

УДК 547.1'13:546.725:542.06

## Syntheses and Physical-Chemical Properties of Phenylvinylidene Complexes with MnPt Core, Containing Diphenylphosphine Ligand at the Platinum Atom

Oleg S. Chudin<sup>\*a</sup>,

Victor V. Verpekin<sup>a</sup>, Alexander A. Kondrasenko<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 12.02.2018, received in revised form 23.07.2018, accepted 06.09.2018

---

*A synthetic approach to the new heterobinuclear  $\mu$ -phenylvinylidene complexes  $Cp(CO)_2MnPt(\mu-C=CHPh)(PPh_2H)(L)$  [ $L = PPh_3$  (1),  $P(OPr^i)_3$  (2)], containing diphenylphosphine ligand at the platinum atom, was developed. The compounds were studied by IR- and NMR-spectroscopy. Their molecular structures were proposed based on IR, NMR spectroscopic data.*

*Keywords: manganese, platinum, vinylidene, heterometallic complexes, vinylidene complexes, carbonyl ligand, diphenylphosphine.*

---

Citation: 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, 11(3), 390-400. DOI: 10.17516/1998-2836-0085.

---

© Siberian Federal University. All rights reserved

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

# Синтез и физико-химические свойства фенилвинилиденовых комплексов с остовом MnPt, содержащих дифенилфосфиновый лиганд при атоме платины

О.С. Чудин<sup>а</sup>, В.В. Верпекин<sup>а</sup>,  
А.А. Кондрасенко<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

*Разработан метод синтеза новых биядерных  $\mu$ -винилиденовых комплексов типа  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_2\text{H})(\text{L})$  [ $\text{L} = \text{PPh}_3$  (1),  $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$  (2)], содержащих дифенилфосфиновый лиганд  $\text{PPh}_2\text{H}$  при атоме платины. Полученные соединения изучены методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. На основе спектроскопических данных предложено строение комплексов.*

*Ключевые слова:* марганец, платина, винилиден, гетерометаллические комплексы, винилиденовые комплексы, карбонил, дифенилфосфин.

## Введение

Координационные и металлоорганические соединения, содержащие в своих молекулах два и более разных атомов металлов, представляют как научный, так и практический интерес. Исследования структуры физико-химических свойств и закономерностей образования таких соединений вносят вклад в фундаментальные разделы современной химии, такие как теория строения и реакционной способности, теория процессов каталитического синтеза [1–6], а благодаря наличию в своем составе различных атомов металлов и функциональных групп такие полиметаллические комплексы могут обеспечивать возможность протекания двух и более стадий каталитических процессов в пределах одной молекулы и поэтому являются перспективными катализаторами в органической химии [7–12].

Один из методов синтеза подобных гетерометаллических комплексов и кластеров основан на способности моноядерных комплексов, содержащих непредельные углеводородные лиганды, селективно присоединять координационно- и электронно-ненасыщенные металлосоодержащие фрагменты [13–18]. Данный подход успешно реализован нами для синтеза би- и трехядерных гетерометаллических винилиденовых комплексов и кластеров [19–24]. Однако координационные свойства винилиденов существенно ограничены, так как по связи  $\text{C}=\text{C}$  этого лиганда могут присоединяться только до трех координационно- и электронно-

ненасыщенных металлосодержащих фрагментов [20, 24]. Это ограничение можно снять путем введения в лигандное окружение металлов молекул, способных дополнительно координировать атомы других металлов, например дифенилфосфинов [25-27]. В связи с этим нами изучена возможность внедрения в биядерные MnPt  $\mu$ -винилиденовые комплексы дифенилфосфиновых лигандов.

### Экспериментальная часть

Все операции по синтезу и выделению комплексов проводили в атмосфере аргона. Растворители (бензол, диэтиловый эфир, петролейный эфир, хлористый метилен) предварительно очищали от примесей, следов воды и кислорода путем перегонки в инертной атмосфере над соответствующими осушителями. Комплексы  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C=CHPh}) (\text{L})_2$  и  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{CO})(\text{L})$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{P}(\text{OPr}^i)_3$ ) синтезированы по методикам [28, 29]. В экспериментах использован дифенилфосфин  $\text{PPh}_2\text{H}$  (Acros) и октакарбонилдикоальт  $\text{Co}_2(\text{CO})_{10}$  (Aldrich).

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).

Комплексы  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\mu\text{-C=CHPh})\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{H})(\text{L})$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{P}(\text{OPr}^i)_3$ ) синтезированы по следующим методикам:

*Реакция комплекса  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C=CHPh}) (\text{PPh}_3)(\text{CO})$  с  $\text{PPh}_2\text{H}$*

К раствору 0.02 г (0.026 ммоль)  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{PPh}_3)(\text{CO})$  в 0.6 мл  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  в ампуле ЯМР прибавили 4.6 мкл (0.027 ммоль)  $\text{PPh}_2\text{H}$ . Согласно спектрам  $^1\text{H}$  ЯМР и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  реакционная смесь содержит два новых соединения: комплекс  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{PPh}_2\text{H})(\text{PPh}_3)$  (**1**) и комплекс  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{H})$  (**8**) в соотношении 1 : 0.8, соответственно.

