

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.73

СТРУКТУРА ТРЕХЪЯДЕРНОГО  $\mu_3$ -ВИНИЛИДЕНОВОГО КЛАСТЕРА  $\text{CrMnFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{PPh}_3)(\text{CO})_6$ О.С. Чудин<sup>1</sup>, В.В. Верпекин<sup>1</sup>, А.Д. Васильев<sup>2,3,4</sup>, А.И. Рубайло<sup>1,3,4</sup><sup>1</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

E-mail: oschudin@mail.ru

<sup>2</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия<sup>3</sup>Красноярский научный центр СО РАН, Красноярск, Россия<sup>4</sup>Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

Статья поступила 4 апреля 2016 г.

С доработки — 11 мая 2016 г.

Проведено рентгеноструктурное исследование гетерометаллического кластера  $\text{CrMnFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{PPh}_3)(\text{CO})_6$ . Кристаллографические характеристики:  $a = 32,356(15)$ ,  $b = 11,754(5)$ ,  $c = 20,114(9)$  Å,  $\beta = 115,707(6)^\circ$ ,  $V = 6893(5)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $C2/c$ ,  $Z = 8$ ,  $d_{\text{выч}} = 1,741$  г/см<sup>3</sup>. Молекула кластера содержит мостиковый фенилвинилиденный лиганд, координированный к металлическому остову в виде цепи  $\text{Mn—Fe—Pt}$  (длины связей  $\text{Mn—Fe}$  (2,6768(14) Å) и  $\text{Fe—Pt}$  (2,6280(11) Å); расстояние  $\text{Mn}\cdots\text{Pt}$  (3,6425(19) Å).

DOI: 10.15372/JSC20170323

**Ключевые слова:** марганец, железо, платина, винилиденные комплексы, гетерометаллические кластеры, рентгеноструктурный анализ.

Гетерометаллические кластерные соединения представляют как научный, так и практический интерес для широкого круга исследователей [1–5]. Ранее была изучена серия трехъядерных винилиденных кластеров типа  $\text{CrMnFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{LL}')(\text{CO})_5$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3$  (**1**),  $\eta^1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{P(=O)Ph}_2$  (**2**),  $\text{P(OEt)}_3$ ,  $\text{P(OPr}^i)_3$ ,  $\text{L}' = \text{CO}$ ;  $\text{L} = \text{L}' = \text{P(OEt)}_3$ ,  $\text{P(OPr}^i)_3$ ) [6], однако единственным структурно охарактеризованным примером был комплекс **2** [7]. Позднее нами была синтезирована серия аналогичных комплексов, содержащих рений, установлены структуры  $\text{CrReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{LL}')(\text{CO})_5$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3$ ,  $\text{L}' = \text{CO}$  (**3**) [8];  $\text{L} = \text{L}' = \text{P(OPr}^i)_3$  (**4**) [9]). Поэтому с целью установления влияния природы атома металла и его лигандного окружения на структурные характеристики кластеров, содержащих  $\mu_3$ -винилиденный лиганд, координированный с триметаллическим остовом  $\text{MFePt}$  ( $\text{M} = \text{Re, Mn}$ ), методом РСА была изучена структура кластера  $\text{CrMnFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{PPh}_3)(\text{CO})_6$  (**1**). Синтез комплекса **1** был осуществлен по методике, опубликованной в [6].

