_5$ ), 201,66с, 199,10с ( $Re-CO$ ), 208,88с, 205,20с ( $Fe-CO$ ), 215,79с (с, ш,  $\mu-C^1=$ ).

### 2.3. Реакция $[Cp(CO)_2ReCu(\mu-C=CHPh)(\mu-Cl)]_2$ (2) с трифенилфосфином

К раствору 0,005 г (0,012 ммоль) комплекса **2** в 3 мл  $CH_2Cl_2$  при перемешивании при 20 °С прибавили 0,010 г (0,038 ммоль)  $PPh_3$ . Анализ пробы реакционной смеси методом ТСХ в присутствии заведомого образца  $Cp(CO)_2Re=C=CHPh$  (**1**) показал наличие в растворе комплекса **1**. Через 40 мин реакцию прекратили и удалили растворитель в вакууме. Сухой остаток экстрагировали гексаном, экстракт профильтровали через 0,2-сантиметровый слой  $SiO_2$  и сконцентрировали в вакууме до объема 2 мл. Полученный раствор выдерживали при минус 18 °С в течение 16 ч. Выпавшие кристаллы комплекса **1** в количестве 0,003 г (75 %) дополнительно идентифицировали по ИК-спектру ( $\nu(CO)$  2000, 1932  $cm^{-1}$  в гексане).

### 2.4. Реакция $[Cp(CO)_2ReCu(\mu-C=CHPh)(\mu-Cl)]_2$ (2) с $Fe_2(CO)_9$

К раствору 0,032 г (0,031 ммоль) комплекса **2** в 5 мл  $CH_2Cl_2$  прибавили 0,023 г (0,063 ммоль)  $Fe_2(CO)_9$  и перемешивали при 20 °С в течение 3 ч. Реакционную смесь упарили в вакууме, сухой остаток экстрагировали гексаном и экстракт хроматографировали на колонке с  $SiO_2$  ( $l = 70$  мм,  $d = 11$  мм). Выделили 0,030 г (85 %) оранжевого комплекса  $Cp(CO)_2ReFe(\mu-C=CHPh)(CO)_4$  (**3**), идентифицированного по ИК-спектру и ТСХ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (проект по программам фундаментальных исследований Президиума РАН № 7.18) и РФФИ (грант 10-03-90751-моб\_ст.).*