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

ИК спектр ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1923, 1828 ( $\nu\text{CO}$ );

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C)  $\delta$ : 4.31 (с,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 5.58 (д,  $-\text{P}\underline{\text{H}}$ ,  $J_{\text{HP}} = 350$ ); 6.99 – 7.72 (Ph); 8.08 (д,  $=\text{C}^2\underline{\text{H}}\text{Ph}_2$ ,  $J_{\text{PH}} = 11.0$ );

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C)  $\delta$ : 5.74 (дд,  $\text{Ph}_2\underline{\text{P}}$ ,  $J_{\text{PP}} = 17.1$ ,  $J_{\text{PtP}} = 2470$ ); 41.04 (дд,  $\text{Ph}_3\underline{\text{P}}$ ,  $J_{\text{PP}} = 17.1$ ,  $J_{\text{PtP}} = 4243$ ).

*Комплекс  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{H})$  (**8**)*

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$ : 4.50 (с,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 5.77 (д,  $-\text{P}\underline{\text{H}}$ ,  $J_{\text{HP}} = 293$ ); 7.07 – 7.74 (Ph); 8.20 (с,  $=\text{C}^2\underline{\text{H}}\text{Ph}_2$ );

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$ : 6.83 (д,  $\text{Ph}_2\underline{\text{P}}$ ,  $J_{\text{PtP}} = 2540$ ).

*Синтез  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C=CHPh}) (\text{PPh}_2\text{H})[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]$  (**2**)*

К раствору 0.100 г (0.141 ммоль)  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{CO})[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]$  (**7**) в 8 мл бензола при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона добавляли 27 мкл (0.155 ммоль)  $\text{PPh}_2\text{H}$ . Реакционную смесь перемешивали в течение 5 мин, растворитель удаляли при пониженном давлении. К полученному остатку добавили 5 мл петролейного эфира и наносили на колонку  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (8×2 см). Колонку элюировали петролейным эфиром и смесью гексан-бензол (2:1). Первая бесцветная зона содержала небольшое количество избытка  $\text{PPh}_2\text{H}$ . Из второй желтой зоны по-

сле удаления растворителя и последующей кристаллизации полученного остатка из диэтилового эфира получено 0.079 г (65%)  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_2\text{H})[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]$  (**1**) в виде темно-оранжевых кристаллов.

ИК спектр ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1923, 1828 ( $\nu(\text{CO})$ ); (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1926, 1829 ( $\nu(\text{CO})$ ).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $T = -15\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta$ : 23.7 (с,  $-\text{CH}_3$ ); 23.9 (с,  $-\text{CH}_3$ ); 70.8 (д,  $-\text{CH}$ ,  $J_{\text{Cpt}} = 23.8$ ); 84.6 (с,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 123.8 (с,  $\text{C}_p$ ,  $=\text{C}=\text{C}^2\text{HPh}$ ); 125.7 (с,  $\text{C}_o$ ,  $=\text{C}=\text{CHPh}$ ); 128.3 (с,  $\text{C}_m$ ,  $=\text{C}=\text{CHPh}$ ); 128.5 (д,  $\text{Ph}_2\text{P}$ ,  $J_{\text{CP}} = 8$ ); 129.2 (д,  $\text{C}_{\text{кп}}$ ,  $\text{Ph}_2\text{P}$ ,  $J_{\text{CP}} = 42.9$ ); 129.8 (с,  $\text{C}_p$ ,  $\text{Ph}_2\text{P}$ ); 130.6 (с,  $\text{C}_p$ ,  $\text{Ph}_2\text{P}$ ); 132.4 (д,  $\text{C}_m$ ,  $\text{Ph}_2\text{P}$ ,  $J_{\text{CP}} = 10.3$ ); 132.5 (д,  $\text{C}_{\text{кп}}$ ,  $\text{Ph}_2\text{P}$ ,  $J_{\text{CP}} = 47.7$ ); 135.5 (д,  $\text{C}_m$ ,  $\text{Ph}_2\text{P}$ ,  $J_{\text{CP}} = 11.1$ ); 140.2 (д,  $=\text{C}=\text{C}^2\text{HPh}$ ,  $J_{\text{Cpt}} = 129.1$ ); 143.6 (д,  $\text{C}_{\text{кп}}$ ,  $=\text{C}=\text{C}^2\text{HPh}$ ,  $J_{\text{CP}} = 11.1$ ); 229.7 (с,  $-\text{CO}$ ); 236.8 (дд,  $-\text{CO}_{\text{sb}}$ ,  $J_{\text{CP}} = 12.7$ ,  $J_{\text{Cpt}} = 103.7$ ); 261.2 (дд,  $=\text{C}=\text{C}^2\text{HPh}$ ,  $J_{\text{CP}} = 62.0$ ,  $J_{\text{Cpt}} = 823.3$ ).