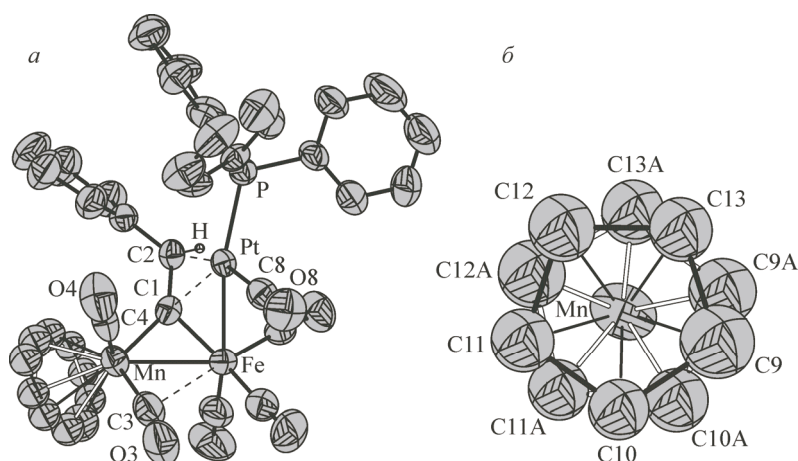
**Рентгеноструктурное исследование.** Исследование монокристалла проведено на автоматическом дифрактометре SMART APEX II (Bruker AXS) Красноярского регионального ЦКП СО РАН, оборудованном двухкоординатным CCD-детектором. Учет поглощения выполнен методом multi-scan с использованием программы SADABS [10]. Структура решена прямыми методами (комплекс SHELXT [11]) и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении с использованием пакета программ SHELXL [12]. Вытянутые эллипсоиды тепловых колебаний атомов углерода фрагмента  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  указывают на разупорядоченность этого цикла поворотом в его плоскости. Поэтому атомы цикла были заданы в двух положениях и уточнялись с наложением условия равенства расстояний  $\text{C—C}$ , а также  $\text{Mn—C}$ . Позиции атомов водо-

рода при атомах углерода рассчитаны геометрически и уточнены в приближении жесткого тела (модель "наездника"), остальные локализованы из разностного синтеза электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. Кристаллографические данные и детали рентгеноструктурного эксперимента:  $C_{37}H_{26}FeO_6PPtMn$ ,  $M = 903,43$  г/моль, температура эксперимента — 296 К, сингония моноклинная, пр. группа  $C2/c$ ; параметры элементарной кристаллической ячейки:  $a = 32,356(15)$ ,  $b = 11,754(5)$ ,  $c = 20,114(9)$  Å,  $\beta = 115,707(6)^\circ$ ,  $V = 6892(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ;  $d_{\text{выч}} = 1,741$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 4,916$  мм<sup>-1</sup>,  $F(000) = 3520$ , размер кристалла  $0,43 \times 0,25 \times 0,21$  мм, излучение  $MoK_\alpha$  ( $\lambda = 0,71073$  Å),  $2\theta$  диапазон  $4,036 \div 49,43^\circ$ ,  $-37 \leq h \leq 37$ ;  $-13 \leq k \leq 13$ ;  $-23 \leq l \leq 23$ , число отражений 23900, независимых отражений 5840 [ $R_{\text{int}} = 0,0574$ ,  $R_{\text{sigma}} = 0,0501$ ], число ограниченный/число параметров 90/382, GOOF 1,011,  $R1 [I \geq 2\sigma(I)] = 0,0319$ ,  $R1/wR2$  по всем рефлексам  $0,0534/0,0678$ ,  $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ ,  $e/\text{Å}^3 = 0,61/-0,50$ .

CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, депонирован в Кембриджский банк структурных данных (CCDC) под номером 1457209, 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.** Центральный фрагмент молекулы кластера **1** представляет собой металлический остов в виде цепи из трех атомов металлов Mn—Fe—Pt (см. рисунок, *a*) и координированный с ним фенилвинилиденовый лиганд. Длины связей Mn—Fe, Fe—Pt и величины углов MnFePt, PtMnFe, FePtMn составляют 2,6768(14), 2,6280(11) Å и 86,72(5), 46,08(5), 47,20(3)° соответственно.  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-лиганд, как было отмечено выше, разупорядочен по двум равнозаселенным позициям (см. рисунок, *b*). Минимальные расстояния от атомов водорода  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-цикла до ближайших атомов состоят из Н—О контактов, из них всего четыре меньше 2,7 Å (от 2,42 до 2,55 Å). Исходя из ван-дер-ваальсовых радиусов водорода (1,2 Å) и кислорода (1,5 Å) можно считать  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-цикл свободным для вращения в своей плоскости. В результате молекула **1** в кристалле представляет собой статистическую суперпозицию двух поворотных изомеров. Несвязывающее расстояние Mn...Pt составляет 3,6425(19) Å, что превышает сумму ковалентных радиусов атомов Mn и Pt на 0,5 Å [13].

