

УДК 546.18 : 546.96 : 547.1.13

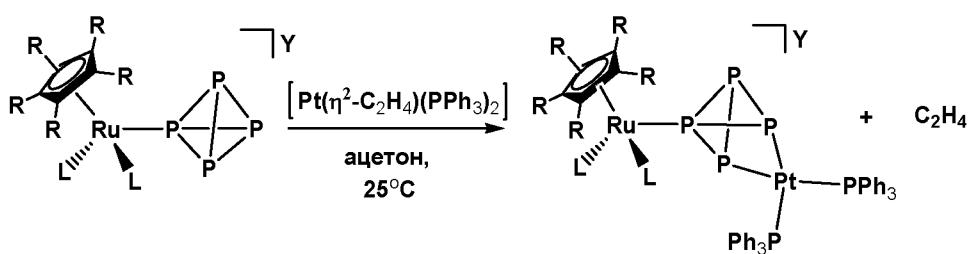
Д. Н. АКБАЕВА

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ  
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ОБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ  
В НОВЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Ru-Pt КОМПЛЕКСАХ  
[Ru( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>)(L)<sub>2</sub>( $\mu$ , $\eta^1$ : $\eta^2$ -P<sub>4</sub>{Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>})]Y**

Реакцией  $\eta^1$ -тетрафосфорных комплексов рутения (II) формулы [Ru( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>)(L)<sub>2</sub>( $\eta^1$ -P<sub>4</sub>)]Y с комплексом платины (0) [Pt( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] в ацетоне впервые синтезированы новые биметаллические Ru-Pt комплексные соединения формулы [Ru( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>)(L)<sub>2</sub>( $\mu$ , $\eta^1$ : $\eta^2$ -P<sub>4</sub>{Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>})]Y [R = H, Me; L = PPh<sub>3</sub>, 1/2dppf (Ph<sub>2</sub>P( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Fe( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)PPh<sub>2</sub>), 1/2dppe (Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>) ; Y = PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, BPPh<sub>4</sub>]. Методами ЯМР <sup>31</sup>P (1М), корреляционной ЯМР <sup>31</sup>P-<sup>31</sup>P COSY, NOESY (2М), <sup>1</sup>H-спектроскопии, элементного анализа определено строение и состав новых биметаллических Ru-Pt комплексных соединений. Установлено, что генерированный карбеноподобный фрагмент Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> присоединяется по P-P связи  $\eta^1$ -координированного тетрафосфора и мигрирует между фосфорными атомами образующегося  $\mu$ , $\eta^1$ : $\eta^2$ -P<sub>4</sub> лиганда. Исследован обменный процесс в новых комплексах.

Благодаря наличию неподеленных пар электронов и валентных d-орбиталей  $\eta^1$ -координированная молекула P<sub>4</sub> в комплексах рутения(II) формулы [Ru( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>)(L)<sub>2</sub>( $\eta^1$ -P<sub>4</sub>)]Y обладает лигандными свойствами и может взаимодействовать с ненасыщенными металлогорганическими фрагментами «металл-лиганд» [1]. В работе [2] описывается внедрение ненасыщенного карбеноподобного фрагмента платины(0) Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> по P-P связи  $\eta^3$ -P<sub>3</sub> трициклофосфорного лиганда в комплексе [Ni(triphos)(L)<sub>2</sub>( $\eta^3$ -P<sub>3</sub>)]BF<sub>4</sub> (triphos = MeC(CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>). Комpleксы, содержащие  $\mu$ , $\eta^1$ : $\eta^2$ -P<sub>4</sub> лиганд и являющиеся результатом взаимодействия  $\eta^1$ -тетрафосфорных комплексов рутения(II) формулы [Ru( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>)(L)<sub>2</sub>( $\eta^1$ -P<sub>4</sub>)]Y с комплексом платины(0) [Pt( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], в литературе до сих пор не встречались. Стабильность и хорошая растворимость  $\eta^1$ -тетрафосфорных комплексов рутения(II) делают их удобными стартовыми реагентами для реакции с ненасыщенными фрагментами «металл-лиганд» [1, 3].

В настоящей работе синтезированы и охарактеризованы новые устойчивые биметаллические Ru-Pt комплексные соединения формулы [Ru( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>)(L)<sub>2</sub>( $\mu$ , $\eta^1$ : $\eta^2$ -P<sub>4</sub>{Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>})]Y [R = H, L = PPh<sub>3</sub>, Y = PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (1a), CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> (1b); R = H (2a), Me (2b), L = 1/2dppf (Ph<sub>2</sub>P( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Fe( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)PPh<sub>2</sub>), Y = PF<sub>6</sub><sup>-</sup>; R = Me, L = 1/2dppe (Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>), Y = BPPh<sub>4</sub> (3)]. Новые комплексы 1-3 получены реакцией  $\eta^1$ -тетрафосфорных комплексов рутения (II) с комплексом платины(0) [Pt( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] в ацетоне при комнатной температуре. Методами ЯМР <sup>31</sup>P (1М), корреляционной ЯМР <sup>31</sup>P-<sup>31</sup>P COSY, NOESY (2М), <sup>1</sup>H-спектроскопии, элементного анализа определены строение и состав новых биметаллических Ru-Pt комплексных соединений и установлено, что генерированный карбеноподобный фрагмент Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> присоединяется по P-P связи  $\eta^1$ -координированного тетрафосфора и мигрирует между фосфорными атомами образующегося  $\mu$ , $\eta^1$ : $\eta^2$ -P<sub>4</sub> лиганда [4-7].