### Список литературы

1. Bruce M.I. in: Bruneau C., Dixneuf P.H. (Eds.). Metal Vinylidenes and Allenylidenes in Catalysis. Wiley-VCH. Weinheim. Germany. 2008. P. 1–60.
2. Antonova A.B. Use of the Mn=C=C system in organometallic and organic synthesis// Coord. Chem. Rev. 2007. V. 251. P. 1521–1560.
3. Werner H., Wolf J., Müller O., Krüger C. Ambidentes Verhalten einkerniger Vinylidenrhodium-komplexe – neuartige C-C-Verknüpfung einer Methyl- mit einer Vinylidengruppe// Angew. Chem. 1984. B. 96. S. 421-422.
4. Werner H., Wolf J., Müller O., Krüger C. Vinyliden-Übergangsmetall-Komplexe. IV. Zur Reaktivität der Verbindungen  $C_5H_5Rh(=C=CHR)(PPr^i_3)$  gegenüber  $RhCl(PPr^i_3)_2$  und  $CuCl$ . Synthese neuartiger homo- und heteronuklearer Vinyl- und Vinyliden-verbrückter Zweikernkomplexe// J. Organomet. Chem. 1988. V. 342. P. 381-398.
5. Weinand R., Werner H. Novel benzeneosmium complexes containing alkynyl, vinyl, and vinylidene groups as ligands// J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. P. 1145-1146.
6. Погребняков Д.А., Старикова З.А., Павленко Н.И., Рубайло А.И., Соколенко В.А., Чудин О.С., Антонова А.Б. Синтез и структура  $[Cp(CO)_2MnCu(\mu-C=CHPh)(\mu-Cl)]_2$  – первого винилиденового комплекса со связью Mn-Cu// Изв. АН. Сер. хим. 2002. № 7. С. 1235-1236.
7. Werner H., Garcia Alonso F.J., Otto H. Synthese und Kristallstruktur von Heterometall-zweikernkomplexen mit Vinyliden-brückenliganden// J. Organomet. Chem. 1985. V. 289. P. C5-C12.
8. Kolobova N.E., Ivanov L.L., Zhvanko O.S., Aleksandrov A.G., Struchkov Yu.T. 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. V. 228. No 3. P. 265-272.
9. Andrianov V.G., Struchkov Yu.T., Kolobova N.E., Antonova A.B., Obezyuk N.S. The unusual iron complex with a trimethylenemethane type ligand, ( $\eta^5$ -cyclopentadienyldicarbonylmanganese) (phenylmethylene)carbomethaneiron tricarbonyl  $[Cp(CO)_2MnC(CO)CHPh]Fe(CO)_3$ // J. Organomet. Chem. 1976. V. 122. P. C33-C36.
10. Antonova A.B., Chudin O.S., Vasiliev A.D., Rubaylo A.I., Verpekin V.V., Sokolenko W.A., Pavlenko N.I., Semeikin O.V. Chemistry of vinylidene complexes. XX. Vinylidene carbonylation on the MnFe center: spectroscopic and structural study. X-ray structure of the new trimethylenemethane type MnFe complex// J. Organomet. Chem. 2011. V. 696. P. 963-970.
11. Ivanova Shor E.A., Nasluzov V.A., Shor A.M., Antonova A.B., Rösch N. Vinylidene carbonylation at a manganese-iron complex: a density functional study of mechanism// J. Organomet. Chem. 2011. V. 696. No. 22. P. 3445-3453.
12. Antonova A.B., Kolobova N.E., Petrovsky P.V., Lokshin B.V., Obezyuk N.S. Vinylidene complexes of transition metals. II. A new method of synthesis of vinylidene complexes. Cymantrene derivatives containing phenylvinylidene ligands// J. Organomet. Chem. 1977. V. 137. P. 55-67.

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

14. Valyaev D.A., Semeikin O.V., Peterleitner M.G., Borisov Y.A., Khrustalev V.N., Mazhuga A.M., Kremer E.V., Ustynyuk N.A. Oxidative dehydrodimerization of rhenium vinylidene complex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ : two competitive routes of coupling of  $\sigma$ -phenylethynyl intermediate  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Re}-\text{C}\equiv\text{BCPh}]$ . X-ray structures of rhenium mononuclear  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$  and binuclear  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Re}]_2(\mu_2\text{-C}=\text{C}(\text{Ph})\text{C}\equiv\text{CPh})$  vinylidene compounds// J. Organomet. Chem. 2004. V. 689. P. 3837–3846.

## Synthesis, Molecular constitution and Chemical Properties of New Vinylidene Complexes with the Re-M bonds (M = Cu, Fe)

Oleg S. Chudin<sup>a</sup>, William A. Sokolenko<sup>a</sup>,  
Victor V. Verpekin<sup>a</sup>, Nina I. Pavlenko<sup>a</sup>,  
Anatoly I. Rubaylo<sup>a,b</sup>, Alla B. Antonova<sup>a</sup>.

<sup>a</sup>*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,  
42 K. Marx st., Krasnoyarsk, 660049 Russia*

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

*79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

---

*The additions of the Cu- and Fe-containing unsaturated fragments to the vinylidene complex  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$  (1) afforded new binuclear complexes  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ReCu}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\mu\text{-Cl})_2]$  (2) and  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ReFe}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_4$  (3). Molecular constitution of the compounds 2 and 3 were proposed from IR and NMR spectroscopy data and confirmed the presence of the  $\mu\text{-C}=\text{CHPh}$  ligand bridging the Re-Cu and Re-Fe bonds, correspondingly. The chemical behavior of complex 2 towards action of  $\text{PPh}_3$  and  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  has been investigated. The results obtained were compared with data for relative manganese complexes previously studied.*

*Keywords: rhenium, copper, iron, vinylidene complexes, carbonyl complexes, heteronuclear complexes.*

---