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta$ : 1.15 (д,  $-\text{CH}_3$ ,  $J_{\text{HP}} = 5.5$ ); 1.28 (д,  $-\text{CH}_3$ ,  $J_{\text{HP}} = 5.7$ ); 4.43 (с,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 4.79 (с,  $-\text{CH}$ ); 6.77 (дд,  $-\text{PH}$ ,  $J_{\text{HP}} = 4.8$ ,  $J_{\text{HP}} = 359$ ); 7.13 (т,  $\text{H}_p$ ,  $=\text{C}^2\text{HPh}$ ,  $J_{\text{HH}} = 6.9$ ); 7.35 (т,  $\text{H}_m$ ,  $=\text{C}^2\text{HPh}$ ,  $J_{\text{HH}} = 7.2$ ); 7.48-7.55 (м,  $\text{Ph}_2\text{P}$ ); 7.79 (д,  $\text{H}_o$ ,  $=\text{C}^2\text{HPh}$ ,  $J_{\text{HH}} = 7.32\text{ Hz}$ ); 7.83 (т,  $\text{H}_p$ ,  $\text{Ph}_2\text{P}$ ,  $J_{\text{HH}} = 8.8$ ); 8.75 (ддд,  $=\text{C}^2\text{HPh}$ ,  $J_{\text{PH}} = 14.9$ ,  $J_{\text{PH}} = 30.1$ ).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta$ : 4.25 (дд,  $\text{Ph}_2\text{P}$ ,  $J_{\text{PP}} = 11.4$ ,  $J_{\text{PtP}} = 2252$ ); 132.4 (дд,  $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$ ,  $J_{\text{PP}} = 11.4$ ,  $J_{\text{PtP}} = 6714$ ).

### Результаты и обсуждение

С целью разработки методик синтеза биядерных  $\mu$ -винилиденовых комплексов типа  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_2\text{H})(\text{L})$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3$  (**1**),  $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$  (**2**)), содержащих дифенилфосфиновые лиганды при атоме платины, были изучены реакции комплексов  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{L})_2$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3$  (**3**),  $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$  (**4**)) с дифенилфосфином. Ранее было установлено [29], что трифенилфосфиновые и триизопропилфосфитные лиганды при атоме платины в этих комплексах могут последовательно замещаться на  $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$  или  $\text{PPh}_3$  с первоначальным образованием смешаннолигандного комплекса  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{Pt}[\text{P}(\text{OPr}^i)_3](\text{PPh}_3)$  (**5**) и дальнейшим образованием **3** и **4** (рис. 1).

Однако реакции комплексов **3** и **4** с дифенилфосфином не приводят к замещению фосфорсодержащих лигандов при атоме платины. Нами был предложен другой синтетический подход, предполагающий предварительную обработку **3** и **4** октакарбонилмдикокобальта с образованием комплексов  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{Pt}[\text{L}](\text{CO})$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3$  (**6**),  $[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]$  (**7**)). Введенная карбонильная группа при атоме платины является более лабильной и может с легкостью замещаться на другие лиганды [29, 30]. Действительно, реакция **7** с  $\text{PPh}_2\text{H}$  приводит к селективному замещению группы  $\text{CO}$  и образованию **2** (рис. 2).

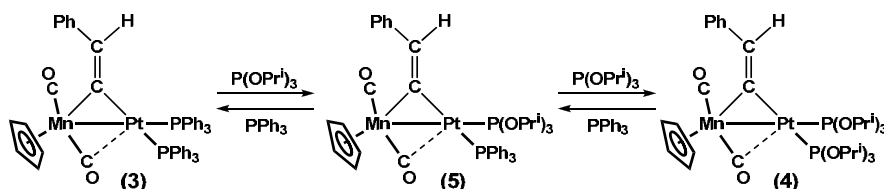


Рис. 1

Fig. 1

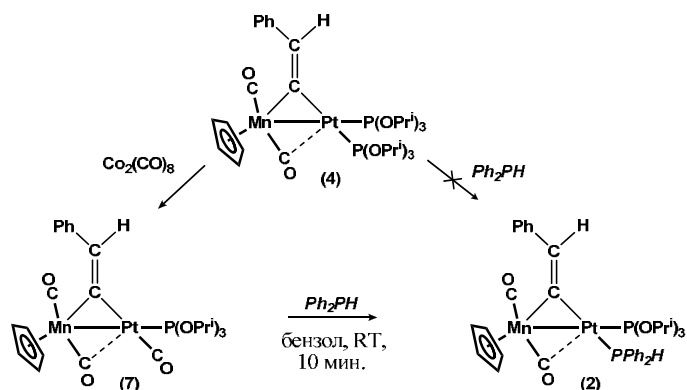


Рис. 2

Fig. 2

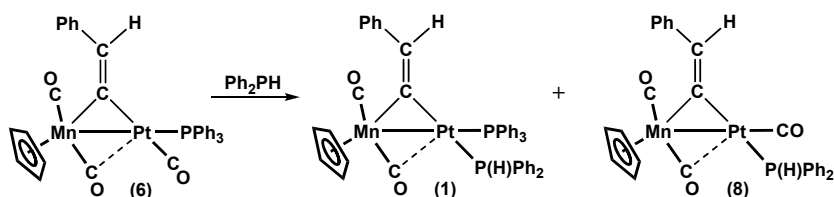


Рис. 3

Fig. 3

Однако в случае комплекса **6** реакция с дифенилфосфином протекает неселективно и приводит к замещению как карбонильного, так и трифенилфосфинового лигандов при атоме платины с образованием смеси продуктов, целевого комплекса **1** и необычного  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})(\text{Ph}_2\text{PH})$  (**8**) (рис. 3).