#### Экспериментальная часть

Реакции проводили в атмосфере сухого аргона в колбах Шленка. Растворители сушили и дезэвапоровали согласно стандартным методикам [8]. Комплексы [Ru( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\eta^1$ -P<sub>4</sub>)]PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, [Ru( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\eta^1$ -P<sub>4</sub>)]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, [Ru( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(dppf)( $\eta^1$ -P<sub>4</sub>)]PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, [Ru( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(dppe)( $\eta^1$ -P<sub>4</sub>)]PF<sub>6</sub><sup>-</sup>,

[Ru( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(dppe)( $\eta^1$ -P<sub>4</sub>)]BPh<sub>4</sub> и [Pt( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] синтезировали согласно литературе [1, 3, 9]. ЯМР <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} и <sup>1</sup>H спектры комплексов 1-3 регистрировали на приборах Varian Gemini g300bb, Bruker AC 200 и AMX-400 в ацетоне-d<sub>6</sub> и диметилсульфоксиде-d<sub>6</sub> (Aldrich), двумерные ЯМР <sup>31</sup>P-<sup>31</sup>P COSY и NOESY спектры – на спектрометре Bruker Avance DRX-400. Элементный анализ (C, H, S) выполняли в лаборатории микроанализов химического факультета университета г. Флоренции.

[Ru( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ , $\eta^1$ : $\eta^2$ -P<sub>4</sub>{Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>})]PF<sub>6</sub> (**1a**). К раствору [Ru( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\eta^1$ -P<sub>4</sub>)]PF<sub>6</sub> (0,3 г, 0,31 ммоля) в 50 мл ацетона добавляли [Pt( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,23 г, 0,31 ммоля). Оранжевый раствор мгновенно окрашивался в коричневый цвет. Полученную смесь перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре. После этого растворитель удаляли под вакуумом. Полученный кристаллический продукт **1a** коричневого цвета промывали Et<sub>2</sub>O (10 мл × 2). Выход 0,45 г (85%). Найдено, %: C 54,22; H, 4,35. Для C<sub>77</sub>H<sub>65</sub>F<sub>6</sub>P<sub>9</sub>PtRu вычислено, %: C 54,80; H 3,85.

Соединения **1b**, **2a**, **2b** и **3** синтезировали по аналогичной процедуре, разработанной для комплекса **1a**.

[Ru( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ , $\eta^1$ : $\eta^2$ -P<sub>4</sub>{Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>})]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (**1b**). Выход: 0,47 г (90%). Найдено, %: C 54,56; H 4,04; S 1,72. Для C<sub>78</sub>H<sub>65</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub>P<sub>8</sub>PtRuS вычислено, %: C 55,67; H 3,86; S 1,91.

[Ru( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(dppf)( $\mu$ , $\eta^1$ : $\eta^2$ -P<sub>4</sub>{Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>})]PF<sub>6</sub> (**2a**). Выход 0,3 г (87%). Найдено, %: C 45,90; H 3,55. Для C<sub>51</sub>H<sub>43</sub>FeF<sub>6</sub>P<sub>7</sub>PtRu вычислено, %: C 45,77; H 3,21.

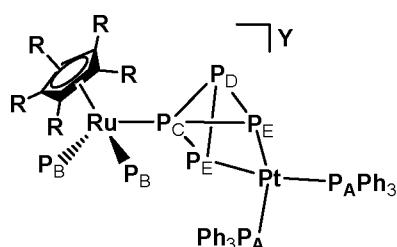
[Ru( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(dppf)( $\mu$ , $\eta^1$ : $\eta^2$ -P<sub>4</sub>{Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>})]PF<sub>6</sub> (**2b**). Выход 0,3 г (86%). Найдено, %: C 47,87; H 3,82. Для C<sub>56</sub>H<sub>53</sub>FeF<sub>6</sub>P<sub>7</sub>PtRu вычислено, %: C 47,76; H 3,76.

[Ru( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(dppe)( $\mu$ , $\eta^1$ : $\eta^2$ -P<sub>4</sub>{Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>})]BPh<sub>4</sub> (**3**). Выход 0,48 г (92%). Найдено, %: C 64,10; H 4,96. Для C<sub>96</sub>H<sub>89</sub>B<sub>8</sub>PtRu вычислено: C 64,17; H 4,95.

### Результаты и их обсуждение

Комплексы **1-3** были выделены в твердом состоянии с хорошими выходами (85–92%). Они стабильны в сухой инертной атмосфере и растворе при комнатной температуре. Комpleксы **1-3** хорошо растворимы в ацетоне и дихлорометане, хуже в тетрагидрофуране, спиртах и нерастворимы в диэтиловом эфире и гексане. Состав и структура комплексов **1-3** установлены на основе данных элементного анализа, методами ЯМР <sup>31</sup>P (1М), корреляционной ЯМР <sup>31</sup>P-<sup>31</sup>P COSY, NOESY (2М), <sup>1</sup>H спектроскопии (табл. 1, рис. 1–5). По данным элементного анализа комплексы **1-3** имеют состав [Ru( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>)(L)<sub>2</sub>( $\mu$ , $\eta^1$ : $\eta^2$ -P<sub>4</sub>{Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>})]Y.

Таблица 1. Химические сдвиги в спектрах ЯМР <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} биметаллических Ru-Pt комплексных соединений **1-3** в ацетоне-d<sub>6</sub>



Комплекс	Химические сдвиги, м.д.					Константы взаимодействия J, Гц		
	P <sub>A</sub>	P <sub>B</sub>	P <sub>C</sub>	P <sub>D</sub>	P <sub>E</sub>	<sup>1</sup> J(Pt-P <sub>A</sub> )	<sup>1</sup> J(P <sub>C</sub> -P <sub>D,E</sub> )	<sup>2</sup> J(P <sub>B</sub> -P <sub>C</sub> )
<b>1a</b>	27,6	51,9	-175,6	-330,6	-242,6	2255,2	213,6	42,4
<b>1b</b>	28,2	51,9	-173,7	-328,6	-239,3	2246,0	213,6	42,5
<b>2a</b>	27,1	52,2	-179,3	-335,6	-245,0	2262,0	211,7	51,5
<b>2b</b>	26,3	50,0	-175,8	-337,0	-241,0	2254,0	208,0	45,8
<b>3</b>	25,8	75,5	-146,7	-348,4	-249,9	2248,0	218,0	42,0

Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  комплексов **1-3** при комнатной температуре показали наличие пяти сигналов с соотношениями интенсивностей  $2 : 2 : 1 : 2 : 1$  (табл. 1). Согласно фосфорным спектрам комплексы **1-3** относятся к  $\text{A}_2\text{B}_2\text{CDE}_2$  спиновой системе. Фосфорные атомы координированного  $\mu,\eta^1:\eta^2$ -тетрафосфорного лиганда составляют  $\text{CDE}_2$  часть спиновой системы. Как видно из табл. 1, химические сдвиги фосфорных атомов фрагментов  $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2$  и  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  дают на спектре дуплет ( $\delta(\text{P}_{\text{B}})_{\text{средн}} = 56,2$  м. д.,  ${}^2J(\text{P}_{\text{B}}-\text{P}_{\text{C}})_{\text{средн}} = 44,8$  Гц) и синглет ( $\delta(\text{P}_{\text{A}})_{\text{средн}} = 27,0$  м. д.) с двумя синглетами слабой интенсивности, возникшими в результате спин-спинового взаимодействия  $^{31}\text{P}, {}^{195}\text{Pt}$  ( ${}^1J(\text{Pt}-\text{P}_{\text{A}})_{\text{средн}} = 2253,0$  Гц) в области слабого поля соответственно. В области сильного поля наблюдаются три сигнала, отвечающие атомам  $\mu,\eta^1:\eta^2\text{-P}_4$  лиганда: квартет триплетов при  $\delta(\text{P}_{\text{C}})_{\text{средн}} = -170,2$  м. д. ( ${}^1J(\text{P}_{\text{C}}-\text{P}_{\text{D,E}})_{\text{средн}} = 213$  Гц), мультиплет при  $\delta(2\text{P}_{\text{E}})_{\text{средн}} = -243,6$  м. д. и мультиплет при  $\delta(\text{P}_{\text{D}})_{\text{средн}} = -336,0$  м. д. Септет при  $-143,1$  м. д. отвечает Р-атому внешнесферного аниона  $\text{PF}_6^-$  ( ${}^1J(\text{PF}) = 714$  Гц) и характерен только для комплексов **1a, 2a, 2b**. Природа контр-аниона не влияет на вид ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектров комплексных соединений **1-3**.

В спектрах ПМР комплексов **1-3** при комнатной температуре присутствуют два сигнала с химическими сдвигами, характерными для циклопентадиенильного и фосфинового лигандов (табл. 2).

Таблица 2. Химические сдвиги в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  биметаллических Ru-Pt комплексных соединений **1-3** в ацетоне- $\text{d}_6$

Комплекс	Лиганд $\text{C}_5\text{R}_5$	Фосфиновый лиганд
<b>1a</b>	4,62 (5Н, синглет, $\text{C}_5\text{H}_5$ )	7,45-7,12 (60Н, мульт, $12\text{C}_6\text{H}_5$ )
<b>1b</b>	4,60 (5Н, синглет, $\text{C}_5\text{H}_5$ )	7,54-7,37 (60Н, мульт, $12\text{C}_6\text{H}_5$ )
<b>2a</b>	4,64 (5Н, синглет, $\text{C}_5\text{H}_5$ )	7,7-7,3 (20Н, мульт, $4\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_5\text{H}_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\text{Fe} + 30\text{H}$ , мульт, $6\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4,36, 4,44, 4,55, 4,62 (8Н, синглет $\times 4, 2(\text{C}_5\text{H}_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\text{Fe}$ )
<b>2b</b>	1,20 (15Н, триплет, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ )	7,7-7,3 (20Н, мульт, $4\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_5\text{H}_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\text{Fe} + 30\text{H}$ , мульт, $6\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4,20, 4,29, 4,35, 4,78 (8Н, синглет $\times 4, 2(\text{C}_5\text{H}_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\text{Fe}$ )
<b>3</b>	1,60 (15Н, триплет, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ )	7,5-7,0 (50Н, мульт, $10\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3,00-2,6 (4Н, мульт, $2\text{CH}_2$ )

Синглеты при 4,62, 4,60 и 4,64 м. д. следует отнести к пяти протонам незамещенного циклопентадиенильного кольца комплексов **1a, 1b** и **2a**, а синглеты при 1,2 и 1,6 м. д. отвечают 15 протонам метильных заместителей пентаметилциклопентадиенильного кольца комплексов **2b** и **3** соответственно. В области более слабого поля наблюдается сложный мультиплет сигналов при 7,0–7,7 м. д., отвечающий ароматическим протонам фенильных групп фосфиновых лигандов ( $\text{PPh}_3$ , dppf и drpe). В протонных спектрах комплексов **2a, 2b** и **3** имеются дополнительные сдвиги. На спектрах ПМР четыре синглета при 4,36, 4,44, 4,55, 4,62 м. д. (комплекс **2a**) и четыре синглета при 4,20, 4,29, 4,35, 4,78 м. д. (комплекс **2b**) отвечают восьми протонам двух циклопентадиенильных колец бидентатного ферроценового фосфинового лиганда. В случае комплекса **3** мультиплет при 2,6–3,0 м. д. соответствует четырем метиленовым протонам бидентатного лиганда drpe.

Структура и пространственное строение полученных комплексов были подтверждены методами одномерной ЯМР (1М) и двумерной корреляционной ЯМР (2М) спектроскопии на ядре  $^{31}\text{P}$  (COSY, NOESY) на примере комплекса **1a**. На рис. 1 приведен спектр ЯМР  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  раствора комплекса **1a** в дейтерированном ацетоне при комнатной температуре. Фосфорный атом лиганда  $\mu,\eta^1:\eta^2\text{-P}_4$ , непосредственно связанный с рутением, обозначен как  $\text{P}_1$ , атомы, связанные с фрагментом  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ , – как  $\text{P}_3$  и  $\text{P}_4$ , а свободный некоординированный – через  $\text{P}_2$ .