В изученном ранее кластере  $CpReFePt(\mu_3-C=CHPh)(PPh_3)(CO)_6$  (**3**), с тем же набором лигандов, как и в молекуле **1**, а также в кластере  $CpReFePt(\mu_3-C=CHPh)(PPh_3)[P(OPr^t)_3]_2(CO)_5$  (**4**) лиганд  $\mu_3-C=CHPh$  образует две  $\sigma$ -связи с атомами Re и Pt, находящимися на конце цепи, и несимметричную  $\pi$ -связь с центральным атомом железа. В отличие от комплексов **3** и **4**, лиганд  $\mu_3-C=CHPh$  кластера **1**, образует  $\sigma$ -связи с соседними атомами Mn и Fe, и практически симметрично  $\eta^2$ -связан с атомом Pt, находящимся на конце цепи. Подобное симметричное  $\eta^2$ -связыва-



Молекулярная структура кластера  $CpMnFePt(\mu_3-C=CHPh)(PPh_3)(CO)_6$  (**1**) (*a*) (атомы водорода, за исключением протона винилиденового лиганда, не показаны); проекция фрагмента  $[CpMn]$  на плоскость  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> кольца (*b*)

ние винилидена с атомом металла на конце цепи было установлено ранее для кластера  $\text{CpMnFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_6[\eta^1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{P(=O)Ph}_2]$  (**2**). Разница  $\Delta d$  между длинами связей Pt—C1 и Pt—C2 в молекуле **1** составляет 0,03, 0,00 и 0,05 Å для двух независимых молекул комплекса **2** [7], в то время как значения  $\Delta d$  в кластерах рения **3** и **4** составляют 0,23 и 0,26 Å соответственно. Длины связей Mn—C1, Fe—C1 и C1=C2 в комплексе **1** составляют 1,939(8), 1,863(5) и 1,427(7) Å соответственно. Длина связи C1=C2 сопоставима с длинами связи C=C в известных  $\mu_3$ -винилиденовых комплексах [14, 15]. Группа C3O3 за счет взаимодействия с соседним атомом Fe является полумостиковой,  $\angle\text{Mn—C3—O3} = 165,9(6)^\circ$ .

Таким образом, в настоящей работе установлена структура кластера  $\text{CpMnFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{PPh}_3)(\text{CO})_6$  (**1**). Показано, что геометрия молекулы кластера **1** аналогична геометрии соединения **2**, но отличается от ренийсодержащих кластеров **3** и **4** характером координации винилиденового лиганда к металлоостову.

Работа выполнена при финансовой поддержке РАН (Комплексная программа фундаментальных исследований Сибирского отделения РАН № П.2 "ИНТЕГРАЦИЯ И РАЗВИТИЕ").

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ritleng 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. *McGlinchey M.J. et al.* // Coord. Chem. Rev. – 1995. – **143**. – P. 331.
6. *Antonova A.B. et al.* // Inorg. Chim. Acta. – 1995. – **230**, N 1-2. – P. 97.
7. *Antonova A.B. et al.* // J. Organomet. Chem. – 1999. – **577**, N 2. – P. 238.
8. *Antonova A.B. et al.* // J. Organomet. Chem. – 2009. – **694**, N 1. – P. 127.
9. *Верпекин В.В., Чудин О.С., Пурыжев Д.А., Рубайло А.И., Громилов С.А., Семейкин О.В.* // Журн. структур. химии. – 2015. – **56**, № 4. – С. 823 – 825.
10. *Sheldrick G.M.* SADABS. Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data. – University of Goettingen, Germany, 1997.
11. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. – 2015. – **A71**. – P. 3.
12. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. – 2015. – **C71**. – P. 3.
13. *Cordero B. et al.* // Dalton Trans. – 2008. – P. 2832.
14. *Bruce M.I.* // Chem. Rev. – 1991. – **91**, N 2. – P. 197.
15. *Antonova A.B.* // Coord. Chem. Rev. – 2007. – **251**, N 11-12. – P. 1521.