Близкое значение  $R_f$  комплексов **1** и **8** затрудняет разделение смеси продуктов реакции методом колоночной хроматографии, поэтому эти соединения в индивидуальном виде были выделены с низкими выходами. Полученные соединения **1**, **2** и **8** представляют собой желтые мелкокристаллические вещества, хорошо растворимые в полярных органических растворителях. Комплексы были изучены методами ЯМР- и ИК- спектроскопии.

Установлено, что наличие дифенилфосфиновых лигандов в координационном окружении атома платины полученных комплексов не оказывает значительного влияния на строение комплексов. В комплексах **1**, **2** и **8** сохраняется мостиковая  $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -координация винилиденового лиганда и  $\eta^5$ -конфигурация циклопентадиенила с атомом марганца. Данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , в которых сигналы винилиденового и циклопентадиенильного лигандов находятся в таких же областях  $\delta$ , как и у исходных соединений **3**, **4**, **6** и **7** (табл. 1).

Изучение спектров ЯМР  $^{31}\text{P}$  полученных соединений дает информацию о расположении фосфорсодержащих лигандов относительно друг друга в координационной сфере атома платины. Известно, что в биядерных винилиденовых  $\text{MnPt}$  комплексах атомы фосфора дифосфиновых лигандов неэквивалентны и находятся в разных положениях относительно  $\mu$ -винилиденового

Таблица 1. Данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  и  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , ppm, [ $J$ , Гц]) комплексов  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}[\mu\text{-C}=\text{CHPh}]\text{Pt}(\text{L})(\text{L}')$  ( $\text{L} = \text{PPh}_2\text{H}$ ,  $\text{L}' = \text{PPh}_3$  (**1**);  $\text{L} = \text{PPh}_2\text{H}$ ,  $\text{L}' = \text{P}(\text{OPr}^i)_3$  (**2**);  $\text{L} = \text{PPh}_2\text{H}$ ,  $\text{L}' = \text{CO}$  (**8**);  $\text{L} = \text{L}' = \text{PPh}_3$  (**3**);  $\text{L} = \text{L}' = \text{P}(\text{OPr}^i)_3$  (**4**);  $\text{L} = \text{PPh}_3$ ,  $\text{L}' = \text{CO}$  (**6**);  $\text{L} = \text{P}(\text{OPr}^i)_3$ ,  $\text{L}' = \text{CO}$  (**7**))

Table 1. NMR  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  и  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , ppm, [ $J$ , Hz]) data of complexes  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}[\mu\text{-C}=\text{CHPh}]\text{Pt}(\text{L})(\text{L}')$  ( $\text{L} = \text{PPh}_2\text{H}$ ,  $\text{L}' = \text{PPh}_3$  (**1**);  $\text{L} = \text{PPh}_2\text{H}$ ,  $\text{L}' = \text{P}(\text{OPr}^i)_3$  (**2**);  $\text{L} = \text{PPh}_2\text{H}$ ,  $\text{L}' = \text{CO}$  (**8**);  $\text{L} = \text{L}' = \text{PPh}_3$  (**3**);  $\text{L} = \text{L}' = \text{P}(\text{OPr}^i)_3$  (**4**);  $\text{L} = \text{PPh}_3$ ,  $\text{L}' = \text{CO}$  (**6**);  $\text{L} = \text{P}(\text{OPr}^i)_3$ ,  $\text{L}' = \text{CO}$  (**7**))