Одномерный ЯМР  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  спектр комплекса **1a** содержит набор сигналов, отвечающих фосфорным атомам фрагментов  $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  и атомов  $\text{P}_1, \text{P}_2$  и  $\text{P}_3/\text{P}_4$  лиганда  $\mu,\eta^1:\eta^2\text{-P}_4$  (рис. 1, табл. 1). Двум Р-атомам фрагмента  $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2$  соответствует дуплет в слабом поле при 51,9 м. д. ( ${}^2J(\text{P}_{\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2}-\text{P}_1) = 42,4$  Гц). Синглет при 27,6 м. д. в области слабого поля с двумя синглетами слабой интенсивности отвечает фосфорным атомам фрагмента  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ . Два синглета слабой интенсивности представляют собой  ${}^{195}\text{Pt}$ -сателлиты сигнала фосфорного атома, возникшие вследствие спин-спинового взаимодействия  $^{31}\text{P}, {}^{195}\text{Pt}$  ( ${}^1J(\text{Pt}-\text{P}_{\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2}) = 2253,2$  Гц). Большое значение константы спин-

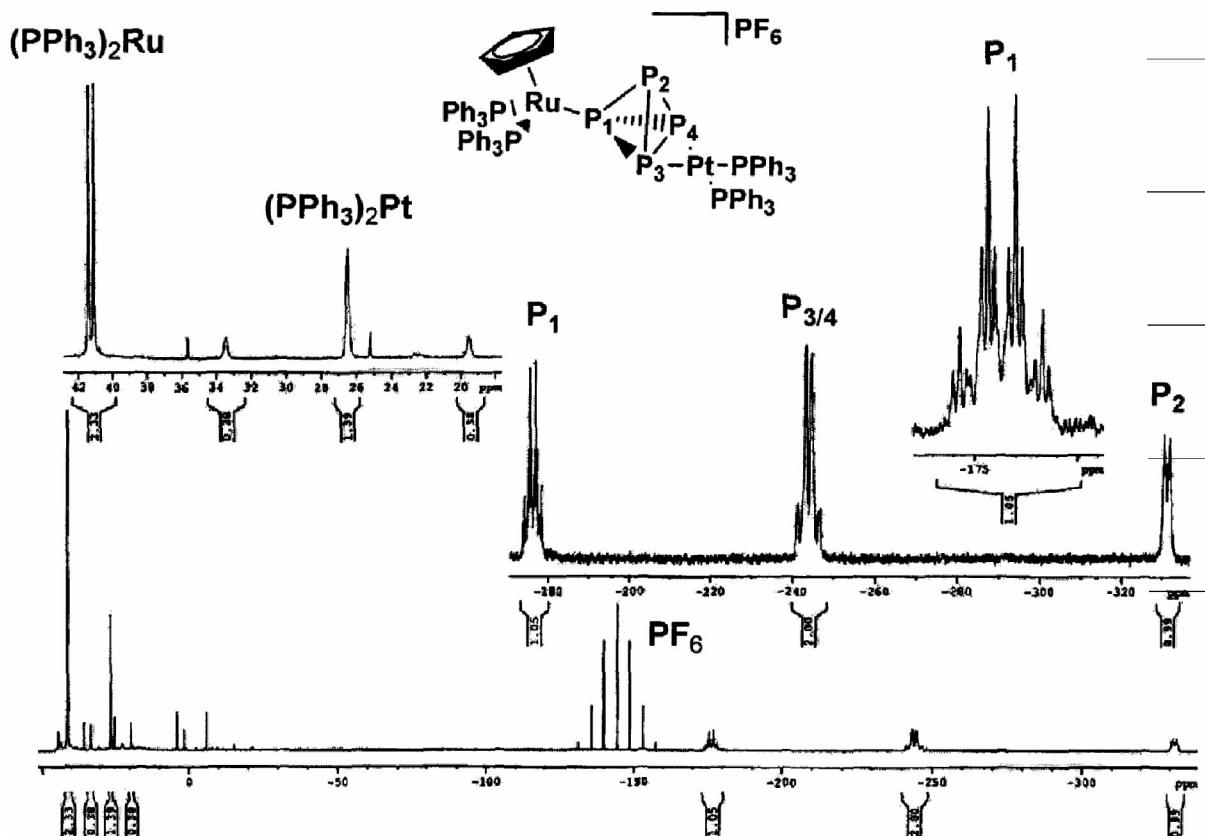


Рис. 1. ЯМР  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  спектр комплекса  $[\text{Ru}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2(\mu,\eta^1:\eta^2-\text{P}_4\{\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\})]\text{PF}_6$  (**1a**) в ацетоне- $\text{d}_6$

спинового взаимодействия наблюдалось и для известного биметаллического Ni-Pt комплекса  $[\text{Ni}(\text{triphos})(\text{L})_2(\mu,\eta^3:\eta^2-\text{P}_3\{\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\})]\text{BF}_4$  ( $^1\text{J}(\text{Pt}-\text{P}_{\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2})=3790$  Гц) [2]. Квартет триплетов при  $-175,6$  м. д. в области сильного поля отвечает фосфорному атому  $\text{P}_1$ , напрямую связанному с рутением, с константой спин-спинового взаимодействия  $^1\text{J}(\text{P}_1-\text{P}_{2,3/4})=213,6$  Гц. Мультиплет при  $-242,6$  м. д. соответствует двум магнитно-эквивалентным атомам  $\text{P}_3$  и  $\text{P}_4$ , связанным с атомом платины фрагмента  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ . Неметаллированному атому  $\text{P}_2$  отвечает также мультиплет при  $-330,6$  м. д. в области сильного поля. Сепстет при  $-143,1$  м. д. соответствует фосфорному атому внешнесферного аниона  $\text{PF}_6^-$  ( $^1\text{J}(\text{PF})=714$  Гц).

Многочисленные попытки закристаллизовать новые биметаллические Ru-Pt комплексы **1-3** из смеси ацетон/пентан методом «медленной» диффузии не увенчались успехом. Поэтому для доказательства предложенной структуры этих соединений снимались двумерные COSY спектры на ядре  $^{31}\text{P}$  комплекса **1a**. Как известно, гомоядерная связь является старым и очень информативным методом [10]. Она позволяет определить, какие группы ядер в молекуле связаны спин-спиновым взаимодействием, что, в свою очередь, часто подтверждает гипотезы о ее строении. Подтверждение спин-спинового взаимодействия с помощью этого эксперимента принято считать доказательством типа структуры.

