

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.73

НОВЫЙ ТРЕХЪЯДЕРНЫЙ  $\mu_3$ -ВИНИЛИДЕНОВЫЙ КЛАСТЕР  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]_2$ **В.В. Верпекин<sup>1</sup>, О.С. Чудин<sup>1</sup>, Д.А. Пирязев<sup>2,5</sup>, А.И. Рубайло<sup>1,3,4</sup>,  
С.А. Громилов<sup>2,5</sup>, О.В. Семейкин<sup>6</sup>**<sup>1</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

vuv@sany-ok.ru, vuv@icct.ru

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия<sup>3</sup>Красноярский научный центр СО РАН, Россия<sup>4</sup>Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия<sup>5</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия<sup>6</sup>Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия

Статья поступила 30 декабря 2014 г.

Проведен рентгеноструктурный анализ нового гетерометаллического кластера  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]_2$ . Кристаллографические характеристики:  $a = 11,0275(4)$ ,  $b = 33,0367(12)$ ,  $c = 12,2691(5)$  Å,  $\beta = 98,3660(10)^\circ$ ,  $V = 4422,2(3)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{выч}} = 1,744$  г/см<sup>3</sup>. Кластер содержит фенилвинилиденовый лиганд, координированный с триметаллическим остовом в виде цепи  $\text{Re—Fe—Pt}$  (длины связей  $\text{Re—Fe}$  и  $\text{Fe—Pt}$  составляют 2,794(7) и 2,628(1) Å соответственно; расстояние  $\text{Re}\cdots\text{Pt}$  3,354(1) Å).

DOI: 10.15372/JSC201504025

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

Гетерометаллические соединения, содержащие винилиденовые лиганды, представляют интерес для применения в органическом и металлоорганическом синтезе, в катализе [1—4]. Несмотря на большое число структурно охарактеризованных гетерометаллических  $\mu_3$ -винилиденовых кластеров с остовами типа  $\text{MM}'\text{M}''$  [5, 6], единственным охарактеризованным ренийсодержащим кластером был  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)$  [7]. С целью расширения круга структурно охарактеризованных соединений, содержащих  $\mu_3$ -винилиденовый лиганд координированный с атомами рения, платины и железа, нами синтезирован кластер  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]_2$  и его структура определена методом РСА.

**Синтез.** К раствору  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]_2$  (152 мг, 0,149 ммоль) в 10 мл бензола добавили навеску  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (82 мг, 0,224 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при 24 °С в атмосфере аргона, фильтровали через тефлоновую трубку в другую колбу и упаривали в вакууме. Сухой остаток растворяли в смеси гексан—бензол (5:1) и хроматографировали на колонке с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (9×2 см). Последовательно элюировали три фракции смеси гексан—бензол (9:1), (4:1) и (1:1). Из первой бесцветной фракции после удаления растворителя было получено 6 мг желто-палевого фосфитного комплекса  $\text{Fe}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]$ . Вторая розовая фракция дала 25 мг комплекса  $\text{CpReFe}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{CO})_6$ . Из третьей фракции желто-красного цвета после удаления растворителя и перекристаллизации было получено 110 мг (64 %) желтых кристаллов кластера  $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]_2$ .

## Кристаллографические данные и детали рентгеноструктурного эксперимента

Брутто-формула	$C_{36}H_{53}FeO_{11}P_2PtRe$
Молярная масса, г/моль	1160,86
Температура эксперимента, К	296,15
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/n$
$a, b, c, \text{Å}$	11,0275(4), 33,0367(12), 12,2691(5)
$\beta$ , град.	98,3660(10)
$V, \text{Å}^3$	4422,2(3)
$Z$	4
$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1,744
$\mu, \text{мм}^{-1}$	6,333
$F(000)$	2264,0
Размер кристалла, мм	0,15×0,15×0,1
Излучение	$MoK_{\alpha}$ ( $\lambda = 0,71073$ )
$2\theta$ диапазон, град.	от 3,94 до 54,96
$h, k, l$	$-10 \leq h \leq 14, -41 \leq k \leq 42, -15 \leq l \leq 15$
Число отражений	41922
Независимых отражений	10100 [ $R_{\text{int}} = 0,0387, R_{\sigma} = 0,0391$ ]
Ограничения / число уточняемых параметров	10100 / 0 / 481
GOOF по $F^2$	1,152
$R$ -факторы [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0428, wR_2 = 0,0805$
$R$ -факторы по всем рефлексам	$R_1 = 0,0632, wR_2 = 0,0853$
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}, \text{e}/\text{Å}^3$	1,25 / -1,13

**Рентгеноструктурное исследование.** Исследование монокристалла произведено на автоматическом дифрактометре Bruker X8 Apex, оборудованном двухкоординатным CCD-детектором при 296,15 К. Учет поглощения проводили полуэмпирически с использованием программы SADABS [8]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении с использованием пакета программ SHELXTL [9]. Позиции атомов водорода при атомах углерода рассчитаны геометрически и уточнены в приближении жесткого тела (модель наездника), остальные локализованы из карты разностного электронного синтеза и уточнены в изотропном приближении. Кристаллографические данные и характеристики дифракционного эксперимента приведены в таблице.