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>	-	-	-	8,08 д $^4J_{\text{HP}} = 11,0$	4,31 с	41,04 д $J_{\text{PP}} = 4243$ $^2J_{\text{PP}} = 17,1$	5,74 д $J_{\text{PP}} = 2470$ $^2J_{\text{PP}} = 17,1$
<b>2</b>	261,2 дд $J_{\text{PC1}} = 823,3$ $^2J_{\text{C1P}} = 62,0$	140,2 д $^2J_{\text{PC2}} = 129,1$	84,6 с	8,75 дд $^3J_{\text{PH}} = 30,1$ $^4J_{\text{HP}} = 14,9$	4,43 с	132,4 д $^2J_{\text{PP}} = 11,4$ $J_{\text{PP}} = 6714$	4,25 д $^2J_{\text{PP}} = 11,4$ $J_{\text{PP}} = 2252$
<b>3</b>	264,30 дд $J_{\text{PC1}} = 857,3$ $^2J_{\text{C1P}} = 61,4; 2,5$	141,25 д $^2J_{\text{PC2}} = 114,5$ $^3J_{\text{PC2}} = 6,7$	84,19 с	7,92 д $^3J_{\text{PH}} = 25,6$ $^4J_{\text{PH}} = 12,5$	4,12 с	43,5 д $^2J_{\text{PP}} = 17,1$ $J_{\text{PP}} = 4414$	27,4 д $^2J_{\text{PP}} = 17,1$ $J_{\text{PP}} = 2607$
<b>4</b>	259,48 д $J_{\text{PC1}} = 817,5$ $^2J_{\text{C1P}} = 91,5$	141,36 д $^2J_{\text{PC2}} = 117,8$ $^3J_{\text{PC2}} = 6,5$	84,40 с	8,64 д $^3J_{\text{PH}} = 23,7$ $^4J_{\text{PH}} = 14,9; 20,2$	4,68 с	142,1 д $J_{\text{PP}} = 6640$ $^2J_{\text{PP}} = 11$	145,3 д $J_{\text{PP}} = 4020$ $^2J_{\text{PP}} = 11$
<b>5</b>	259,97 д $J_{\text{PC1}} = 858,6$ $^2J_{\text{C1P}} = 61,0$	140,27 д $^2J_{\text{PC2}} = 122,0$ $^3J_{\text{PC2}} = 6,0$	83,82 с	8,72 дд $^3J_{\text{PH}} = 16,8$ $^4J_{\text{PH}} = 15,2; 13,3$	4,20 с	133,9 д $J_{\text{PP}} = 7048$ $^2J_{\text{PP}} = 11$	29,4 $J_{\text{PP}} = 2356$ $^2J_{\text{PP}} = 11$
<b>6</b>	260,48 д $J_{\text{PC1}} = 916,9$ $^2J_{\text{C1P}} = 2,5$	146,34 д $^2J_{\text{PC2}} = 123,4$ $^3J_{\text{PC2}} = 4,5$	85,05 с	7,74 д $^3J_{\text{PH}} = 40,5$ $^4J_{\text{PH}} = 11,9$	4,72 с	36,5 с $J_{\text{PP}} = 3966$	
<b>8</b>	-	-	-	8,20 с	4,50 с		6,83 д $J_{\text{PP}} = 2540$

лиганда [28]. Эта неэквивалентность отражается в их спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$ . В изученных ранее комплексах **3** и **4** сигнал в слабом поле, имеющий большую величину константы  $J_{\text{PP}}$ , был отнесен к атому  $\text{P}^1$ , находящемуся в *цис*-положении к винилиденовому лиганду, а сигнал в сильном поле со значительно меньшей константой  $J_{\text{PP}}$  – к атому  $\text{P}^2$  в *транс*-положении к винилидену. В случае смешанолигандного комплекса  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{Pt}[\text{P}(\text{OPr}^i)_3](\text{PPh}_3)$  (**5**) наличие сигналов атома фосфора лиганда  $\text{PPh}_3$  при 29,4 м.д. с константой  $J_{\text{PP}} = 2356$  Гц и лиганда  $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$  при 133,9 м.д. с константой  $J_{\text{PP}} = 7048$  Гц свидетельствует о *транс*-расположении лиганда  $\text{PPh}_3$  относительно винилидена [29].

В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  новых комплексов **1** и **2** также наблюдаются неэквивалентные сигналы ядер фосфора. Характерные сигналы в слабом поле дифосфинового лиганда координированного с платиной [27] в комплексах **1** и **2** при 5,74 м.д. и 4,25 м.д., имеют константы  $J_{\text{PP}}$  2470 и 2252 Гц, а константы  $J_{\text{PP}}$  сигналов трифенилфосфинового (41,04 м.д.) и триизопропилфосфитного (132,4 м.д.) лигандов равны 4243 и 6714 Гц, соответственно (табл. 1). Такое соотношение констант  $J_{\text{PP}}$  свидетельствует о том, что дифенилфосфиновые лиганды при атоме платины в обоих комплексах **1** и **2** расположены в *транс*-положении относительно винилидена, тогда как лиганды  $\text{PPh}_3$  и  $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$  в *цис*-положении к нему.

В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  изученного ранее трикарбонильного комплекса  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\text{CO})$  (**6**) содержится синглет с константой  $J_{\text{PtP}} = 3966$  Гц, что свидетельствует о *цис*-положении лиганда  $\text{PPh}_3$  относительно винилидена [29]. В случае же нового трикарбонильного комплекса  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{Pt}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{H})$  (**8**) значение константы  $J_{\text{PtP}}$  при 6,83 м.д. составляет 2540 Гц и указывает на *транс*-ориентацию дифенилфосфинового лиганда (табл. 1). Таким образом, в **8** карбонильная группа при атоме платины находится в *транс*-положении к атому марганца, а  $\text{PPh}_2\text{H}$  лиганд – в *транс*-положении к винилидену. Следует отметить, что такое расположение лигандов при атоме Pt является не вполне типичным [29, 30].