Дуплет, синглет, квартет триплетов и два мультиплета на одномерном ЯМР  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  и двумерном  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$  COSY спектрах позволяют отнести комплекс **1a** к  $\text{A}_2\text{B}_2\text{CDE}_2$  спиновой системе, в которой имеются пять разных атомов фосфора ( $\text{P}_\text{A}$ ,  $\text{P}_\text{B}$ ,  $\text{P}_\text{C}$ ,  $\text{P}_\text{D}$  и  $\text{P}_\text{E}$ ) (рис. 2). Таким образом, полученные спектроскопические данные свидетельствуют о том, что соединения **1-3** являются продуктами внедрения карбеноподобного фрагмента платины  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  по Р-Р связи  $\eta^1-\text{P}_4$  лиганда.

На рис. 3 представлен фрагмент спектра ЯМР  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$  COSY, содержащего кросс-пики, соответствующие сигналам пар фосфорных атомов  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  и  $\text{P}_3/\text{P}_4$ ,  $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2$  и  $\text{P}_1$ .

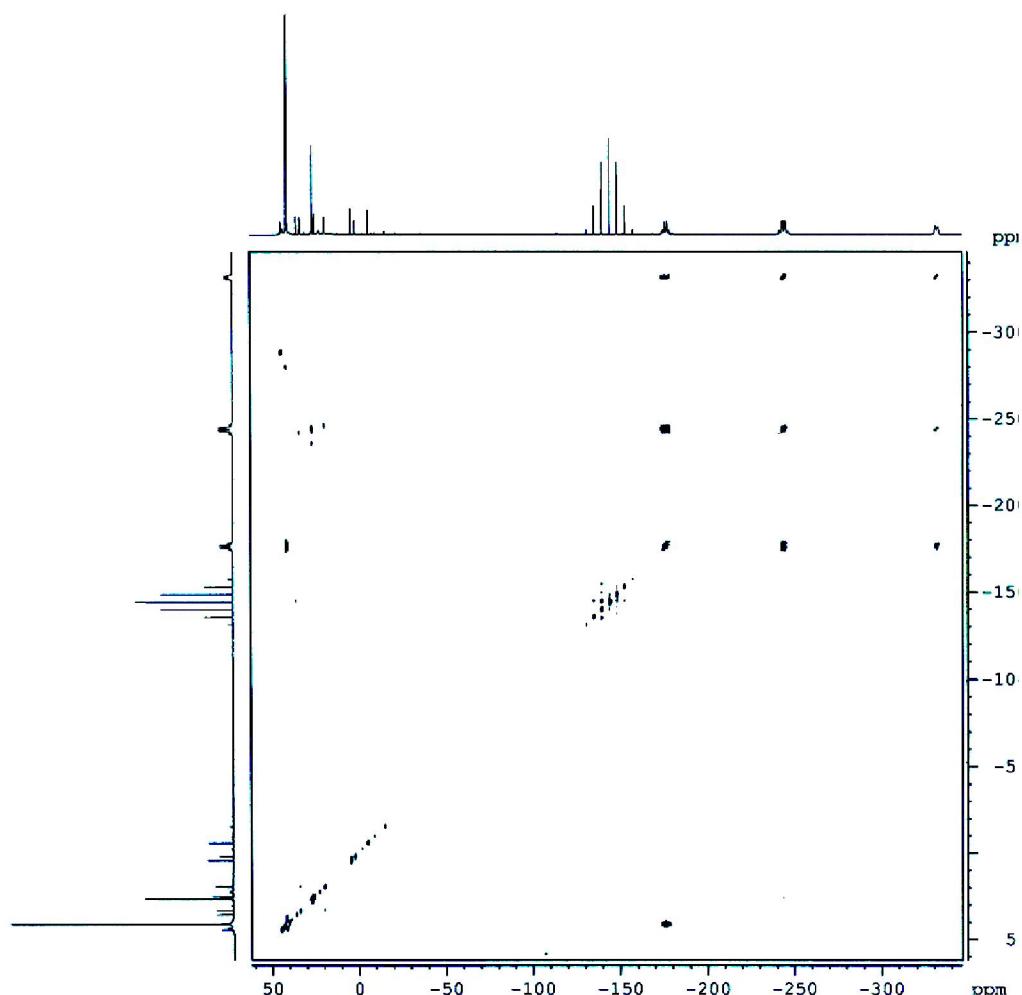


Рис. 2. Полный ЯМР  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$  COSY спектр комплекса **1a** в ацетоне- $\text{d}_6$