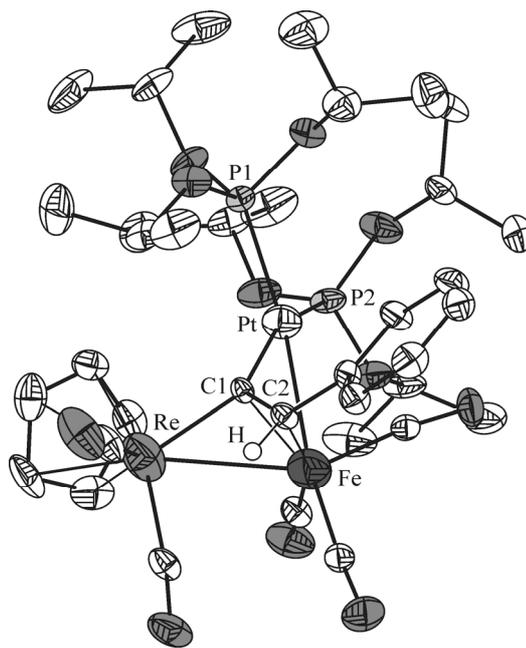
CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, депонирован в Кембриджский банк структурных данных (CCDC) под номером 1021350, откуда может быть свободно получен по запросу на [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

**Результаты и их обсуждение.** Остов кластера представляет собой цепь из трех различных атомов металлов Re—Fe—Pt (см. рисунок). Длины связей Re—Fe, Fe—Pt и величины углов ReFePt, PtReFe, FePtRe составляют 2,7937(10), 2,6279(9) Å и 76,37(3), 49,59(2), 54,04(2)° соответственно. Расстояние между атомами Re и Pt является несвязывающим и составляет 3,354(1) Å, что на 0,5 Å больше суммы ковалентных радиусов этих атомов [10]. Фенилвинилиденовый лиганд, координированный к металлоостову кластера, образует  $\sigma$ -связи с атомами Re и Pt и несимметричную  $\pi$ -связь с центральным атомом Fe. Разница  $\Delta d$  между длинами связей Fe—C1 и Fe—C2 составляет 0,261 Å, что типично для кластеров такого типа [5]. Длины связей Re—C1, Pt—C1 и C1=C2 составляют 2,124(6), 2,022(6) и 1,396(8) Å. Длина связи C1=C2 винилиденового лиганда сопоставима с длинами связи C=C в известных  $\mu_3$ -винилиденовых комплексах [5, 6].

Молекулярная структура кластера  
 $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]_2$ .

Все атомы водорода, за исключением протона винилиденового лиганда, удалены для ясности

Атом Fe имеет октаэдрическое координационное окружение. Фрагменты  $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$  и  $[\text{C1RePtC2}]$  кластера находятся в скошенной конформации. Ось группы  $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$  имеет локальную симметрию  $C_{3v}$  и ее ось совпадает со связью Fe—C1. Подобная геометрия координационного окружения атома железа была найдена для триметиленметановых комплексов железа  $\eta^4\text{-}[\text{C}(\text{CH}_2)_2(\text{CHR})]\text{Fe}(\text{CO})_3$  (R = H, Ph [11—13]). Таким образом, изученный в настоящей работе ReFePt кластер можно рассматривать как гетерометаллический триметиленметановый аналог, в котором "триметиленметановая" система  $\eta^4\text{-}\{\text{C}[\text{Re}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Pt}(\text{P}(\text{OPr}^i)_3)_2]\text{CHPh}\}$  образована изолобальным замещением двух  $[\text{CH}_2]$  групп на изолобальные фрагменты  $[\text{Re}(\text{CO})_2\text{Cp}]$  и  $[\text{Pt}(\text{P}(\text{OPr}^i)_3)_2]$ , а бензилиденовый фрагмент  $[\text{CHPh}]$  является третьим заместителем при центральном атоме C1.



Работа выполнена при финансовой поддержке президиума РАН (программа фундаментальных исследований, проект № 8.15).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rittleng V., Chetcuti M.J. // *Chem. Rev.* – 2007. – **107**, N 3. – P. 797.
2. Adams R.D., Captain B. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2008. – **47**, N 2. – P. 252.
3. Xiao J., Puddephatt R.J. // *Coord. Chem. Rev.* – 1995. – **143**. – P. 457.
4. Sculfort S., Braunstein P. // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – **40**, N 5. – P. 2741.
5. Bruce M.I. // *Chem. Rev.* – 1991. – **91**, N 2. – P. 197.
6. Antonova A.B. // *Coord. Chem. Rev.* – 2007. – **251**, N 11-12. – P. 1521.
7. Antonova A.B. et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2009. – **694**, N 1. – P. 127.
8. Sheldrick G.M. SADABS. Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data. – University of Goettingen, Germany, 1997.
9. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr.* – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112.
10. Cordero B. et al. // *Dalton Trans.* – 2008. – P. 2832.
11. Almenningen A., Haaland A., Wahl K. // *Acta Chem. Scand.* – 1969. – **23**. – P. 1145.
12. Churchill M.R., Gold K. // *Inorg. Chem. Am. Chem. Soc.* – 1969. – **8**, N 3. – P. 401.
13. Donaldson W.A. et al. // *Transit. Met. Chem. Kluwer Academic Publishers—Plenum Publishers.* – 1997. – **22**, N 6. – P. 592.