ИК спектры комплексов **1** и **2** в области валентных колебаний CO-групп содержат две полосы, соответствующие колебаниям карбонильных групп, координированных с атомом марганца (табл. 2). Ранее [29, 31] было показано, что в биядерных MnPt комплексах эти группы различаются координацией с соседними атомами металлов, так высокочастотная полоса относится к терминальной CO-группе ( $\text{CO}_t$ ), тогда как низкочастотная соответствует полумостиковой карбонильной группе ( $\text{CO}_{\text{nm}}$ ), дополнительно связанной с соседним атомом платины за счет перекрывания незаполненных  $\pi^*$  орбиталей CO-группы с заполненными d-орбиталями платины (рис. 4).

При этом с увеличением электронодонорной способности лигандов L при атоме Pt и уменьшением создаваемых ими стерических препятствий степень полумостикового взаимодействия усиливается, становясь практически мостиковой (резонансный тип II на рис. 4). Характеристи-

Таблица 2. Данные ИК спектров комплексов  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{L})(\text{L}')$

Table 2. IR data of complexes  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{L})(\text{L}')$

Комплекс	$\nu(\text{CO}), \text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu(\text{CO}), \text{cm}^{-1}$
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_2\text{H})(\text{PPh}_3)$ ( <b>1</b> )	1920, 1828	92
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_2\text{H})[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]$ ( <b>2</b> )	1923, 1828	95
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ ( <b>3</b> )	1924, 1838	86
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]_2$ ( <b>4</b> )	1929, 1863	66
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})[\text{P}(\text{OPr}^i)_3](\text{PPh}_3)$ ( <b>5</b> )	1926, 1842	84
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})(\text{PPh}_3)$ ( <b>6</b> )	2032, 1938, 1871	67
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]$ ( <b>7</b> )	2045, 1928, 1867	61

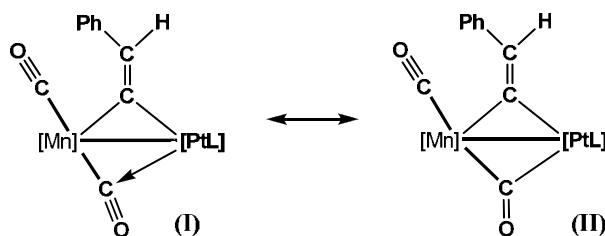


Рис. 4

Fig. 4

кой степени взаимодействия  $\text{CO}_{\text{пм}} \cdots \text{Pt}$  является величина  $\Delta\nu(\text{CO}) = \nu(\text{CO}_t) - \nu(\text{CO}_{\text{пм}})$ , соответствующая разности частот валентных колебаний терминальной и полумостиковой  $\text{CO}$ -групп [31].

Так как  $\sigma$ -донорная способность дифенилфосфинового лиганда меньше трифенилфосфинового, но при этом немного больше триизопропилфосфитного, то в случае замены  $\text{Ph}_3\text{P}$ -лиганда на  $\text{Ph}_2\text{PH}$  следовало бы ожидать сдвига  $\nu(\text{CO})_t$  в высокочастотную область, а при замене  $(\text{OPr}^i)_3\text{P}$ -лиганда на  $\text{Ph}_2\text{PH}$  – незначительного сдвига в низкочастотную область. Однако в ИК спектрах комплексов **1** и **2** наблюдается противоположная картина – частоты  $\nu(\text{CO})_{\text{пм}}$  значительно сдвинуты в низкочастотную область, а значение  $\Delta\nu(\text{CO})$  увеличено относительно комплексов **3-7** [27, 28], что свидетельствует о более сильном взаимодействии  $\text{CO}_{\text{пм}} \cdots \text{Pt}$  в **1** и **2**. Таким образом, в случае комплексов **1** и **2** решающим фактором увеличения полумостикового взаимодействия является не электронодонорная способность дифенилфосфиновых лигандов при атоме платины, а их меньший конический угол ( $\theta = 128^\circ$ ) по сравнению с  $\text{Ph}_3\text{P}$  ( $\theta = 145^\circ$ ) и  $(\text{OPr}^i)_3\text{P}$  ( $\theta = 130^\circ$ ) [32], что приводит к большему взаимодействию  $\text{CO}$ -группы с соседним атомом платины.

Дополнительным свидетельством полумостикового взаимодействия  $\text{CO}_{\text{пм}} \cdots \text{Pt}$  в комплексе **2** является наличие в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$ , снятом при  $-35^\circ\text{C}$ , расщепления сигнала в слабом поле (236.99 м.д.) одной из карбонильных групп на ядрах фосфора и платины с константами  $J_{\text{PC}}$  и  $J_{\text{PtC}}$ , 12.7 и 104 Гц, соответственно. Следует также отметить, что при комнатной температуре спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  комплекса **2** содержит два широких сигнала  $\text{CO}$  при 236.43 и 229.48 м.д., а последовательное понижение температуры до  $-35^\circ\text{C}$  приводит к появлению двух четких сигналов карбонильных групп, узкого синглета (229.78 м.д.) группы  $\text{CO}_t$  и характерного дублета (236.99 м.д.) группы  $\text{CO}_{\text{пм}}$ . Наблюдаемая динамика изменения спектра свидетельствует о наличии процесса обмена положений  $\text{CO}_t$  и  $\text{CO}_{\text{пм}}$ -лигандов, обусловленной конформационной подвижностью фрагмента  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}]$  (рис. 5). Такие процессы наблюдались ранее [33, 34], в том числе для аналогичных биядерных  $\text{RePt}$  комплексов [22].