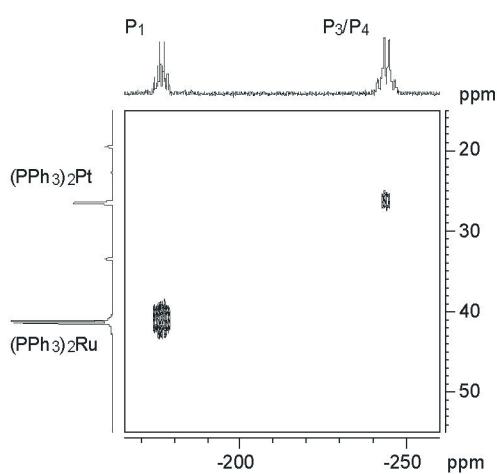
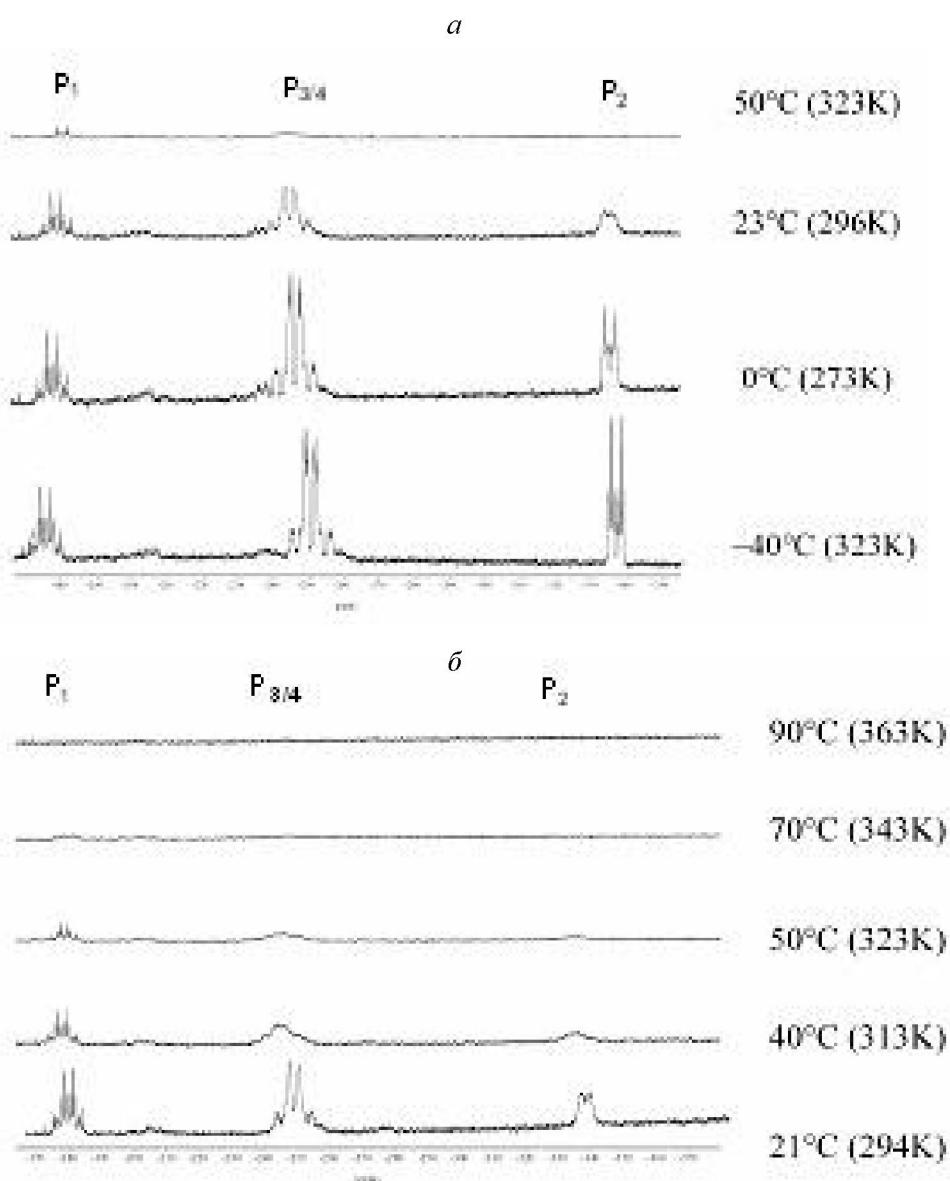


Рис. 3. Фрагмент ЯМР  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$  COSY спектра комплекса **1a** в ацетоне- $\text{d}_6$

Наблюдаемые кросс-пики свидетельствуют о взаимодействии между Р-атомами фрагментов  $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2$  и  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  с фосфорными атомами  $\text{P}_1$ ,  $\text{P}_3$ ,  $\text{P}_4$  лиганда  $\mu,\eta^1:\eta^2\text{-P}_4$  в биметаллическом комплексе **1a** и об их принадлежности к одной спиновой системе.

Представляет интерес рассмотреть одномерные фосфорные спектры комплексов **1-3** при разных температурах, поскольку в них проявляются эффекты внутримолекулярного обмена (рис. 4, а, б).

Фосфорные спектры комплекса **2a** в  $(\text{CD}_3)_2\text{CO-d}_6$  в интервале температур  $-40\text{--}23^\circ\text{C}$  содержат пять сигналов, отвечающих Р-атомам фрагментов  $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  и лиганда  $\mu,\eta^1:\eta^2\text{-P}_4$ . В данном температурном интервале наблюдается незначительный сдвиг сигналов фосфорных атомов лиганда  $\mu,\eta^1:\eta^2\text{-P}_4$  в область слабого поля: для  $\text{P}_1 \Delta = \delta_{293\text{K}} - \delta_{233\text{K}} = 3,7$ , для  $\text{P}_3/\text{P}_4 \Delta = 2,3$  и для



**Рис. 4.** Сильнопольная часть низкотемпературного в ацетоне- $d_6$  (а) и высокотемпературного в диметилсульфоксиде- $d_6$  (б) ЯМР  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ спектров комплекса **2a**

$P_2\Delta = 1,5$  соответственно (рис. 4, а). Причем, если формы сигналов Р-атомов фрагментов  $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  и  $P_1$  в интервале  $-40\text{--}23^\circ\text{C}$  оставались неизменными, то отчетливые при  $-40^\circ\text{C}$  сигналы атомов  $P_3$  и  $P_4$ , магнитно-эквивалентных между собой, и  $P_2$  с повышением температуры уширялись и при  $23^\circ\text{C}$  выглядели в виде двух широких мультиплетов при  $-245,0$  и  $-335,6$  м. д. соответственно. Уширение сигналов, отвечающих атомам  $P_2$  и  $P_3/P_4$ , наблюдается также в температурном интервале  $21\text{--}40^\circ\text{C}$  в  $\text{DMSO}-d_6$  (рис. 4, б). Эти изменения в фосфорных спектрах можно объяснить динамичностью спиновой системы комплекса **2a** и внутримолекулярными перегруппировками, происходящими в лиганде  $\mu,\eta^1:\eta^2\text{-P}_4$ . При дальнейшем повышении температуры до  $90^\circ\text{C}$  в  $\text{DMSO}-d_6$  ожидалось слияние химических резонансов атомов  $P_2$ ,  $P_3$  и  $P_4$  в один широкий сигнал, которое свидетельствовало бы о магнитной эквивалентности этих атомов. Однако уже при  $50^\circ\text{C}$  наблюдается полное исчезновение химических сдвигов атомов  $P_2$ ,  $P_3$  и  $P_4$ , что объясняется термической нестабильностью комплекса (рис. 4, б).

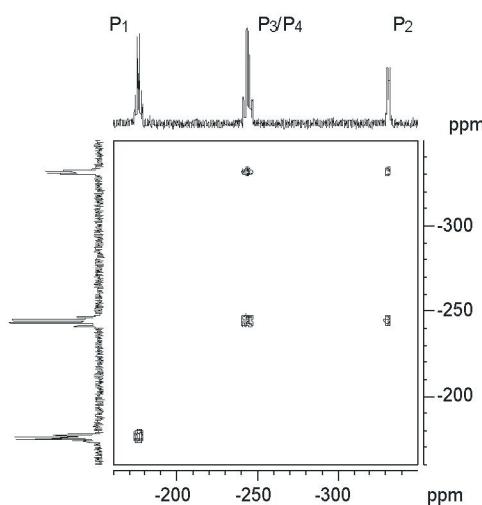


Рис. 5. Сильнопольная часть спектра ЯМР  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$  NOESY комплекса 1а в ацетоне- $\text{d}_6$

Данные одномерной и двумерной спектроскопии на ядре  $^{31}\text{P}$  (рис. 1–5) позволили установить миграцию фрагмента  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  между фосфорными атомами  $\text{P}_2$ ,  $\text{P}_3$  и  $\text{P}_4$  лиганда  $\mu,\eta^1:\eta^2\text{-P}_4$  комплексов 1–3, характеризующуюся образованием трех изомеров **a**, **б** и **в**, каждый из которых формируется за счет внедрения фрагмента  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  по связям  $\text{P}_2\text{-P}_3$ ,  $\text{P}_3\text{-P}_4$  и  $\text{P}_2\text{-P}_4$  лиганда  $\eta^1\text{-P}_4$  соответственно (рис. 6).

Гипотетический изомер **г** является результатом быстрых обменных переходов между изомерами **а**  $\Leftrightarrow$  **б**, **б**  $\Leftrightarrow$  **в** и **а**  $\Leftrightarrow$  **в** и отражает магнитную эквивалентность атомов  $\text{P}_2$ ,  $\text{P}_3$  и  $\text{P}_4$ . При температурах 21–50°C миграция ускоряется, что сказывается на ширине химических сигналов атомов и вносит вклад в усреднение резонансных сигналов на фосфорных спектрах. При –40°C обменные переходы **а**  $\Leftrightarrow$  **б**, **б**  $\Leftrightarrow$  **в** и **а**  $\Leftrightarrow$  **в** замедляются и мультиплеты, отвечающие атомам  $\text{P}_2$  и  $\text{P}_3/\text{P}_4$  становятся более отчетливыми (рис. 4, а). Подобные внутримолекулярные перегруппировки, изученные методом ЯМР спектроскопии, описаны в монографиях [11, 12].

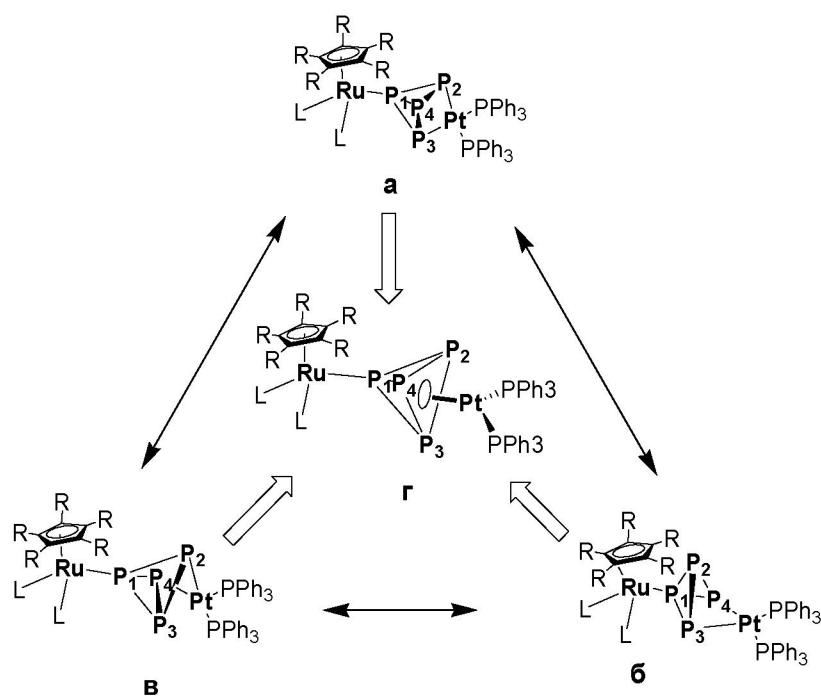


Рис. 6. Миграция фрагмента  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  между фосфорными атомами  $\text{P}_2$ ,  $\text{P}_3$  и  $\text{P}_4$  лиганда  $\mu,\eta^1:\eta^2\text{-P}_4$  комплексов 1–3

Для изучения обменных процессов и доказательства пространственной структуры комплексов 1–3 быстро и с хорошим разрешением, что характерно для двумерного метода, был дополнительно проведен эксперимент NOESY. На рис. 5 представлена сильнопольная часть спектра ЯМР  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$  NOESY, позволяющая отследить миграцию карбеноподобного фрагмента  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  во флюктуирующем металлорганическом соединении 1а.

Корреляционный спектр NOESY содержит интенсивные кросс-пики между атомами  $\text{P}_2$  и  $\text{P}_3/\text{P}_4$  (рис. 5). Как известно, кросс-пики на двумерных спектрах NOESY наблюдаются только между обменивающимися положениями [11]. Из этого можно заключить, что в комплексе 1а фрагмент  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  мигрирует между атомами  $\text{P}_2$ ,  $\text{P}_3$  и  $\text{P}_4$  лиганда  $\mu,\eta^1:\eta^2\text{-P}_4$ .