Таким образом, в настоящей работе разработаны методики синтеза новых биядерных комплексов  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_2\text{H})(\text{L})$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3$  (**1**),  $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$  (**2**),  $\text{CO}$ ) (**8**). На основании анализа их ИК и ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$  спектров и сравнения с данными ранее синтезированных комплексов **3 – 7**, предложено строение полученных соединений **1**, **2** и **8**. Установлено, что введение дифенилфосфинового лиганда в координационную сферу атома платины не приводит к значительным изменениям строения комплексов **1** и **2**, сохраняется мостиковая  $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -координация винилиденового лиганда и  $\eta^5$ -конфигурация циклопентадиенила с атомом марганца. Однако вследствие меньших стерических затруднений, создаваемых лигандом  $\text{Ph}_2\text{PH}$  в комплексах **1**, **2**, наблюдается значительное усиление взаимодействия между полумостиковой карбонильной группой  $\text{CO}_{\text{пм}}$  при атоме Mn и соседним атомом Pt по сравнению с ранее изученными соединениями **3-5**.



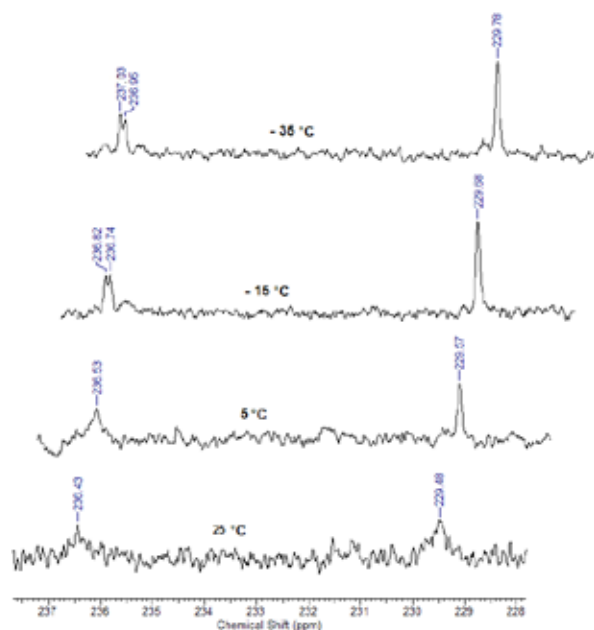


Рис. 5. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  комплекса  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{H})[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]$  (2) при различных температурах

Fig. 5. VT NMR  $^{13}\text{C}$  spectrum of complex  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{H})[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]$  (2)

### 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. Ungvary 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., Johnson B.F.G., Raja R., Sankar G., Midgley P.A. 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(12), P. 3379-3420.
9. Adams R.D., Captain B. Hydrogen Activation by Unsaturated Mixed-Metal Cluster Complexes: New Directions. *Angew. Chemie Int. Ed.* 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 / ed. Adams R.D. Pergamon, 1995. 423 p.

11. Adams R.D., Boswell E.M., Hall M.B., Yang X. Activation of Hydrogen and Related Small Molecules by the  $\text{PtOs}_3(\text{CO})_7(\text{P}-t\text{-Bu}_3)(\mu\text{-P}-t\text{-Bu}_2)(\mu_4\text{-CHCMeCH})$ . *Organometallics* 2008. Vol. 27, P. 4938-4947.
12. 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.
13. Bruce M.I. Organometallic chemistry of vinylidene and related unsaturated carbenes. *Chem. Rev.* 1991. Vol. 91(2), P. 197-257.
14. Zhang L., Zhu B., Xiao N., Xu Q., Tsumori N., Sun J., Yin Y., Chen J. 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(22), P. 4369-4371.
15. Werner H., Alonso F.J.G., Otto H., Peters K., Von Schnering H.G. Vinylidene Transition-metal complexes, VI. The rhodium compounds  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}=\text{CHR})\text{PiPr}_3$  as building blocks for the synthesis of heterometallic Di- and trinuclear vinylidene-bridged complexes. *Chem. Ber.* 1988. Vol. 121(9), P. 1565-1573.
16. Berenguer J.R., Lalinde E., Teresa Moreno M. An overview of the chemistry of homo and heteropolynuclear platinum complexes containing bridging acetylide ( $\mu\text{-C}\equiv\text{CR}$ ) ligands. *Coord. Chem. Rev.* 2010. Vol. 254(7-8), P. 832-875.
17. 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.
18. Bruce M.I. Transition Metal Complexes Containing Allenylidene, Cumulenylidene, and Related Ligands. *Chem. Rev.* 1998. Vol. 98(8), P. 2797-2858.
19. Antonova A.B. Use of the  $\text{Mn}=\text{C}=\text{C}$  system in organometallic and organic synthesis. *Coord. Chem. Rev.* 2007. Vol. 251(11-12), P. 1521-1560.
20. Antonova A.B., Chudin O.S., Vasiliev A.D., Pavlenko N.I., Sokolenko W.A., Rubaylo A.I., Semeikin O.V. Chemistry of vinylidene complexes. XVIII. Synthesis and molecular structure of the novel trinuclear  $\mu_3$ -vinylidene complex  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)$ . *J. Organomet. Chem.* 2009. Vol. 694(1), P. 127-130.
21. 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  $\mu$ -vinylidene complexes with  $\text{Re}-\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) bonds. Molecular structure of  $(\eta\text{-}^5\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\mu\text{-CO})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$ . *Russian Chemical Bulletin, Int. Ed.* 2009, Vol. 58(5), P. 955-963.
22. 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  $\text{RePt}$  and  $\text{MnPt}$   $\mu$ -vinylidene complexes. *Inorganica Chim. Acta* 2013. Vol. 394, P. 328-336.
23. 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.
24. Верпекин В.В., Чудин О.С., Пирязев Д.А., Рубайло А.И., Громилов С.А., Семейкин О.В. Новый трехъядерный  $\mu_3$ -винилиденовый кластер  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_5[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]_2$ . *Журн.*