Таким образом, взаимодействие комплексов  $[Ru(\eta^5-C_5R_5)(L)_2(\eta^1-P_4)]Y$  с комплексом платины(0)  $[Pt(\eta^2-C_2H_4)(PPh_3)_2]$  в мягких условиях в ацетоне приводит к образованию новых биметаллических Ru-Pt комплексных соединений формулы  $[Ru(\eta^5-C_5R_5)(L)_2(\mu,\eta^2-P_4\{Pt(PPh_3)_2\})]Y$ , в которых генерированный карбеноподобный фрагмент  $Pt(PPh_3)_2$  присоединяется по Р-Р связи  $\eta^1$ -координированного тетрафосфора. Синтез и всестороннее спектроскопическое изучение новых металлорганических комплексов показали, что в данных соединениях имеют место обменные процессы, связанные с миграцией карбеноподобного фрагмента  $Pt(PPh_3)_2$  между Р-атомами лиганда  $\mu,\eta^1:\eta^2-P_4$ . Полученные результаты вносят существенный вклад в малоизученную химию координированной за вершину молекулы белого фосфора и играют огромную роль в глубоком понимании механистических аспектов селективного разрыва Р-Р связи в  $\eta^1-P_4$  молекуле.

*Работа выполнена при финансовой поддержке химического концерна Thermphos (Нидерланды). Автор выражает глубокую благодарность д-ру М. Перузини (ICCOM CNR, г. Флоренция, Италия) и проф. П. Стоппиона из Университета г. Флоренции за плодотворное обсуждение результатов.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. de los Rios I., Hamon J. R., Hamon P., Lapinte C., Toupet L., Romerosa A., Peruzzini M. Synthesis of exceptionally stable iron and ruthenium  $\eta^1$ -tetrahedro-tetraphosphorus complexes: evidence for a strong temperature dependence of M- $P_4$   $\pi$  back donation // Angew. Chem. 2001. V. 113, N 20. P. 4028-4030.
2. Di Vaira M., Stoppioni P. Formation of the novel  $P_6$  chain ligand from two  $P_3$  rings bound to metal ligand systems // Polyhedron. 1994. V. 13, N 22. P. 3045-3051.
3. Di Vaira M., Frediani P., Seniori Costantini S., Peruzzini M., Stoppioni P. Easy hydrolysis of white phosphorus coordinated to ruthenium // Dalton Trans. 2005. N 13. P. 2234-2236.
4. Peruzzini M., Akbayeva D. N., Manas Carpio S., de los Rios I., Lapinte C., Romerosa A. New insights into the reactivity of  $\eta^1$ -coordinated tetrahedro-tetraphosphorus  $P_4$  ligand // Proceedings of the V<sup>th</sup> Congresso del Gruppo Interdivisionale di Chimica Organometallica of the Societa Chimica Italiana, Venezia, Italy, 2002. P18. P. 100-102.
5. Akbayeva D. N., de los Rios I., Lapinte C., Manas S., Peruzzini M., Romerosa A. White phosphorus coordination and functionalization // Proceedings of the international conference “New Approaches in Organometallic and Coordination Chemistry. Look from 21<sup>th</sup> Century”, Nizhny Novgorod, Russia, 2002. C. 133.
6. Manas S., Romerosa A., Richter C., Akbayeva D. N., de los Rios I., Peruzzini M. Reactividad del ligando  $\eta^1-P_4$  frente a complejos metalicos // Proceedings of the XX Reunion del Grupo Especializado de Quimica Organometalica de la Sociedad Espanola, San Sebastian, Spain, 2002. PD14.
7. Peruzzini M., Akbayeva D. N., Goh L. Y., Lu X. L. Synthesis and reactivity of new  $\eta^1$ -coordinated tetrahedro-tetraphosphorous  $P_4$  ligand // Proceedings of the kick-off meeting “Ecoefficient synthesis of heterocycles via water soluble metal unsaturated carbenes” on NATO Science Programme, Collaborative linkage grant PST.CLG.978521 Florence, Italy, 2002. C3.
8. Perrin D. D., Armarego W. L. F. Purification of Laboratory Chemicals, Pergamon, New York, 3rd edn., 1988. 391 pp.
9. Head R. A. Ethene complexes of bis(trialkylphosphine)platinum(0) // Inorg. Synth. 1990. V. 28. P. 132-135.
10. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. М.: Мир, 1992. 403 с.
11. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. М.: Мир, 1984. 478 с.
12. Драго Р. Физические методы в химии. М.: Мир, 1981. Т 1. 424 с.

#### Резюме

Рутенийдің  $h^1$ -тетрафосфорлы кешендерінің реакциясы арқылы  $[Ru(h^5-C_5R_5)(L)_2(h^1-P_4)]Y$  формулалары платина (0)  $[Pt(h^2-C_2H_4)(PPh_3)_2]$  кешенімен бірге ацетонда жаңа биметалды Ru-Pt кешенді қосылыс формулалары  $[Ru(h^5-C_5R_5)(L)_2(m,h^1:h^2-P_4\{Pt(PPh_3)_2\})]Y$  [R = H, Me; L =  $PPh_3$ , 1/2dppf ( $Ph_2P(h^5-C_5H_4)Fe(h^5-C_5H_4)PPh_2$ ), 1/2dppe ( $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ ); Y =  $PF_6^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $BPh_4^-$ ] алғаш рет синтезделген баяндалған. ЯМР  $^{31}P$  (1М), корреляциялық ЯМР  $^{31}P$ - $^{31}P$  COSY, NOESY (2М),  $^1H$ -спектроскопия, элементтік анализ әдістері арқылы жаңа биметалды Ru-Pt кешенді қосылыстардың құрылымы мен құрамдары анықталған. Генерацияланған карбен тәрізді фрагменттің  $Pt(PPh_3)_2$  үйлестіруші тетрафосфордың Р-Р байланысы  $h^1$ -бойынша қосылатыны және лиганда түзетін  $m,h^1:h^2-P_4$  фосфор атомдарының арасында қошіп жүретін нақтыланған.