нал структурной химии 2015. Т. 56(4), С. 823-825. [Verpekin V.V., Chudin O.S., Piryzev D.A., Rubaylo A.I., Gromilov S.A., Semeikin O.V. New trinuclear  $\mu_3$ -vinylidene cluster  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]_2$ . *Russian journal of structural chemistry* 2015. Vol. 56(4), P. 823-825. (In Russ.)]

25. Powell J., Couture Ch., Gregg M.R., Sawyer J.F. Binuclear Phosphido-Bridged CrPt, MoPt, and WPt Complexes. Synthesis of  $(\text{CO})_4\text{M}(\mu\text{-PPh}_2)_2\text{Pt}(\text{PR}_3)$  Complexes and Effect of the  $\text{M}\rightarrow\text{Pt}$  Donor Bond on the Reactivity of the Carbonyl Ligands. *Inorg. Chem.* 1989. Vol. 28, P. 3437-3444.

26. Alonso E., Forniès J., Fortuño C., Martín A., Orpen A.G. Reactivity of a Secondary Phosphine Platinum(II) Complex with  $[\text{Pt}(\text{norbornene})_3]$  and  $\text{PPh}_3$ . Synthesis of New Single Phosphido-Bridged Derivatives of Platinum(I) and Phosphido-Bridged Platinum(II) Hydrides. *Organometallics* 2001. Vol. 20, P. 850-859.

27. Falvello L.R., Forniès J., Martín A., Gómez J., Lalinde E., Moreno M.T., Sacristán J. Synthesis of Heterobridged  $(\mu\text{-C}\equiv\text{CR})(\mu\text{-X})$  ( $\text{X} = \text{PPh}_2, \text{PPh}_2\text{O}$ ) Platinum-Rhodium or Platinum-Iridium Dimers. *Inorg. Chem.* 1999. Vol. 38, P. 3116-3125.

28. Antonova A.B., Kovalenko S.V., Korniyets E.D., Petrovsky P.V., Gulbis G.R., Johansson A.A. Chemistry of Vinylidene Complexes. III. Binuclear Manganese-Platinum Complexes with Bridging Phenylvinylidene Ligand. *Inorganica Chim. Acta* 1985. Vol. 96, P. 1-7.

29. Antonova A.B., Kovalenko S.V., Korniyets E.D., Petrovsky P.V., Johansson A.A., Deykhina N.A. Chemistry of vinylidene complexes. V. The ligand substitution reactions at the platinum atom in complexes  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C=CHPh})\text{L}_2$ . *Inorganica Chim. Acta* 1985. Vol. 105(2), P. 153-163.

30. 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  $\mu$ -vinylidene complex containing RePt core, and platinum-bound carbonyl ligand. Spectroscopic, structural and electrochemical study. *J. Mol. Structure* 2018. Vol. 1163, P. 308-315.

31. 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  $\mu$ -vinylidene complexes. *J. Mol. Structure* 1997. Vol. 408/409, P. 329-332.

32. Tolman C.A. Steric Effects of Phosphorus Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* 1977. Vol. 77(3), P. 313-348.

33. Dawkins G.M., Green M., Jeffery J.C., Sambale C., Stone F.G.A. Formation of a bridged vinylidenedi-iron complex by nucleophilic attack on a carbonyl ligand of  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ , and the synthesis and X-ray crystal structure of  $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\mu\text{-Ph}_2\text{PCHPh}_2)\text{FeH}(\text{CO})_3]$ . *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983. P. 499-506.

34. Colborn R.E., Davies D.L., Dyke A.F., Knox S.A.R., Mead K.A., Orpen A.G. Guerchais J.E., Roué J. Organic chemistry of dinuclear metal centres. Part 12. Synthesis, X-ray crystal structure, and reactivity of the di- $\mu$ -alkylidene complex  $[\text{Ru}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CHMe})(\mu\text{-CMe}_2)(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ : alkylidene linking. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1989. P. 1799-1805.